

Si/SiN_x超晶格材料的非线性光学特性

申继伟¹, 郭亨群^{1*}, 吕蓬¹, 徐骏², 陈坤基², 王启明³

(1 华侨大学 信息科学与工程学院, 福建 泉州 362021;

2 南京大学 物理系, 江苏 南京 210093 3 中国科学院 半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 采用射频磁控反应溅射技术与热退火处理制备了 Si/SiN_x 超晶格材料。利用吸收光谱和 X 射线衍射对材料进行表征。通过皮秒脉冲激光单光束 Z 扫描技术研究了该材料在非共振吸收区的三阶非线性光学特性, 实验结果表明, 样品的非线性折射率为负值, 非线性吸收属于双光子吸收。由实验数据得到材料的三阶非线性极化率实部和虚部分别为 1.27×10^{-7} , 1.51×10^{-8} esu, 该值比体硅材料的三阶非线性极化率值大 5 个数量级。对材料光学非线性产生的机理进行了探讨, 认为材料的非线性极化率的增加来源于材料量子限制效应的增强。

关键词: Si/SiN_x 超晶格; 三阶非线性极化率; Z 扫描; 射频磁控反应溅射

中图分类号: O437; O484.41

PACC: 4265

文献标识码: A

1 引言

由于硅基纳米材料体现出较强的量子限制作用, 其光学特性和体材料相比发生了较大的变化, 在光开关和光逻辑元件等领域具有广阔的应用前景, 因此对 Si 基纳米材料的非线性光学特性开展了广泛的研究^[1, 2]。而超晶格材料作为一种人工剪裁材料, 其所呈现出新奇的非线性特性引起了人们的兴趣^[3, 4]。而 SiN_x 由于其隧穿势垒较低, 在 SiN_x 和 Si 组成的系统中, 二者界面上不会出现新的发光中心, 因此 SiN_x 是一种很好的钝化材料。自 1983 年 Abeles 等^[5]制备 a-Si/a-SiN_x 超晶格以来, 人们对这种材料的研究不断深入^[6-9]。但这些研究主要集中在发光方面, 其制备方法主要为 PECVD。利用射频磁控反应溅射技术制备 Si/SiN_x 超晶格材料的非线性光学特性的研究尚未见有报道。本文利用射频磁控反应溅射技术与热退火处理制备 Si/SiN_x 超晶格材料, 利用 Z 扫描技术测量了材料的非线性折射率, 得到了该材料的三阶非线性极化率, 并对其产生的光学非线性的机理进行探讨。

2 实验

2.1 样品制备

采用射频磁控反应溅射在石英衬底上沉积 Si/SiN_x 超晶格材料, 溅射靶材为高纯度单晶 Si 靶; 选用 p 型 Si(100) 和石英片为衬底, 经过常规清洗后置于磁控室。高纯 Ar 作为溅射气体, 高纯 N₂ 作为反应气体, 衬底选择不加热, 溅射室本底真空度为 8×10^{-4} Pa。实验中在制备 SiN_x 层时气体流量比 $R[\text{Ar}(\text{sccm})/\text{N}_2(\text{sccm})]$ 为 40/20, 在制备 Si 层时 Ar 流量为 90 sccm。实验中每淀积一层 Si 或 SiN_x 后, 都要关闭等离子体, 并抽空反应室内气体, 改变反应气体后再进行下一层的淀积。为了能精确的控制每一层的厚度, 必须降低材料的沉积速率, 主要通过降低射频功率和反应气压来减小沉积速率, 实验中射频功率均为 150 W, 反应气压 $P_{\text{SiN}_x} = 0.8 \text{ Pa}$, $P_{\text{Si}} = 1 \text{ Pa}$ 在这种条件下可以将沉积速率控制在每分钟几个纳米之内。样品共淀积 4 个周期, 其中 Si 层厚度为 6 nm, SiN_x 层厚度为 7 nm, 样品共厚 52 nm。样品在管式炉中氮气保护下进行退火处理, 退火温度为 1000 °C, 退火时间为 30 min。本文采用德国

收稿日期: 2007-09-21; 修订日期: 2008-01-04

基金项目: 国家自然科学基金 (60678053); 国家自然科学基金重点 (60336010); 国家重点基础研究发展“973”计划 (2007CB613401) 资助项目

