

文章编号 1004-924X(2013)01-0020-06

# 纳米半导体复合薄膜的非线性光学性质及其在激光器中的应用

王加贤\*, 林正怀, 张培, 吴志军

(华侨大学 信息科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:**采用射频磁控溅射技术制备了 Ge 掺二氧化硅(Ge-SiO<sub>2</sub>)和 Ge, Al 共掺二氧化硅(Ge/Al-SiO<sub>2</sub>)两种复合薄膜, 并进行了热退火处理形成了纳米 Ge 镶嵌结构。通过紫外-可见吸收谱测量, 确定了两种薄膜中纳米 Ge 的光学带隙, 并采用皮秒激光 Z-扫描技术研究了薄膜的非线性光学性质。测试结果显示, 在 1 064 nm 激发下得到的 Ge-SiO<sub>2</sub> 和 Ge/Al-SiO<sub>2</sub> 薄膜的非线性吸收系数分别为  $-1.23 \times 10^{-7}$  m/V 和  $4.35 \times 10^{-8}$  m/W, 前者为饱和吸收, 而后者为双光子吸收。把两种薄膜作为可饱和吸收体均可实现 1.06 μm 激光的被动调 Q 和被动锁模运转。与 Ge-SiO<sub>2</sub> 薄膜比较, 采用 Ge/Al-SiO<sub>2</sub> 薄膜可以获得较窄的调 Q 脉冲和锁模脉冲。最后, 理论分析和实验比较了两种薄膜实现被动调 Q 和锁模的机理。

**关键词:** 半导体复合薄膜; Ge-SiO<sub>2</sub> 薄膜; Ge/Al-SiO<sub>2</sub> 薄膜; 非线性吸收; 被动调 Q; 被动锁模

**中图分类号:** O484.41; TN248.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20132101.0020

## Nonlinear optical properties of nanometer semiconductor compound films and their applications to lasers

WANG Jia-xian\*, LIN Zheng-huai, ZHANG Pei, WU Zhi-jun

(College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

\* Corresponding author, E-mail: wangjx@hqu.edu.cn

**Abstract:** The Ge-SiO<sub>2</sub> and Ge/Al-SiO<sub>2</sub> compound films were prepared by Radio-Frequency (RF) magnetron sputtering technique, and then Ge nanocrystals were obtained in the films by a thermal annealing treatment. The optical bandgaps of the Ge nanocrystals in the two films were calculated by measured UV-visible absorption spectral data, and the nonlinear optical properties of the two compound films were investigated by using picosecond laser Z-scan technique. Experiments show that the nonlinear absorption coefficients of Ge-SiO<sub>2</sub> and Ge/Al-SiO<sub>2</sub> films at 1 064 nm lasing are  $-1.23 \times 10^{-7}$  m/V and  $4.35 \times 10^{-8}$  m/W, respectively. The former corresponds to the saturable absorption, while the latter corresponds to the two-photon absorption. Furthermore, both the Ge-SiO<sub>2</sub> and Ge/Al-SiO<sub>2</sub> films can be as the saturable absorbers to implement the passive Q-switching and mode-locking operation for a 1.06 μm laser. Obtained experimental results demonstrate that Ge/Al-SiO<sub>2</sub> film could achieve narrower Q-switched pulse and mode-locked pulse than that of the Ge-SiO<sub>2</sub> film. Finally, it discusses the

收稿日期: 2012-09-03; 修订日期: 2012-10-29.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(No. 60838003); 福建省自然科学基金资助项目(No. 2012J01277); 福建省青年科技人才创新基金资助项目(No. 2001J030)

mechanisms of passive Q-switching and passive mode-locking with the two films.

