

多孔硅/DR1 复合膜三阶非线性光学性质的研究*

贾振红¹ 涂楚轍¹ 周 骏²

(1 新疆大学信息科学与工程学院, 乌鲁木齐 830046)

(2 山东科技大学工程物理研究所, 山东泰安 271019)

摘 要 采用物理吸附方法制备出多孔硅和偶氮化合物染料分散红(DR1)的复合薄膜. 用单光束扫描法研究了多孔硅/DR1 复合膜的三阶非线性光学性质, 测量了在 1064 nm 处多孔硅/DR1 复合膜的双光子吸收系数和非线性折射率. 实验结果表明, 同多孔硅相比, 多孔硅/DR1 复合膜三阶非线性光学效应明显得到了增强.

关键词 多孔硅; 分散红 1; 单光束扫描法; 三阶非线性光学

中图分类号 TN304.12; O433 **文献标识码** A

0 引言

近年来人们对多孔硅光学性质以及在光子学领域的应用进行了大量的研究^[1,2], 这其中包含了对多孔硅非线性光学性质的研究^[3~7]. 多孔硅的非线性光学性质主要产生于量子限制和表面态效应. 激子的局域化和激子-激子间的相互作用使多孔硅的三阶非线性光学极化率 $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ 得到双共振增强^[3]. 在短脉冲激光激发下, 多孔硅内还可产生极快的复合和弛豫过程. 多孔硅的非线性光学性质预示着可根据硅的纳米结构制造出快响应的全光开关器件. 但同其它非线性光学材料相比, 如量子限制结构的 III-V 族和 II-VI 族混合半导体材料 GaAs, GaP 等和有机聚合物材料, 多孔硅的光学非线性仍显得较弱, 光开关强度要比典型的半导体光开关的强度相对较大, 因此在硅基全光开关器件的应用方面, 多孔硅还缺乏一定的竞争力. 为了提高多孔硅的光学非线性, 本文提出在多孔硅空隙中嵌入其它强非线性光学材料形成复合膜以增强光学非线性. 偶氮化合物染料分散红 1(DR1)是一种共轭有机非线性光学材料, 具有较大的二阶和三阶非线性光学性质^[8], 常与聚合物聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 混合后可用于制备各类光学薄膜或形成平面薄膜光波导器件^[9]. 文献[10]报道了将 DR1 嵌入多孔硅中, 用 Raman 光谱分析了 DR1 在多孔硅的分布, 并测量了复合膜的平均折射率. 本文首次用单光束扫描法研究了多孔硅/DR1 复合膜的三阶非线性光学性质, 测量了在 1064 nm 处多孔硅薄膜的双光子吸收系数和非线性折射率.

1 实验

1.1 多孔硅的制备

实验采用电阻率为 $0.8 \Omega \cdot \text{cm} \sim 1.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 n 型 $\langle 111 \rangle$ 面单晶硅片来制备多孔硅. 将硅片置于一个盛有氢氟酸、酒精与蒸馏水混合溶液(体积比为 1:2:1)的腐蚀槽中进行电化学腐蚀. 整个装置放在一个恒温水浴锅中使电解液的温度能保持在 20°C . 在腐蚀装置的上方安装一只石英灯照射硅表面, 可加快硅的腐蚀速度. 腐蚀区面积约为 3 cm^2 . 为了能得到较厚的高孔隙率的多孔硅层, 采用脉冲电流作为腐蚀电流. 用信号发生器产生方波信号来驱动大功率 3DD 型三极管工作于饱和截止状态, 通过调节信号发生器的频率占空比来控制腐蚀电流. 腐蚀电流密度为 30 mA/cm^2 . 腐蚀时间 15 min. 最后通过施加短脉冲大电流 ($\sim 200 \text{ mA/cm}^2$), 使多孔硅上面一层薄膜从硅基底上剥落下来. 将多孔硅膜用取离子水清洗后在 80°C 的环境下进行烘干. 由扫描电镜可测出多孔硅膜层厚约为 $23 \mu\text{m}$. 用称重法得出多孔硅的孔隙率为 77%.

1.2 多孔硅/DR1 复合薄膜的制备

把有机染料 DR1 溶解于甲苯中. 将溶液进行过滤以去除其中的杂质和大分子颗粒. 为避免多孔硅在空气中的氧化, 将制备好的多孔硅片快速称重后, 立即制备多孔硅/DR1 复合膜样品.

