

氧化铟锡薄膜的二阶非线性光学特性研究

王文军^{1), 2)} 徐建华¹⁾ 刘 秀¹⁾ 姜永强¹⁾ 王恭明¹⁾ 陆兴泽¹⁾

1), 复旦大学物理系, 上海 200433
2), 聊城师范学院物理系, 聊城 252059

摘 要 利用二次谐波产生技术研究了氧化铟锡薄膜的非线性光学特性。氧化铟锡薄膜中多晶晶粒的优先取向, 使其产生了非常强的二次谐波信号, 并且在一定的薄膜厚度以上, 随薄膜厚度的增加二次谐波信号显著增强。由于多晶晶粒的优先取向使得薄膜基板平面内存在着非常明显的非线性光学各向异性。

关键词 氧化铟锡, 二次谐波产生, 各向异性。

1 引 言

氧化铟锡是一种退化的 n-型半导体, 在可见光范围内具有很高的透明度, 并且具有较低的电阻率。因此, 在光学和光电子学方面具有广泛的应用, 例如, 液晶显示、光电器件、热反射镜、透明电极, 作为窗口的抗反膜^[1-5]等。近几年, 人们把绝大部分的注意力集中于研究各种淀积方法在不同条件下对沉积在玻璃或其它材料基板上的氧化铟锡薄膜的电学和线性光学方面性质的影响, 象射频溅射、电子束溅射、化学气相淀积、喷射高温分解淀积^[6-8]等。

本文报道氧化铟锡薄膜的二阶非线性光学特性的研究。我们发现在一定的薄膜厚度以上, 氧化铟锡薄膜具有很高的二阶非线性极化率。研究了二次谐波强度随基频光的入射角、薄膜的方块电阻、入射基频光的偏振方向的变化关系。氧化铟锡薄膜的这些二阶非线性光学特性在非线性光电器件方面(如倍频器件、光波导等)将具有广泛的应用前景。

2 实 验

实验中所用的样品是利用射频溅射的方法将氧化铟锡薄膜淀积在玻璃基板上。样品最初的厚度约为 200 nm, 折射率约为 1.97。利用 4 探针的方法测量其方块电阻, 并且利用盐酸腐蚀的方法改变其阻值的大小。X 射线衍射谱是在 RIGAKU D/max- τ B 型辐射源为 Cu K- α 1 衍射仪上测得的。

测量二次谐波产生的实验装置如图 1 所示。一台锁模 Nd:YAG 激光器产生脉冲宽度为 35 ps、重复率 10 Hz、脉冲能量 1.5 mJ、波长 1.064 μ m 的基频光, 通过透红外滤光片照射到样品的表面。从样品出射的光通过一块隔红玻璃及透 532 nm 的干涉滤光片, 二次谐波信号

用光电倍增管探测后通过 Boxcar 平均积分器输入到计算机进行处理。通过转动半波片可以改变照射到样品上的入射光的偏振角 β , β 为入射光的偏振方向与 p 偏振之间的夹角。样品放在一个可以绕其法线及平面轴线旋转的转盘上, 以改变样品的方位角 ϕ 和基频光入射角, 如图 2 所示。 ϕ 是氧化铟锡薄膜样品某一切面与 x 轴之间的夹角。 α 为入射基频光与基板平面法线之间的夹角。

