

文章编号: 0253-2239(2004)09-1245-4

## 氮化铝薄膜中的二次谐波产生

颜国君<sup>1</sup> 陈光德<sup>1</sup> 竹有章<sup>1</sup> 邱复生<sup>1</sup> 范朝阳<sup>2,3</sup>

1 西安交通大学理学院应用物理系, 西安 710049  
2 美国西北大学电子与计算机工程系, 伊利诺伊 60208  
3 美国堪萨斯州立大学物理系, 堪萨斯 66506

**摘要:** 利用 X 射线衍射技术对用直流反应磁控溅射技术沉积在蓝宝石基底(100)晶面上的氮化铝(AIN)薄膜进行了晶体结构分析,对 X 射线衍射图样的分析结果表明:用该法沉积在蓝宝石基底(100)晶面上的 AIN 薄膜为单晶膜;利用脉宽为 10 ns、重复频率 10 Hz、最大平均功率为 20 W、单脉冲的最大能量为 2 J 的 Nd:YAG 脉冲激光器对其进行了二次谐波产生的实验研究,对实验结果进行分析表明:沉积在蓝宝石基底(100)晶面上的 AIN 薄膜能在一个很宽的人射角度范围存在有效二次谐波的输出;且输出的二次谐波功率相对于 AIN 薄膜的表面法线成对称分布,这表明该 AIN 薄膜的表面法线方向即为 AIN 的光轴方向。

**关键词:** 非线性光学; AIN 薄膜; 二次谐波; 相位匹配; 相位失配角宽度

中图分类号: O437 文献标识码: A

## Second Harmonic Generation in AlN Film

Yan Guojun<sup>1</sup> Chen Guangde<sup>1</sup> Zhu Youzhang<sup>1</sup> Qiu Fusheng<sup>1</sup> Fan Zhaoyang<sup>2,3</sup>

1 Department of Applied Physic, Xian Jiaotong University, Xian 710049  
2 Department of Electrical and Computer Engineering, Northwestern University, Evanston, Illinois 60208, USA  
3 Department of Physics Kansas State University Nanhattan, Kansas 66506, USA

(Received 14 July 2003; revised 16 November 2003)

**Abstract:** The crystal structure of AlN film deposited on a (100) surface of a sapphire by a DC reactive magnetron sputtering is studied by a X-ray diffraction, the diagram of the X-ray diffraction shows that the film made by this way is a single crystal film; using a Nd:YAG laser with a repetition rate of 10 Hz, a pulse width of 10 ns, a maximum average power of 20 W and a maximum energy per pulse of 2 J as a pump. Its second harmonic generation is studied, some conclusions were analysed, and the results indicate that the AlN film deposited on a (100) surface of a sapphire can generate an effective second harmonic wave in a large range of incidence angle, and the generated power of the second harmonic wave is symmetric to the normal of the surface of the AlN film. This proves that the normal of the surface of the AlN film is the axis of the AlN.