作者简介: 申继伟 (1979-), 男, 山西介休人, 主要从事光电子材料与器件的研究。

E-mail: nuclearpower102@163.com

*: 通讯联系人; E-mail: hqgu@hqu.edu.cn

Bruker公司 D8 Advance型 X射线衍射仪对薄膜进行 XRD 分析。利用 UV-2800H 型紫外可见分光光度计对样品进行光吸收测量,所有测试均在室温下进行。

2.2 实验装置

样品的非线性光学性质的研究是利用单光束 Z扫描实验系统进行的。实验装置如图 1 所示,光源为 Nd:YAG 激光器,输出单模高斯光束,波长 $\lambda=1064\text{ nm}$,脉宽为 25 ps。被测样品放置在使用焦距为 150 mm 透镜会聚的高斯光束光轴上,激光束腰半径 $\omega=34\text{ }\mu\text{m}$,瑞利范围 $z_0=3.63\text{ mm}$,样品的厚度为 52 nm,说明样品的厚度小于瑞利长度,可以将样品作为薄样品处理。为了避免激光能量在样品中的积累,减小实验中的误差,激光器工作频率为 1 Hz。实验中焦点处光强为 8.04 GW/cm^2 。

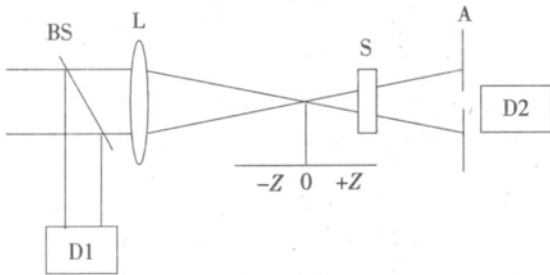


图 1 Z扫描实验装置, S 样品; BS 分束镜; L: 透镜; A: 光阑; D1、D2 探测器

Fig 1 Z-scan experiment apparatus, S sample, BS beam splitter, L: lens, A: aperture, D1, D2 detector

3 结果与分析

3.1 样品的 XRD 分析

图 2 为样品退火后的 XRD 谱,由图知样品在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 30 min 后出现结晶,将该衍射角和

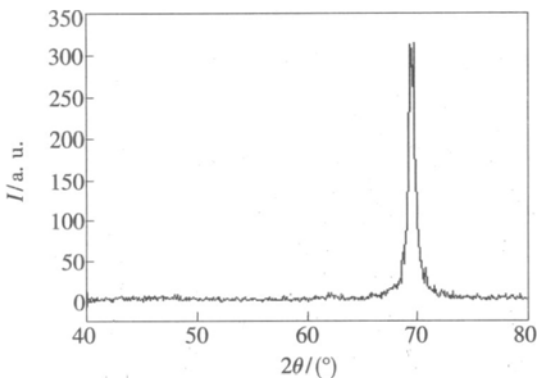


图 2 样品的 XRD 谱

Fig 2 The XRD spectrum of Si/SiNx superlattice

标准的结晶取向卡相比,该结晶衍射峰为硅衍射峰,对应为 (400) 晶向 ($2\theta=69.80^\circ$),说明通过退火 Si/SiNx 超晶格样品中的非晶硅晶化后形成硅纳米晶粒。王力等^[6]研究了 a-Si:H/a-SiNx:H 多层结构,认为当 a-Si:H/a-SiNx:H 结构中 Si 层厚度大于 4 nm 退火温度达到 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时可以使样品中的非晶硅结晶形成晶态硅。

3.2 材料的吸收光谱

图 3 为退火前后样品的室温光吸收谱。利用吸收谱,根据公式 $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu - E_{opt})$,作 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 关系曲线,得到样品退火后的光学带隙 $E_{opt}=2.16\text{ eV}$ 。在我们的 Z扫描中,激光波长为 1064 nm ,由吸收谱可知材料在 1064 nm 处线性吸收趋近于 0 这样可以避免在实验中由于线性吸收过强所带来的光损失,减小了由于线性吸收产生的热效应对实验的影响。