采用物理吸附方法制备多孔硅/DR1 复合薄膜. 常用的物理方法有直接浸泡法、旋转涂布法和超声波搅拌法. 为了不损坏样品, 便于单光束扫描法的测量, 本研究采用直接浸泡法. 将多孔硅膜置入 DR1 甲苯溶液中浸泡 72 h. 样品制备好后, 用甲苯清洗去样品表面的 DR1, 并在烘箱中加热挥发掉孔内的甲苯. 最后将多孔硅/DR1 复合薄膜夹入两片石英玻璃中.

*国家自然科学基金、中国科学院“西部之光”项目和新疆高校教师奖励计划项目资助

Tel: 0991-8919885 Email: jzhh@xju.edu.cn

收稿日期: 2004-07-29

1.3 单光束扫描法的测量

单光束扫描法的实验装置如图1. 实验采用 Nd:YAG 激光, 输出波长为 1064 nm, 脉冲宽度 τ 为 7 ns, 重复频率从 1 Hz. 入射到样品上的脉冲能量 E 为 0.12 mJ. 可变的光学衰减器由半波片 (HP) 和格兰偏振棱镜 (P) 构成, 在不改变光脉冲空间和时间分布的条件下可衰减激光束强度. 焦距为 175 mm 的透镜 (L_1) 将光束聚焦, 腰束半径 ω_0 为 36 μm . BS_1 和 BS_2 为分束棱镜. 设激光束光轴发射的方向为 z 坐标轴, 激光束腰处为 $z=0$. 将样品沿光轴从 $z<0$ 区域移动到 $z>0$ 区域, 同时记录光探测器 D_1 、 D_2 和 D_3 的测量值. D_1 为激光能量计探头. D_2 是 1 cm 直径的硅光电二极管, D_3 是高速光探测器. D_1 用于监测入射光脉冲的能量, 而 D_2 和 D_3 分别用于测量开孔和小孔情况下的 Z-scan 信号. 探测器 D_3 前面放置的光阑 A 用于小孔 Z-scan 的测量. 实验在室温下进行. 样品 1 为裸多孔硅膜, 样品 2 为多孔硅/DR1 复合薄膜. 两样品的厚度小于实验中所用激光束的瑞利长度, 因此满足薄样品近似条件.

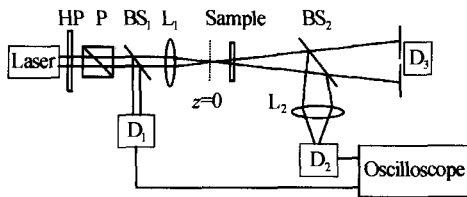


图 1 Z-scan 测量的实验装置
Fig. 1 Experimental apparatus for Z-scan measurement

2 实验结果和计算

在开孔情况下样品的归一化透过率 $T(z)$ 为^[11]

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (1)$$

和

$$q_0(z, t) = \beta I_0(t) L_{\text{eff}} / [1 + (z/z_0)^2] \quad (2)$$

式中 z 为样品扫描位置坐标, 在激光束腰处 $z=0$; $I_0(t)$ 是在焦点处光轴上瞬时光强; β 为双光子吸收系数; $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ 是样品的有效厚度, α 为样品的损耗系数.

图 2 和图 3 分别给出了样品 1 和样品 2 在开孔情况下 Z-scan 测量的实验结果, 图中实线为实验数据的理论拟合曲线. 可以看出样品 1 没有非线性吸收, 而样品 2 则存在非线性吸收. 可由 $I_0 = 2E/\pi\omega_0^2\tau$ 可近似求得在束腰处光轴上的峰值光强 $I_0 = 0.42 \text{ GW/cm}^2$. 由多孔硅和 DR1 的吸收光谱图可知, 在近红外区域多孔硅薄膜的线性吸收已非常小. 在此情况下入射光在多孔硅内能量的损耗主要来源于薄膜前后表面及体内复杂结构对光束的散射损

耗^[11], 样品的损耗系数可近似取为散射损耗系数. 实验测得值为 0.3 cm^{-1} . 在本实验薄样品条件下 L_{eff} 值近似约为 L . 由实验数据和以上两式拟合出样品 2 的双光子吸收系数为 $\beta = 0.64 \times 10^2 \text{ cm/GW}$.