**Key words:** nonlinear optics; AlN film; second-harmonic wave; phase matching; width of phase-dismatching angle

## 1 引 言

GaN 基金属由于其大的禁带宽度和禁带宽度的可调节性,以及其高的物理和化学稳定性,可以制

作到紫外光谱的光发射器和探测器,在全色显示、高密度的数字存储以及高功率和高温的电子器件的制作方面,也有着十分广阔的应用前景<sup>[1,2]</sup>。

当前由于在高速的电光器件、波导和倍频 AlGaAs 激光二极管的输出以产生蓝-绿激光方面存在的潜在应用,人们对寻求新的非线性光学材料有着

E-mail: yanguojun138@sina.com.cn

收稿日期:2003-07-14;收到修改稿日期:2003-11-26

极大的兴趣。现在大部分的研究集中在无机材料如:  $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$  和 KDP 波导上, 并且已报道了一些有意义的研究结果<sup>[3]</sup>, 但是制造以上这些波导需要使用昂贵的单晶, 因此这些非线性波导的商业应用的可能性仍然是不清楚的。从这一点看, III-V 族氮化物材料是非常有应用前景的, 因为这些高质量的氮化物膜能够通过使用汽相沉积 (Vapour deposition) 或分子束外延 (MBE) 技术制得。而且这些 III-V 族氮化物具有较大的非线性系数, 使其非常适合以上的应用。Leivine<sup>[4]</sup> 通过理论计算氮化铝 (AlN) 的  $\chi_{xxx}^{(2)}$  的值为  $17 \text{ pmV}^{-1}$ , 而 Gavrilenko<sup>[5]</sup> 等计算 AlN 的  $\chi_{xxx}^{(2)}$  的值为  $4.21 \text{ pmV}^{-1}$ , GaN 的  $\chi_{xxx}^{(2)}$  的值为  $10.42 \text{ pmV}^{-1}$ , 实验测得 AlN 的  $\chi_{xxx}^{(2)}$  的值在  $4 \sim 9 \text{ pmV}^{-1}$  之间<sup>[6]</sup>, GaN 的  $\chi_{xxx}^{(2)}$  的值为  $(29.7 \pm 0.7) \text{ pmV}^{-1}$  或为 33 倍的石英晶体的  $\chi_{xxx}^{(2)}$ <sup>[7,8]</sup>。

在这些 III-V 族氮化物中, AlN 晶体是六角密排结构, 具有六方铝锌矿晶体结构, 属于 6 mm 对称类型。单晶的二阶极化张量仅有 4 个独立的非零张量元:  $\chi_{xxx}^{(2)} = \chi_{yyy}^{(2)}$ ,  $\chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)}$ ,  $\chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}$  和  $\chi_{zzz}^{(2)}$ , 其中张量坐标的选取对应单晶的晶轴。当光的频率远离 AlN 的共振频率时, 应用克莱曼 (Kleinman) 提出的对称条件, 二阶极化张量的独立非零张量元可以进一步减少到两个:  $\chi_{xxx}^{(2)} = \chi_{yyy}^{(2)} = \chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)} = \chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}$  和  $\chi_{zzz}^{(2)}$ 。其室温下的直接带隙宽度为 6.2 eV, 这样 AlN 直到紫外波长范围都是透明的, 通过不同的技术, AlN 既可以制成大块的体单晶, 也可以制成薄膜沉积在不同的基底上。目前已有一些关于 AlN 薄膜非线性光学性能的报道, 包括电光效应的观察<sup>[9]</sup> 和二次谐波的产生<sup>[10~12]</sup>, 以及二阶极化张量元的计算<sup>[4,5]</sup>, 另外除了对材料的性能进行研究外, 还有几个课题组实现了 AlN 波导管中的倍频效应<sup>[6,13]</sup>。

本文用 X 射线衍射测量了通过直流反应磁控溅射技术沉积在蓝宝石 (100) 面基底上的 AlN 薄膜的结构。用波长为 1064 nm 的激光作为基频光, 测量了上述 AlN 薄膜中的二次谐波效应, 并对实验结果进行了一些分析和讨论。

## 2 实验及讨论

实验中用的氮化铝 (AlN) 薄膜是在高纯 Ar 和  $\text{N}_2$  气氛中通过直流反应磁控溅射技术沉积在蓝宝石 (100) 基底上的。使用两片 99.9999% 的纯 Al 作为射频磁溅射枪, 射频功率维持在 350~550 W,  $\text{N}_2$  的

流量通过调节反应室气体的平衡压力来控制, 反应室的平衡气压维持在  $1.33 \times 10^{-3} \sim 1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 。基底加热到 700 °C, 沉积速率为 3 nm/min, 制得薄膜厚度为 0.2  $\mu\text{m}$ 。

AlN 薄膜的 X 射线的衍射图如图 1 所示。X 射线衍射的靶材为  $\text{Cu}^{29}$ , 其 X 射线的波长为  $1.542 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。从图 1 中可以看出 AlN(100) 晶面衍射峰处的  $2\theta$  等于 35.98°。