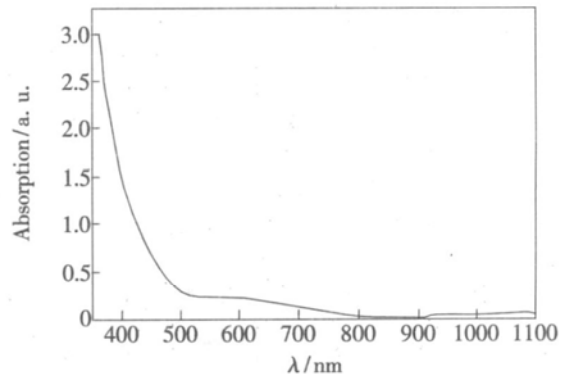


图 3 Si/SiNx 超晶格样品的吸收光谱

Fig 3 The absorption spectrum of Si/SiNx superlattice

3.3 材料的 Z扫描实验结果

图 4 是样品的开孔归一化透过率曲线,其中点线是实验结果,实线为拟合结果。由实验结果可知曲线在焦点处存在一个吸收峰。

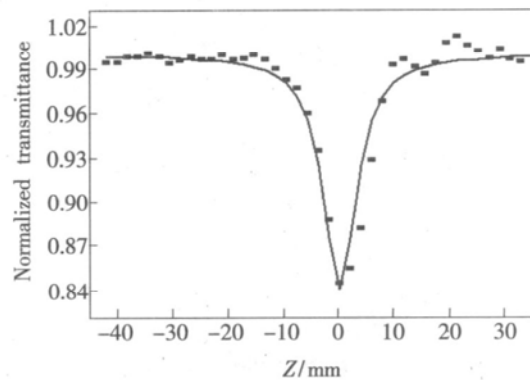


图 4 Si/SiNx 超晶格样品的开孔归一化透过率曲线

Fig 4 The normalized transmittance curve of the Si/SiNx superlattice without an aperture

实验中入射光的光子能量 $h\nu = 1.17 \text{ eV}$, 而样品的光学带隙为 $E = 2.16 \text{ eV}$, 即入射光子能量小于带隙能量, 属于非共振非线性情况。在非共振区可以避免共振区较强的线性吸收带来的光损失, 故非共振区是人们研究非线性器件感兴趣的波段。如果光子能量低于半导体能带间隙, 而两个光子能量又超过能带间隙, 那么该材料就有可能存在双光子吸收。在 Z 扫描实验中, 入射光子的能量满足 $E < 2h\nu < 2E$, 故该吸收属于双光子吸收^[6]。

我们在孔径因子 $S = 0.158$ 的条件下进行样品的闭孔 Z 扫描实验。数据处理中, 用闭孔扫描曲线除以开孔扫描曲线, 以消除实验中非线性吸收对闭孔 Z 扫描的影响。图 5 是处理后的 Z 扫描曲线, 其中点线是实验结果, 实线为拟合结果。由图知曲线为先峰后谷, 由 Z 扫描理论可知材料的非线性折射率为负, 材料属于自散焦介质。

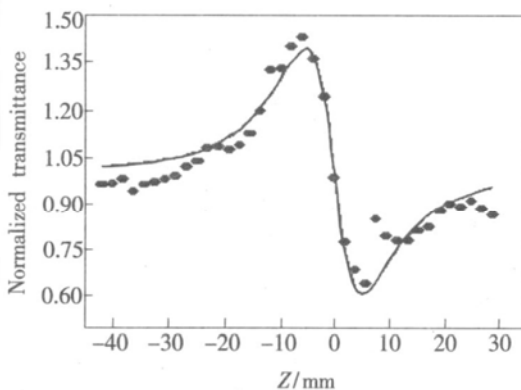


图 5 Si/SN_x 超晶格样品的校正后的归一化透射率

Fig 5 The corrected normalized transmittance of the Si/SN_x superlattice

由于样品厚度 L 足够小, 满足薄样品近似。在这种近似下, 当小孔屏的远场条件满足的情况下, 利用相关公式可以得到相移 $\Delta\Phi_0$ 和 Z 扫描的峰谷透射率 ΔT_{p-v} 之间的关系^[10]:

$$\Delta T_{p-v} = 0.406(1-S)^{0.25} |\Delta\Phi_0| \quad (|\Delta\Phi_0| \leq \pi)$$

其中, S 为孔径因子

利用以下公式可计算出材料的非线性折射率及非线性极化率的实部

$$\gamma = \frac{\Delta\Phi_0}{kL_{\text{eff}}I_0}, \quad \chi_{\text{R}}^3 = 2n_0^2 \epsilon_0 c \gamma$$

其中 I_0 为焦点处的光强, $k = 2\pi/\lambda$ 为波矢, ϵ_0 是真空介电常数, c 为真空光速, n_0 为样品的线性折射率。

由已知数据得:

$$\gamma = 8.38 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$$

$$\chi_{\text{R}}^{(3)} = 1.27 \times 10^{-7} \text{ esu}$$

我们利用公式

$$T(z, s=1) \approx 1 - \frac{\beta I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2)}{2^{3/2}}$$