**Key words:** semiconductor film; Ge/SiO<sub>2</sub> film; Ge/Al-SiO<sub>2</sub> film; nonlinear absorption; passive Q-switching; passive mode-locking

## 1 引言

半导体/绝缘体纳米晶粒镶嵌复合薄膜由于其 embed 的晶粒受到介质势垒的强限域作用,表现出独特的发光特性和增强的三阶非线性光学效应<sup>[1-4]</sup>。已有学者对纳米 Si 或纳米 Ge 晶粒镶嵌材料的光发射、光吸收和非线性光学性质开展了研究,在计算出材料的非线性吸收系数和折射率系数的同时,分析了影响非线性光学性质的因素<sup>[5-7]</sup>,但是将其非线性吸收应用于激光器的被动调 Q 与锁模却少有报道。

本文采用射频磁控溅射与热退火技术制备了纳米 Ge 镶嵌二氧化硅(Ge-SiO<sub>2</sub>)和纳米 Ge, Al 共掺 SiO<sub>2</sub>(Ge/Al-SiO<sub>2</sub>)复合薄膜,采用皮秒激光单光束 Z 扫描技术研究其三阶非线性光学性质。而后把两种薄膜作为可饱和吸收体,分别实现了 1.06 μm 激光器的被动调 Q 和被动锁模运转,并结合薄膜的非线性吸收特性,分析和比较了两种薄膜实现激光调 Q 和锁模的基本原理。

## 2 薄膜的制备和测试

### 2.1 薄膜的制备

采用射频磁控溅射技术在硅片上沉积 Ge-SiO<sub>2</sub> 和 Ge/Al-SiO<sub>2</sub> 两种复合薄膜。衬底为抛光的 P 型(100)单晶 Si 片,面积为 1 cm×2 cm,表面粗糙度 RMS 值约为 0.3 nm。溅射室本底真空度为  $9.0 \times 10^{-4}$  Pa,溅射氩气的气压为 1 Pa,溅射功率为 250 W,薄膜厚度与溅射时间有关,由晶体振荡膜厚检测仪检测。两种薄膜的制备参数分别为:制备 Ge-SiO<sub>2</sub> 薄膜时,Ge 和 SiO<sub>2</sub> 的面积比分别为 10% 和 90%;制备 Ge/Al-SiO<sub>2</sub> 薄膜时,将 Ge 片和 Al 片置于高纯度的石英靶材上,Ge, Al 和 SiO<sub>2</sub> 的面积比分别为 10%, 8% 和 82%;两种薄膜的厚度均为 250 nm。

将制备好的薄膜放入管式炉中,在氮气保护

下进行高温退火处理。退火温度为 900 °C,退火时间均为 30 min,从而形成纳米 Ge 镶嵌结构。

### 2.2 薄膜的参数测试

对薄膜进行 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)测试,结果显示,经过 900 °C 退火的薄膜在  $2\theta=27.5^\circ$  上出现 Ge(111) 晶向的晶态衍射特征峰,纳米 Ge/Al-SiO<sub>2</sub> 薄膜衍射峰的半高全宽比 Ge-SiO<sub>2</sub> 略大,利用 Scherrer 公式确定 Ge-SiO<sub>2</sub> 和 Ge/Al-SiO<sub>2</sub> 薄膜中纳米 Ge 晶粒的平均尺寸,分别为 6.1 nm 和 4.8 nm。实验表明,退火温度升高,时间延长,形成的纳米 Ge 晶粒的平均尺寸增大,光学带隙降低。

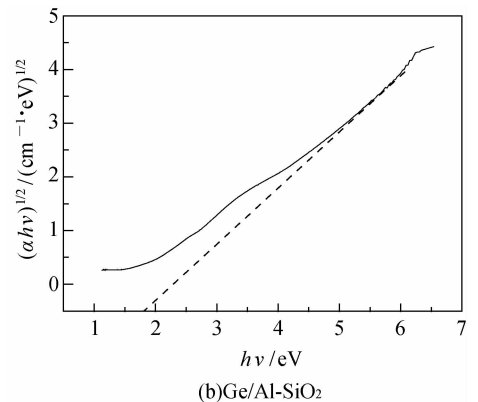
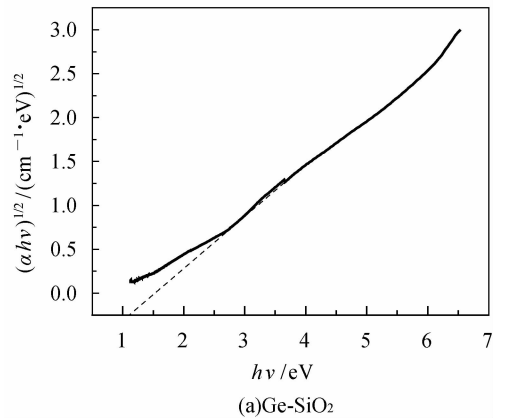