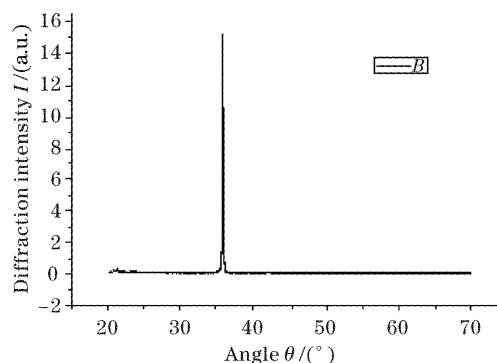


Fig. 1 X-ray diffraction

AlN 薄膜的倍频实验图如图 2 所示。图 2 中 Nd:YAG 激光器为法国产的 YG980, 其输出的激光波长为 1064 nm, 脉宽为 10 ns, 重复脉冲频率为 10 Hz, 入射光的偏振方向与入射光波矢和样品的光轴组成的平面垂直, 输出能量可在 0~2 J 之间调节。滤波片 1 的作用是滤去输入光中 532 nm, 对于非中心对称的物质, 强激光入射到上面, 都会产生非线性效应, 所以在基频光 (1064 nm) 入射到样品以前, 光路中产生的倍频光 (532 nm), 不是实验中样品产生的倍频, 所以称之为伪真信号光, 滤波片 3 的作用是滤去 1064 nm 的基频光, 样品支撑在样品台上, 通过转动样品台, 可以改变入射光与样品表面法线的夹角  $\theta$ , 倍频信号光由光电倍增管探测, 最后由示波器显示。

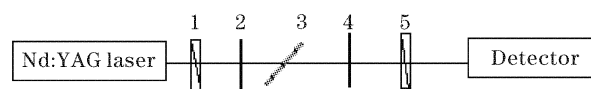


Fig. 2 Configuration of SHG. 1, 5: Polarizer, 2: filter, 1. 532 nm, 3: sample, 4: 1064 nm filter

由布拉格方程

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

把  $n=1$ ,  $2d=c=4.982 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,  $\lambda=1.542 \times 10^{-10} \text{ m}$  代入上式可得:  $\theta=18.03^\circ$ , 则  $2\theta=36.06^\circ$ 。以上表明理论计算的  $2\theta$  与 X 射线衍射的测量值非常吻合, 说明此工艺制得的 AlN 薄膜为高度  $c$  轴向定向排列

的单晶,表面的晶面指数为 100,表面的法线方向为 [100]晶向,由于 AlN 的 [100]晶向就是 AlN 晶体的光轴,故 AlN 薄膜的光轴垂直于样品的表面,与样品的表面法线方向基本重合。AlN 晶体属于负单轴晶体,这样在测量与光轴成对称分布的入射角与二次倍频输出功率的关系时,其关系曲线应该对称于光轴,即倍频输出功率与入射角的曲线关于 AlN 薄膜样品的表面法线成对称分布。否则,若样品的光轴与表面法线不重合,则只有一个特殊的入射面(入射的基频光线与表面法线所组成的一个平面)内,才有倍频输出功率与入射角的曲线关于 AlN 薄膜样品的表面法线成对称分布,也就是在与样品表面法线和光轴所组成的平面相垂直的入射面内,才有倍频输出功率与入射角的曲线关于 AlN 薄膜样品的表面法线成对称分布,而在其他入射平面内,倍频输出功率与入射角的曲线相对于 AlN 薄膜样品的表面法线都成非对称分布。图 3 是倍频输出功率与入射角的关系实验曲线,从图中可以看出: AlN 薄膜的倍频输出功率与入射角的关系曲线相对于样品的表面法线是成对称分布的。

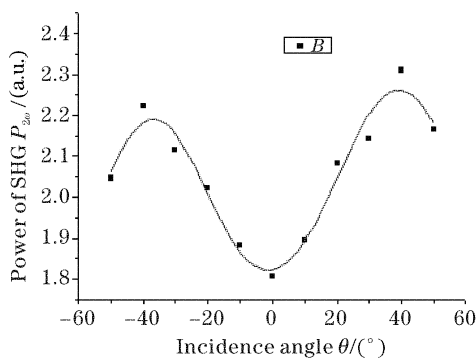


Fig. 3 The power of SHG at different incidence angle in AlN

图 4 是把样品相对于其表面法线旋转任意一角度后得到的 AlN 薄膜的倍频输出功率与入射角的关系曲线,从中可以看出: AlN 薄膜的倍频输出功率与入射角的关系曲线相对于样品的表面法线是成对称分布的。