对开孔实验数据进行拟合, 就可以得到非线性吸收系数 β 的值, 利用公式

$$\chi_{\text{I}}^3 = n_0^2 \epsilon_0 c \lambda \beta / 2\pi$$

就可以得到三阶极化率的虚部。

由相关数据可得

$$\beta = 1.12 \times 10^{-7} \text{ m/W}, \quad \chi_{\text{I}}^{(3)} = 1.51 \times 10^{-8} \text{ esu}$$

由公式

$$\chi^{(3)} = [(\chi_{\text{R}}^3)^2 + (\chi_{\text{I}}^3)^2]^{1/2}$$

得材料的三阶极化率 $\chi^{(3)} = 1.28 \times 10^{-7} \text{ esu}$, 该值比体硅材料的三阶极化率大 5 个数量级。

纳米材料和体材料相比, 由于其尺寸很小, 电子在纳米材料中的运动受到了极大的限制, 体现出较强的量子限制效应。Cotter^[11]利用二能级和有效质量模型得出: 在非共振区域, 纳米材料中电子的量子限制效应导致了材料的非线性效应, 材料的三阶极化率的实部和虚部与材料的非线性折射率系数和双光子吸收系数密切相关。夏建白等^[12]计算了 Si/SD₂ 超晶格中硅层的能带结构, 认为当硅层取向为 (100) 方向, 厚度为 1~6 nm 时, 导带的能量最低点在 Γ 点。即硅层由体硅的间接带隙转变为直接带隙, 使光跃迁变为直接跃迁, 从而相应的振子强度有很大的增强, 因此其三阶非线性极化比起体硅有很大的提高。刘宁宁等^[3]研究了 a-Si/SD₂ 超晶格中三阶非线性效应。我们的前期工作也研究了 Si/SD₂ 超晶格材料的非线性光学特性^[4], 实验表明这种超晶格结构材料的非线性折射率和体 Si 相比有较大的提高, 并且认为材料的量子限制效应的增强导致了非线性的增加。我们制备的样品属于 Si/SN_x 超晶格结构, 该结构和 a-Si/SD₂ 超晶格具有相似的结构, 其中 SN_x 的带隙大于 Si 的带隙, SN_x 形成势垒, Si 形成势阱。在前人对 Si/SN_x 超晶格材料发光的研究中发现^[7,8], 样品的吸收边随硅层厚度的增加而发生红移, 晶化后样品的发光峰和晶化前相比发生蓝移, 并把这些现象归因于量子限制效应。因此我们认为在 Si/SN_x 超晶格材料中由于硅层厚度达到纳米尺寸, 相应的

载流子运动受到限制;在 $\text{Si}/\text{Si}/\text{Si}$ 形成的势阱中相应的波函数在空间受到约束,因此材料体现出较强的量子限制效应,电子和空穴在这种强量子限制作用下形成限域激子,振子强度相应增强,因此材料非线性和体硅相比有了很大提高。

Zhang 等^[13]对 $\text{a-Si}/\text{a-Si}/\text{a-Si}$ 结构样品的研究中发现,退火过程中纳米硅的生长由于受到 Si 层的限制,纳米硅尺寸和 a-Si 层的厚度基本一致。而 Si/Si 超晶格材料中 Si 层厚度是一致的,且材料空间排列有序,因此样品中的纳米硅尺寸大小基本一致,其空间分布也比较均匀,样品中电子空穴约束的强弱比较均匀,其振子强度较强,故三阶非线性较强,这和 Si/Si 超晶格材料特殊结构是密切相关的。

4 结 论

采用射频磁控反应溅射技术制备了 Si/Si 超晶格材料,利用 Z 扫描技术研究了材料的非线性光学特性,得到波长为 1 064 nm 皮秒脉冲激光作用下材料的三阶非线性极化率为 1.28×10^{-7} esu 讨论了材料光学非线性产生的机制,认为材料的光学非线性和材料特殊的结构有关,其非线性折射率的增加来源于材料的量子限制效应的增强。我们认为这种非线性效应较大的超晶格材料在光通讯、全光开关、光计算等非线性器件的应用上有很好的前景。