图1 两种不同薄膜的  $(\alpha hv)^{1/2} \sim hv$  曲线

Fig. 1  $(\alpha hv)^{1/2} \sim hv$  curves of two different films

采用 Unico 公司的 UV-2102PCS 紫外-可见分光光度计测试薄膜的光吸收谱(入射光强度减

去透射和反射光强度)。由吸收谱逐点取值计算,描绘 $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ 曲线(Tauc曲线)如图1所示。根据Tauc公式<sup>[8]</sup>,确定Ge-SiO<sub>2</sub>和Ge/Al-SiO<sub>2</sub>薄膜中纳米Ge的光学带隙分别为1.12 eV和1.81 eV。由于Al的掺入,在高温退火中发生了Al+GeO<sub>x</sub>=Ge+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>反应,此过程比Ge的氧化靠自身热分解要容易,所以有利于纳米Ge的析出和Ge晶粒尺寸的减小。由X射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectrometer, XPS)测试得到的铝为Al<sup>3+</sup>,以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的形式出现。根据带隙公式 $E(\text{eV}) = E_{\text{bulk}} + C/R^2$ 可知,Ge/Al-SiO<sub>2</sub>薄膜中的纳米Ge晶粒尺寸 $R$ 较小,光学带隙较大。

采用透射法测量薄膜对1 064 nm的小信号透过率 $T$ 为94%(扣除硅衬底的吸收),薄膜厚度为250 nm,利用 $T = \exp(-\alpha_0 z)$ ,可得线性吸收系数 $\alpha_0$ 为2 475/cm。

### 3 薄膜的非线性光学性质

采用单光束Z扫描技术测试薄膜的非线性光学性质。Nd:YAG锁模激光器作为光源,基频光和倍频光的波长分别为1 064 nm及532 nm,工作频率为10 Hz,脉宽为25 ps,单脉冲能量为10  $\mu\text{J}$ 。透镜焦距为150 mm,瑞利范围为3.41 mm,聚焦后激光束腰半径为34  $\mu\text{m}$ ,焦点处光强为9.0 GW/cm<sup>2</sup>,实验中未见薄膜损伤。由于条件限制,没有进行损伤阈值测试。被测薄膜沿光轴移动,薄膜厚度小于瑞利长度,可以作为薄样品处理。两种薄膜在1 064 nm及532 nm激发下的闭孔透过率曲线都是先峰后谷,根据Z扫描理论可知非线性折射率为负,薄膜属于自散焦介质。Ge-SiO<sub>2</sub>薄膜和Ge/Al-SiO<sub>2</sub>薄膜在1 064 nm和532 nm激发