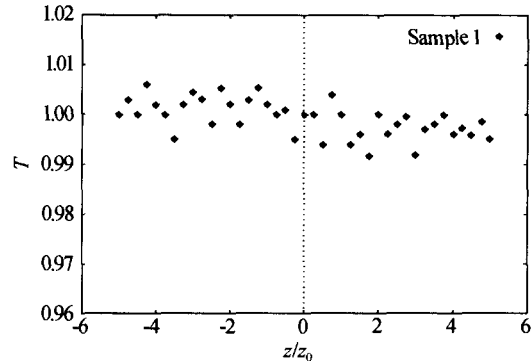


图 2 开孔情况下样品 1 的 Z-scan 归一化透过率实验结果
Fig. 2 Measured normalized Z-scan transmittance of sample 1 in open aperture

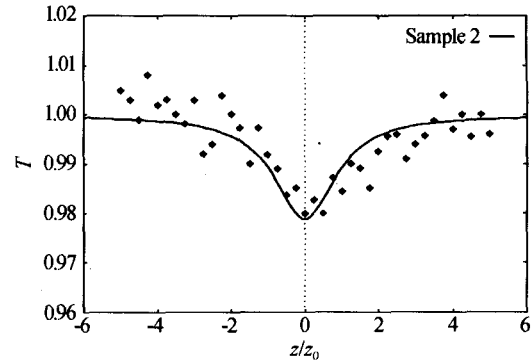


图 3 开孔情况下样品 2 的 Z-scan 归一化透过率实验结果和理论拟合曲线
Fig. 3 Measured normalized Z-scan transmittance of sample 2 in open aperture with theoretical fitting

高斯激光束通过样品后, 在样品出射面处 ($z=0$) 的场分布可表示成高斯光束的叠加^[11]

$$E_e(z, r, t) = E(z, r, t) e^{-\alpha z/2} \sum_{m=0}^{\infty} f_m \left[\frac{w_{m0}}{w_m(z)} \right]^{2m} \exp[-2mr^2/w^2(z)] \quad (3)$$

式中

$$f_m = \frac{(i\beta L_{\text{eff}})^m}{m!} \prod_{n=1}^m \left[\frac{k\gamma}{\beta} - n + 1/2 \right] \quad (4)$$

参数 γ 为非线性折射率; $w(z)$ 为坐标 z 处的激光束半径; $w_0(z)$ 和 $w_{m0}(z)$ 分别为与 $w(z)$ 有关的参量. 在光阑 A 处的电场 $E_a(r, z, t)$ 是 $z=0$ 处以上的各高斯光束传输到光阑处的叠加. D_3 测得的归一化 Z-scan 透过率为

$$T(z) = 2\pi A \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{r_a} I_a(z, r, t) r dr dt \quad (5)$$

式中 $I_a(z, r, t)$ 是光阑处的光强分布; r_a 是光阑孔径; A 是归一化因子 (在 $z \rightarrow \infty$ 时 $T(z) = 1$). 由前面开孔情况下求出的 β , 根据小孔情况下实验测出的 $T(z)$, 可由式 (5) 求出样品的非线性折射率 γ . 图

4和图5分别是小孔情况下样品1和样品2的归一化透过率实验结果和理论拟合曲线. 光阑A孔径 $r_a = 0.3 w_a$, w_a 为在光阑处的激光束半径. 测量样品1时所用激光峰值光强 I_0 为 1.3 GW/cm^2 . 对于样品2, 峰值光强 I_0 仍为 0.42 GW/cm^2 . 通过对实验数据进行理论拟合可得到样品1和样品2的非线性折射率 $2.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{GW}$ 和 $1.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{GW}$.