致谢:中国科学院物理研究所陈熙基副处长、朗小宁博士在 Z 扫描测试方面给予大力支持。

参 考 文 献:

- [1] Guo Hengqun, Wang Qiming. Nonlinear optical response of nc-Si/SiO₂ films studied with femtosecond four-wave mixing technique [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2006, **23**(11): 2988-2992
- [2] Vijayalakshmi S, Shen F, Grebel H. Nonlinear optical properties of silicon nanoclusters at $\lambda = 532$ nm [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(23): 3332-3334
- [3] Liu Ningning, Sun Jianing, Pan Shaohua, et al. Third-order optical nonlinear properties of amorphous Si/SiO₂ superlattices fabricated by magnetron sputtering [J]. *Optics Communications*, 2000, **176**(1-3): 239-243
- [4] Zhou Yingwu, Guo Hengqun, Cheng Buwen. Measurement of the nonlinearities of a-Si/SiO₂ MQW with Z-scan method [J]. *J. Optoelect. Laser* (光电子·激光), 1999, **10**(5): 431-433 (in Chinese).
- [5] Abeles B, Tiedje T. Amorphous semiconductor superlattices [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **51**(21): 2003-2006
- [6] Wang L, Huang X, Ma Z, et al. Thermal annealing of a-Si:H/a-Si_x:H multilayers [J]. *Appl. Phys. A*, 2002, **74**: 783-786
- [7] Wang Lijun, Ma Zhouyuan, Huang Xinfang, et al. The room-temperature visible photoluminescence from nanocrystalline Si in Si/Si_x superlattices [J]. *Solid State Commun.*, 2001, **117**(4): 239-244
- [8] Monroy B M, Santana G, Aguilar Hernandez J, et al. Photoluminescence properties of Si/Si amorphous multilayer structures grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. *J. Luminescence*, 2006, **121**(2): 349-352
- [9] Chen Chao, Liu Yuzhen, Zhang Guobin, et al. Photoluminescence of SiCN thin films prepared by C⁺ implantation into amorphous Si_x:H [J]. *Chin. J. Luminescence* (发光学报), 2007, **28**(4): 579-584 (in Chinese).
- [10] Ma Jing, Wang Shumei, Shen Dezhen, et al. The study of optical nonlinearities in ZnCdSe-ZnSe MQWs using Z-scan [J]. *Chin. J. Luminescence* (发光学报), 1995, **16**(4): 371-373 (in Chinese).
- [11] Cotter D, Burt M G, Manning R J. Below-band-gap third-order optical nonlinearity of nanometer-size semiconductor crystallites [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**(8): 1200-1203
- [12] Xia Jianbai, Cheah K W. Quantum confinement effect in silicon quantum well layers [J]. *Phys. Rev. B*, 1997, **56**(23): 14925-14928
- [13] Zhang L, Chen K, Huang X, et al. Control of size and shape of nc-Si in a-Si_x:H/a-Si:H multilayers by laser induced constrained crystallization [J]. *Appl. Phys. A*, 2003, **77**(3-4): 485-489

Nonlinear Optical Properties of Si/SiN_x Superlattice

SHEN Jiwei¹, GUO Heng-qun¹, LU Peng¹, XU Jun², CHEN Kun-ji², WANG Qiming³

(1 College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China;

2 Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

3 Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083, China)

Abstract In order to study preparation process recipes and nonlinear optical properties of Si/SiN_x superlattice, Si/SiN_x superlattice has been fabricated by RF magnetron sputtering technique and thermal annealing. The superlattice has been characterized by absorption measurement and X-ray diffraction. Nonlinear optical properties of Si/SiN_x superlattice was probed by a Z-scan technique at $\lambda = 1\,064\text{ nm}$. The experimental results show that the nonlinear refractive index of the sample is a negative value and the nonlinear absorption is two-photon absorption. The real and imaginary parts of $\chi^{(3)}$ have been found to be 1.27×10^{-7} (esu) and 1.51×10^{-8} (esu) according to the experimental data of Z-scan curve. The value of Si/SiN_x superlattice is larger 5 scales than that of bulk silicon. The nonlinear mechanism of the material was discussed. The enhancement of non-linear refractive index is mainly attributed to intensive quantum confinement. The results indicate that such Si/SiN_x superlattice material could be applied to the optoelectronics and microelectronics industry since it is compatible with Si technology.

Key words Si/SiN_x superlattice; third-order nonlinear polarizability; Z-scanning; RF magnetron reaction sputtering