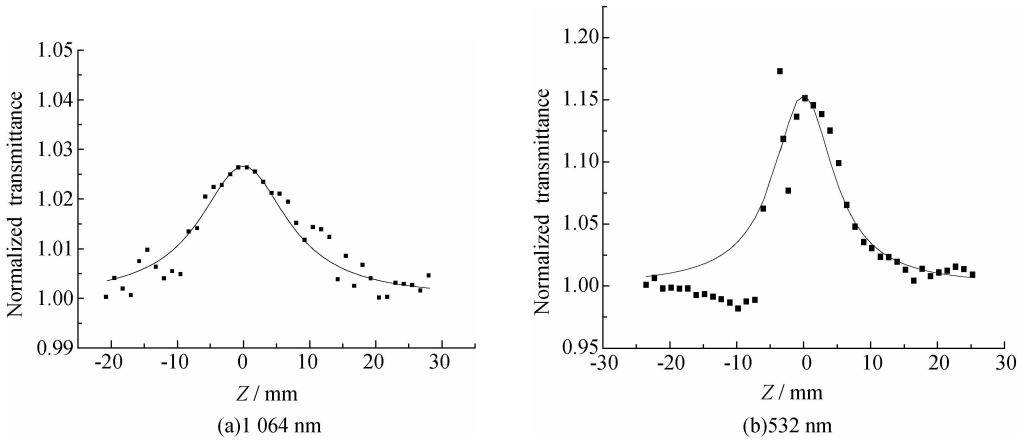


图2 Ge-SiO<sub>2</sub>薄膜对不同波长激光的开孔Z扫描透过率曲线

Fig. 2 Opened aperture Z-scan transmittance curves of Ge-SiO<sub>2</sub> film at different wavelength lasers

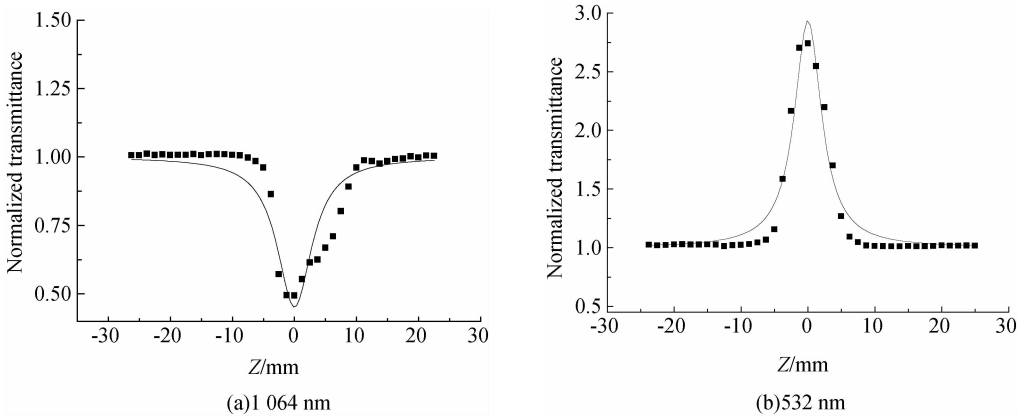


图3 Ge/Al-SiO<sub>2</sub>薄膜对不同波长激光的开孔Z扫描透过率曲线

Fig. 3 Opened aperture Z-scan transmittance curves of Ge/Al-SiO<sub>2</sub> film at different wavelength lasers

下的开孔归一化透过率曲线分别如图 2 和图 3 所示。图 2 和图 3(b)用透过率曲线的谷值进行归一化,而图 3(a)用透过率曲线的峰值进行归一化。可以看出,Ge-SiO<sub>2</sub>薄膜在两种波长激发下的透过率曲线在焦点处均出现透过率峰值,所以非线性吸收属于饱和吸收。Ge/Al-SiO<sub>2</sub>薄膜在 532 nm 激发下是饱和吸收;而在 1 064 nm 激发下,焦点处出现了吸收峰值。这是由于 1 064 nm 光子能量为 1.17 eV,Ge/Al-SiO<sub>2</sub>薄膜的光学带隙为 1.81 eV,单光子能量低于光学带隙,而两个光子能量又超过光学带隙,所以对 1 064 nm 的非线性吸收属于双光子吸收。

薄膜的开孔  $Z$  扫描归一化透过率由下式给出<sup>[9]</sup>:

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

式中: $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha_0 L}) / \alpha_0 \approx L$ 为薄膜的有效厚度( $\alpha_0$ 为薄膜的线性吸收系数), $I_0$ 为焦点( $Z=0$ )处光强, $z_0$ 为瑞利距离。根据公式(1),由图 2(a)和图 3(a)中的数据计算,可得 Ge-SiO<sub>2</sub>薄膜和 Ge/Al-SiO<sub>2</sub>薄膜对 1 064 nm 的非线性吸收系数分别为  $-1.23 \times 10^{-7}$  m/W 和  $4.35 \times 10^{-8}$  m/W。