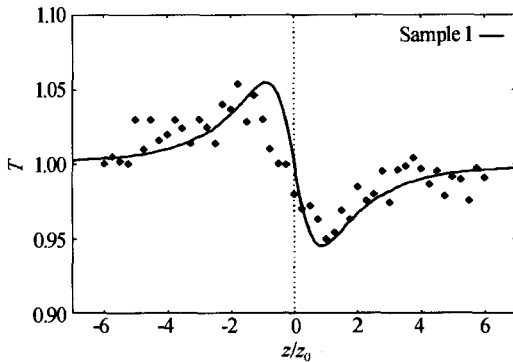


图4 小孔情况下样品1的Z-scan归一化透过率实验结果和理论拟合曲线

Fig. 4 Measured normalized Z-scan transmittance of sample 1 in a small aperture with theoretical fitting

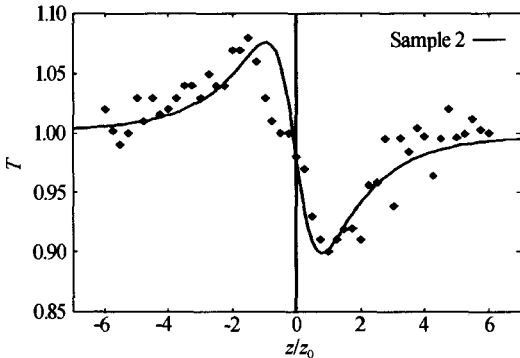


图5 小孔情况下样品2的Z-scan归一化透过率实验结果和理论拟合曲线

Fig. 5 Measured normalized Z-scan transmittance of sample 2 in a small aperture with theoretical fitting

3 讨论

在纳秒激光脉冲下, 样品产生非线性折射率的来源可能有两种, 即瞬态的电子克尔效应和热光效应. 首先分析样品1和样品2中的多孔硅. 图6为样品1的荧光光谱, 其发射峰能量为 2.12 eV . 由文献[12]的估算法, 有效带隙能量比发射峰能量高约 0.2 eV , 即为 2.3 eV . 而实验中 1064 nm 激光的光子能量为 1.17 eV , 小于带隙能量. 因此线性吸收以及与之相关的非线性光学都可忽略. 对于复合膜样品2中的DR1, 由其吸收光谱可知, 在 1064 nm 处的线性吸收极小^[8], 故热效应可以忽略. 同时由于脉冲激光的重复频率非常低, 也不会对样品产生热积累. 因此其瞬态的非线性光学主要是来源于电子效应^[13]. 综上所述复合膜中热效应很小, 非线性

折射率的主要来源为电子效应, 因而可应用于制备高速光子开关器件.

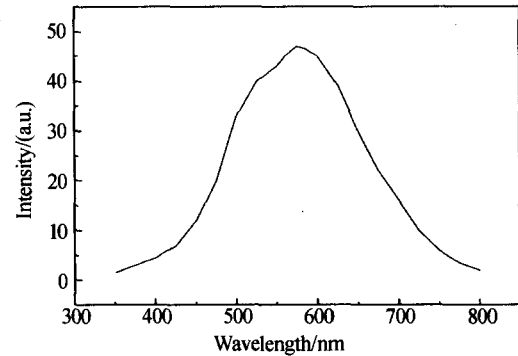


图6 样品1的荧光光谱. 激发激光波长为 488 nm
Fig. 6 Photoluminescence spectrum for sample 1. The excitation laser wavelength is 488 nm

另外由于石英玻璃的非线性折射率为 $2.93 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{GW}$ ^[14], 因此可以忽略多孔硅样品薄膜两侧的石英玻璃对测量结果的影响.

从小孔Z-scan的实验结果图3和图5可知, 样品1和样品2中光束均产生负透镜效应, 即非线性折射率为负值. 其中多孔硅由于量子限制产生的光学斯塔克效应(OSE), 在光子能量小于带隙能量时, 其非线性折射率为负值. 样品1中无双光子吸收, 这同文献[12]的结果一致; 样品2的双光子吸收则来源于嵌入多孔硅中的DR1.

本文测得的多孔硅非线性折射率小于文献[12]报道的测量值. 这是由于非线性光学性质与多孔硅制备条件有极大的关系. 这类似于纳米硅束的非线性光学性质强烈依赖于束的大小^[15], 对于平均硅束尺寸取一定值时才有较大的三阶非线性极化率.

4 结论

本文用直接浸泡法将DR1嵌入多孔硅中, 并用单光束扫描法研究了多孔硅/DR1复合膜的三阶非线性光学性质, 由测量结果得出在 1064 nm 处多孔硅/DR1复合膜的双光子吸收系数和非线性照射率分别为 $\beta = 0.64 \times 10^2 \text{ cm/GW}$ 和 $1.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{GW}$. 同裸多孔硅相比, 多孔硅/DR1复合膜三阶非线性光学效应明显得到了增强.