在忽略空气与 AlN 薄膜之间的界面反射的条件下,AlN 薄膜的二次倍频输出的光功率为<sup>[14]</sup>

$$P_{2\omega} = \frac{128\pi^3}{cA} \frac{t_{af}^4 t_{sf}^2 t_{sa}^2}{n_{2\omega}^2 - \sin^2 \theta} P_{\omega}^2 \left( \frac{2\pi L}{\lambda} \right)^2 d_{\text{eff}}^2 \frac{\sin^2 \psi}{\psi^2},$$

式中  $c$  是光速,  $A$  为基频光的光束横截面积;  $t_{af}$ ,  $t_{sf}$ ,  $t_{sa}$  分别为空气与 AlN 薄膜,基底与 AlN 薄膜,基底与空气界面的标准菲涅耳透射系数;  $L$  为薄膜的厚度;  $\lambda$  是基频光的波长;  $n_{2\omega}$  为 AlN 晶体对倍频光的

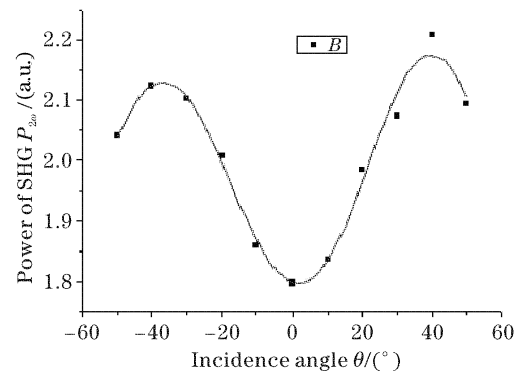


Fig. 4 The power of SHG at different incidence angle in AlN

折射率;  $P_{\omega}$  为基频光的输入功率;  $\theta$  为入射角;  $d_{\text{eff}}$  为有效倍频系数; 而

$$\psi = \frac{2\pi L}{\lambda} (\sqrt{n_{\omega}^2 - \sin^2 \theta} - \sqrt{n_{2\omega}^2 - \sin^2 \theta}),$$

$n_{\omega}$  为 AlN 晶体对基频光的折射率,从  $\psi$  的计算式可以看出: 当  $n_{\omega} = n_{2\omega}$  时,即满足相位匹配条件时,  $\psi = 0$ , 而  $\sin^2 \psi / \psi^2 = 1$ , 此时输出的  $P_{2\omega}$  可达极大值,从图 3 和图 4 中均可以看到明显的  $P_{2\omega}$  峰。

按实验设计, AlN 薄膜倍频时的相位匹配角可由以下公式进行计算<sup>[15]</sup>:

$$\sin^2 \theta_m = \frac{n_o^{-2}(\omega) - n_o^{-2}(2\omega)}{n_e^{-2}(2\omega) - n_o^{-2}(2\omega)}, \quad (1)$$

式中  $\theta_m$  就是相位匹配角,  $n(\omega)$  对应基频光 1064 nm 时 AlN 晶体的折射率,  $n(2\omega)$  对应于倍频光 532 nm 时的 AlN 晶体的折射率,角标  $o$  表示寻常光,  $e$  表示非常光。对应的  $n_e(2\omega)$ ,  $n_e(\omega)$ ,  $n_o(\omega)$ ,  $n_o(2\omega)$  分别为<sup>[16]</sup>

$$\begin{aligned} n_o(\omega) &= 2.215, & n_e(\omega) &= 2.065, \\ n_o(2\omega) &= 2.160, & n_e(2\omega) &= 2.080, \end{aligned}$$