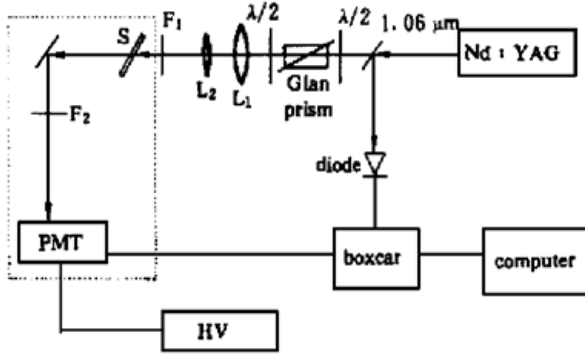


Fig. 1 SHG experimental setup of ITO films

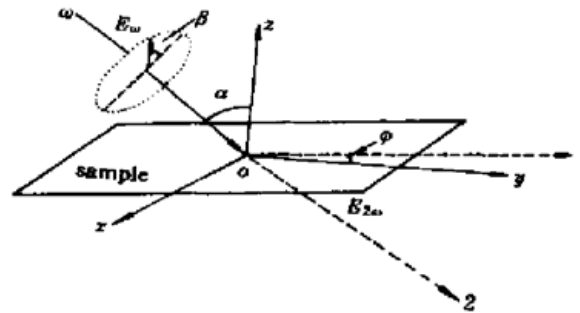


Fig. 2 Geometry of ITO films' SHG measurement

3 结果和讨论

样品的二次谐波信号强度随基频光入射角 α 的变化关系如图 3 所示。可以观察到很强的二次谐波信号, 其最大值约在入射角 $\alpha = 60^\circ$ 的地方, 约为 2 mm 厚、沿 z 轴切割的石英晶体参考片产生的二次谐波强度的 10^{-3} 。在下面的测量中, 固定入射角 $\alpha = 60^\circ$ 以得到大的信噪比。通过不同的盐酸腐蚀时间, 样品的方块电阻值从 $6.5 \Omega/\square$ 增加到 $65 \Omega/\square$, 得到了二次谐波强度随方块电阻的变化关系如图 4 所示。随着方块电阻的增大, 二次谐波强度单调减小。还可以注意到, 方块电阻在 $6.5 \sim 20 \Omega/\square$ 的变化范围内, 二次谐波强度减小得非常快, 而在 $20 \Omega/\square$ 以上, 二次谐波强度非常缓慢地减小, 最后到零。也就是说, 氧化铟锡薄膜厚度存在某个阈值, 在这个阈值以上, 二次谐波强度显著增大。

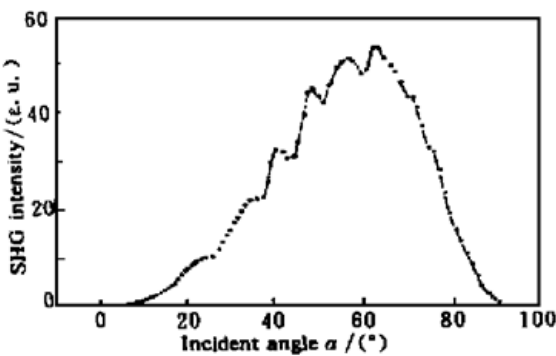


Fig. 3 Dependence of the SHG intensity of ITO films on the incident angle of fundamental beam

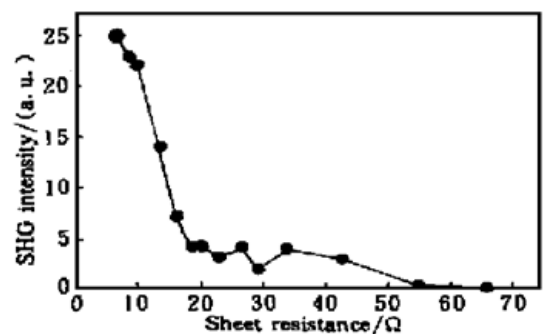


Fig. 4 Dependence of the SHG intensity of ITO films on the sheet resistance

为了解释氧化铟锡薄膜产生二次谐波的物理机制, 测量了样品的 X 射线的衍射谱, 如图 5 所示。可以看到, 有一个非常强的衍射峰在 $2\theta = 30.46^\circ$ 和另外 4 个小的衍射峰, 通过分析知道它们分别是由不同取向的晶面 [(211)、(222)、(400)、(440)、(622)] 衍射所致。这些衍射峰的相对强度分别为 23、100、20、16、10。图 5 与纯的氧化铟多晶的 X 射线衍射谱比较可以发现, 它们有相似的 X 射线衍射谱, 只是衍射峰的位置有很小的移动。这表明氧化铟锡薄

膜与纯氧化铟一样是一个多晶的具有立方的方铁猛矿结构, 衍射峰的微小变化是由于多晶晶粒中的铟原子部分由锡原子代替所致。图 5 中非常强的衍射峰表明样品的多晶晶粒在基板平面内沿(222)方向有优先取向, 从而使得二次谐波信号相干增强^[9]。

还应该注意所观测的二次谐波信号属于氧化铟锡薄膜的体效应, 而不是薄膜与玻璃基板之间的界面效应。因为二次谐波的强度随着薄膜厚度的减小(方块电阻的增加)而减弱, 最后到零。当厚度到达一定值以后, 二次谐波的强度增加得非常快, 这可能是由于在淀积薄膜的过程中, 随着厚度的逐渐增加, 由于晶格间的相互作用, 多晶晶粒沿(222)方向的优先取向越来越好, 导致二次谐波相干增强。

二次谐波强度随入射光偏振方向的变化关系如图 6 所示。可以看到在 $\phi = 0^\circ$ 时的二次谐波强度明显地大于 $\phi = 90^\circ$ 时的二次谐波强度, 这说明氧化铟锡薄膜在基板平面内的二阶非线性光学性质是各向异性的, 以及表明多晶晶粒在基板平面的排列是有序的^[10], 即氧化铟锡薄膜中多晶晶粒有一个优先取向。这与 X 射线衍射所得到的结果是一致的。