参考文献

- 1 Krisztian Kordas, Andrea Edit Pap, Szabolcs Beke, *et al.* Optical properties of porous silicon. Part I: Fabrication and investigation of single layers. *Optical Materials*, 2004, **25**:251~255
- 2 贾振红. 多孔硅通道型光波导的制备及传输损耗的测量. 光子学报, 2003, **32**(3):311~313
Jia Z H. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(3):311~313
- 3 Yoshihiko Kanemitsu, Shinji Okamoto, Akihiro Mito.

- Third-order nonlinear optical susceptibility and photoluminescence in porous silicon. *Phys Rev B*, 1995, **52**(15):10752 ~ 10755
- 4 Klimov V, Mcbranch D, Karavanskii V. Strong nonlinearities in porous silicon; Femtosecond transmission study. *Phys Rev B*, 1995, **52**(24):R16989~R16992
 - 5 Tomasiunas R, Moniatte J, Pelant I, *et al.* Femtosecond dephasing in porous silicon. *Appl Phys Lett*, 1996, **68**(23):3296~3298
 - 6 Tomasiunas R, Pelant I, Hospodkova A, *et al.* Transient laser-induced grating spectroscopy in porous silicon. *Thin Solid Films*, 1996, **276**:55~57
 - 7 Maly P, Kudrna J, Trojanek F, *et al.* Optical non-linearity and hysteresis in porous silicon. *Thin Solid Films*, 1996, **276**:84~87
 - 8 贾振红, 地里木拉提·吐尔逊, 李芮. 光漂白引起推拉型偶氮有机聚合物折射率变化的测量. *光电子·激光*, 2001, **12**(11):1144~1146
Jia Z H, Dilimulati T, Li R. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2001, **12**(11):1144~1146
 - 9 Feng Wei, Lin Sihan, Brian Hooker R, *et al.* Study of UV-Bleached channel-waveguide performance in nonlinear optical polymer films. *Applied Optics*, 1996, **34**(30):6885~6891
 - 10 Guendouz M, Pedrono N, Etesse R, *et al.* Oxidised and non oxidized porous/disperse red 1 composite; physical and optical properties. *Physica Status Solidi (a)*, 2003, **197**(2):414~418
 - 11 Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J Quantum Electronics*, 1990, **26**(4):760~769
 - 12 Lettieri S, Fiore O, Maddalena P, *et al.* Nonlinear optical refraction of free-standing porous silicon layers. *Optics Communications*, 1999, **168**:383 ~ 391
 - 13 Prasad P N, Williams D J. Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymer. New York; Wiley, 1991. 232~237
 - 14 Kazjar F, Messier J. Third-harmonic generation in liquids. *Phys Rev B*, 1989, **39**(6):2352 ~ 2362
 - 15 Vijayalakshmi S, George M A, Grebel H. Nonlinear optical properties of silicon nanoclusters. *Appl Phys Lett*, 1997, **70**(6):708~710

Study on Third Optical Nonlinearity of Porous Silicon/DR1 Composite Films

Jia Zhenhong¹, Tu Chuzhe¹, Zhou Jun²

¹ College of Information science & engineering, Xinjiang University, Urumchi 830046

² Institute of Engineering Physics, Shandong University of Science & Technology, Taian 271019

Received date: 2004-07-29

Abstract The porous silicon and push-pull azobenzene compounds disperse red 1 (DR1) composite films have been prepared by physical adsorption method, and the third optical nonlinearities of samples were studied by single beam technique(Z-scan) in this paper. The nonlinear absorption and nonlinear refractive index of porous silicon/DR1 composite films at 1064nm have been measured respectively. The experiment results show that optical nonlinearity in porous silicon/DR1 composite films is enhanced obviously compared with porous silicon.

Keywords Porous Silicon; Disperse red 1 (DR1); Single beam technique (Z-scan); Third order optical Nonlinearities



Jia Zhenhong was born in 1964. He received his B. S. and his Ph. D degree in physics, from Shanghai Jiao Tong University, China in 1990 and 1995 respectively. He is now a professor in College of Information Science and Engineering in Xinjiang University and currently working in nonlinear optical materials and optical waveguide area.