把以上的值分别代入(1)式计算得

$$\sin^2 \theta_m = 0.4236,$$

由此解得  $\theta_m$  的值为

$$\theta_m = 40.6^\circ,$$

由相位失配宽度的计算公式<sup>[14]</sup>

$$\Delta\theta = \frac{\lambda}{2L[n_o(\omega) - n_e(\omega)] \cdot \sin(2\theta_m)},$$

把以上相关的数据代入上式得

$$\Delta\theta = 45^\circ.$$

从  $\Delta\theta$  的计算结果得到: 采用 AlN 薄膜倍频,可以在一个很大的角度范围得到较强的倍频输出光(在允许失配的最大处倍频转换效率降至完全匹配时的 40%,但仍认为倍频有效<sup>[14]</sup>),这一点也可以从图 3 和图 4 明显看出。这一性质与大块的体晶体的

倍频输出有很大的不同。

**结论** 本文通过实验观察到了溅射沉积在蓝宝石(100)晶面上的 AlN 薄膜中产生的二次谐波非线性光学效应,并对实验结果进行了一些分析和讨论。结果表明:沉积在蓝宝石(100)晶面上的 AlN 薄膜能在一个很宽的入射角度范围内产生有效的二次谐波输出。

### 参 考 文 献

- 1 Chen Guangde, Smith M, Lin Jingyu *et al.*. Time-resolved photoluminescence spectroscopy of GaN excitonic transitions. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1997, **17** (6): 723~726 (in Chinese)
- 2 Lai Tianshu, Wang Jiahui, Zhang Lili *et al.*. Mechanisms of blue and red luminescence of GaN film. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2003, **23** (12): 1493~1496 (in Chinese)
- 3 Bierlein J D, Laubacher D B, Brown J B *et al.*. Dependence of thermal stability of the titanium silicide/silicon structure on impurities. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**(18): 1725~1727
- 4 Levine B F. A new contribution to the nonlinear optical susceptibility arising from unequal atomic radii. *Phys. Rev. Lett.*, 1970, **25**(7~17): 440~443
- 5 Gavrilenko V I, Wu R Q. Linear and nonlinear optical properties of group-III nitrides. *Phys. Rev. (B)*, 1999, **61**(4~15): 2632~2642
- 6 Blanc D, Bouchoux A M, Plumereau C *et al.*. Phase-matched frequency doubling in an aluminum nitride waveguide with a tunable laser source. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(6): 659~661
- 7 Kravetsky I V, Tiginyanu I M. Nonlinear optical response of GaN layers on sapphire: The impact of fundamental beam interference. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76** (7): 810~812
- 8 Takashi Fujita, Tatsuo Hasegawa. Determination of second-order nonlinear optical susceptibility of GaN films on sapphire. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39** (5A): 2610~2613
- 9 Gaupner P, Pommier J C, Cachard A *et al.*. Electro-optical effect in aluminum nitride waveguides. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(9): 4136~4139
- 10 Fujii Y, Yoshida S, Misawa S *et al.*. Nonlinear optical susceptibilities of AlN film. *Appl. Phys. Lett.*, 1977, **31**(12): 815~816
- 11 Lin W P, Lundquist P M, Wong G K *et al.*. Second order optical nonlinearities of radio frequency sputter-deposited AlN thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63** (21): 2875~2877
- 12 Lundquist P M, Lin W P, Xu Z Y *et al.*. Ultraviolet second harmonic generation in radio-frequency sputter-deposited aluminum nitride thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(9): 1085~1087
- 13 Hahn D N, Kiehne G T, Ketterson J B. Phase-matched optical second-harmonic generation in GaN and AlN slab waveguides. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(5): 2497~2501
- 14 Herman W N, Hayden L M. Maker fringe revisited: second-harmonic generation from birefringent or absorbing materials. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1995, **12** (3): 416~427
- 15 Qian Shixiong, Wang Guangming. *Nonlinear Optics-Principle and Development* (非线性光学原理和发展). Shanghai: Fudan University Press, 2000. 65~66 (in Chinese)
- 16 Demiryont H, Thompson L R, Collins GJ. Optical properties of aluminum oxynitrides deposited by laser-assisted CVD. *Appl. Opt.*, 1986, **25**: 1311~1318