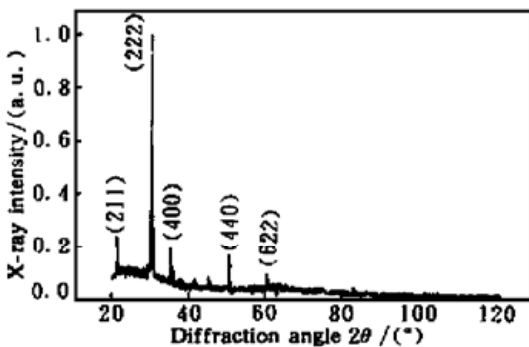


Fig. 5 X-ray diffraction pattern of the ITO films

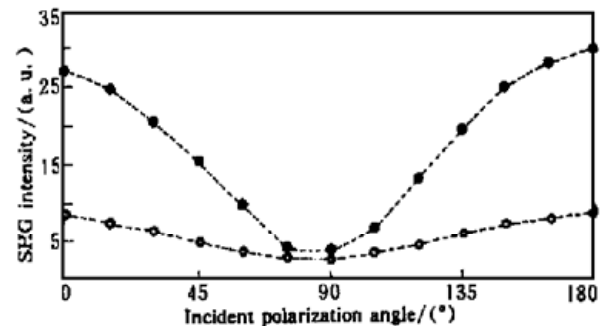


Fig. 6 Measured SHG intensity vs. polarization angle with a fixed azimuthal angle $\phi = 0^\circ$ (●), or $\phi = 90^\circ$ (○)

结 论 报道了氧化铟锡薄膜的二阶非线性光学特性。薄膜中多晶晶粒的优先取向而导致的体效应的二次谐波信号的产生, 并且随着厚度的增加取向性越来越好, 因此在某一确定厚度以上由于相干加强, 使得二次谐波信号的强度随着厚度的增加迅速增强, 而且由于多晶晶粒的优先取向, 导致氧化铟锡薄膜的二阶非线性光学性质在基板平面内是各向异性的。

参 考 文 献

- [1] Ishibashi S, Ota Y, Nakamura K. Low resistivity indium-tin oxide transparent conductive films. II. Effect of sputtering voltage on electrical property of films. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1990, **A8**(3): 1403 ~ 1406
- [2] Kojima M, Kato H, Imai A *et al.*. Electronic conduction of tin oxide thin films prepared by chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**(4): 1902~ 1905
- [3] Chaudhuri U, Ramkumar K, Satyam M. Electrical conduction in a tin-oxide-silicon interface prepared by spray phrolysis. *J. Appl. Phys.*, 1989, **66**(4): 1748~ 1752
- [4] Manificier J C. Thin metallic oxides as transparent conductors. *Thin Solid Films*, 1982, **90**(3): 297~ 308
- [5] Kumazawa S, Shibutani S, Nishio T *et al.*. 15.1% highly efficient thin film CdS/CdTe solar cell. *Sollar Energy Materials and Solar Cells*, 1997, **49**(1~ 4): 205~ 212

- [6] Meng L J, Dos Santos M P. Properties of indium tin oxide films prepared by rf reactive magnetron sputtering at different substrate temperature. *Thin Solid Films*, 1998, **322**(1/2) : 56~ 62
- [7] Kobayashi H, Ishida T, Nakamura K *et al.*. Properties of indium tin oxide films prepared by the electron beam evaporation method in relation to characteristics of indium tin oxide/silicon oxide/silicon junction solar cells. *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**(11) : 5288~ 5293
- [8] Maruyama T, Fukui K. Indium-tin oxide thin films prepared by chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(7) : 3848~ 3851
- [9] Xu Jianhua, Lu Xingze, Zhou Guangpeng *et al.*. Electric field induced molecular reorientation in stilbazolium salt Langmuir-Blodgett monolayers. *Thin Solid Films*, 1998, **312**(1/2) : 295~ 299
- [10] Meng Lijian, dos Santos M P. Properties of indium tin oxide (ITO) films prepared by r. f. reactive magnetron sputtering at different pressures. *Thin Solid Films*, 1997, **303**(1/2) : 151~ 155

Second Order Nonlinear Optical Properties of Indium Tin Oxide Thin Films

Wang Wenjun^{1),2)} Xu Jianhua¹⁾ Liu Xiu¹⁾ Jiang Yongqiang¹⁾
Wang Gongming¹⁾ Lu Xingze¹⁾

1), *Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433*
2), *Department of Physics, Liaocheng Teachers University, Liaocheng 252059*

(Received 11 March 1999; revised 19 July 1999)

Abstract Nonlinear optical properties of indium tin oxide (ITO) films have been investigated by using second harmonic generation (SHG) technique. Significant SHG signals and nonlinear optical in-plane anisotropy were observed due to orientation of the crystal cells in ITO films. The signals increased quickly with increasing the film thickness above certain threshold.

Key words indium tin oxide, second harmonic generation, anisotropy.