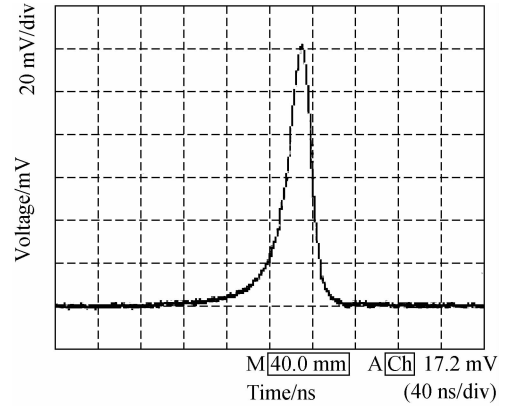
薄膜的非线性光学效应来源于纳米晶粒的量子限域效应<sup>[10]</sup>和纳米晶粒与 SO<sub>2</sub>的界面态和缺陷态<sup>[11]</sup>。通过对比两种材料的非线性吸收性质可以看出,Ge-SiO<sub>2</sub>薄膜的光学带隙小于 1 064 nm 的光子能量,所以价带上的载流子只需吸收一个光子能量,然后借助声子就可跃迁到导带底附近;掺入金属 Al 后,由于光学带隙增大,光子能量小于光学带隙,必须吸收两个光子能量才能完成跃迁。因此,晶粒尺寸减小,光学带隙增大,是实现由饱和吸收转变为双光子吸收的根本原因。Wang K 等人<sup>[12]</sup>通过减小纳米 Au 的尺寸实现了饱和吸收到双光子吸收的转变,与本文所得的结论一致。

## 4 薄膜非线性光学效应的应用

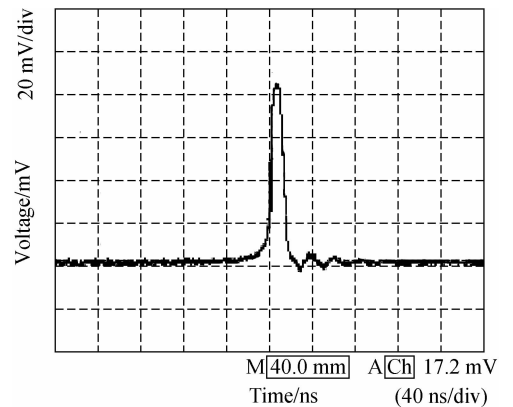
### 4.1 对 1.06 $\mu\text{m}$ 激光的被动调 Q

把 Ge-SiO<sub>2</sub>和 Ge/Al-SiO<sub>2</sub>薄膜作为可饱和吸收体,先后插入 LD 端面泵浦的 Nd:YVO<sub>4</sub>激光器

腔内,均可实现 1.06  $\mu\text{m}$  激光的被动调 Q。调 Q 脉冲波形如图 4 所示,采用 Ge-SiO<sub>2</sub>薄膜调 Q 的脉冲宽度为 25 ns,Ge/Al-SiO<sub>2</sub>薄膜调 Q 的脉冲宽度为 12 ns。



(a) Ge-SiO<sub>2</sub>



(b) Ge/Al-SiO<sub>2</sub>

图 4 采用两种薄膜作为可饱和吸收体的被动调 Q 激光脉冲

Fig. 4 Passively Q-switched laser pulses using two films as saturable absorbers

### 4.2 对 1.06 $\mu\text{m}$ 激光的被动锁模

在腔长 130 cm 的闪光灯泵浦 Nd:YAG 激光器中,把 Ge/SiO<sub>2</sub>和 Ge/Al-SiO<sub>2</sub>薄膜作为可饱和吸收体先后插入激光器腔内,均可实现 1.06  $\mu\text{m}$  激光的被动锁模,锁模脉冲波形如图 5 所示。可以看到,Ge-SiO<sub>2</sub>的锁模脉冲中有次脉冲出现,而 Ge/Al-SiO<sub>2</sub>的锁模脉冲中没有次脉冲,这说明 Ge/Al-SiO<sub>2</sub>薄膜比 Ge-SiO<sub>2</sub>薄膜的锁模效果要好。由自相关二次谐波法得到,Ge-SiO<sub>2</sub>和 Ge/Al-SiO<sub>2</sub>锁模脉冲的平均脉冲宽度分别为 52 ps 和 40 ps。

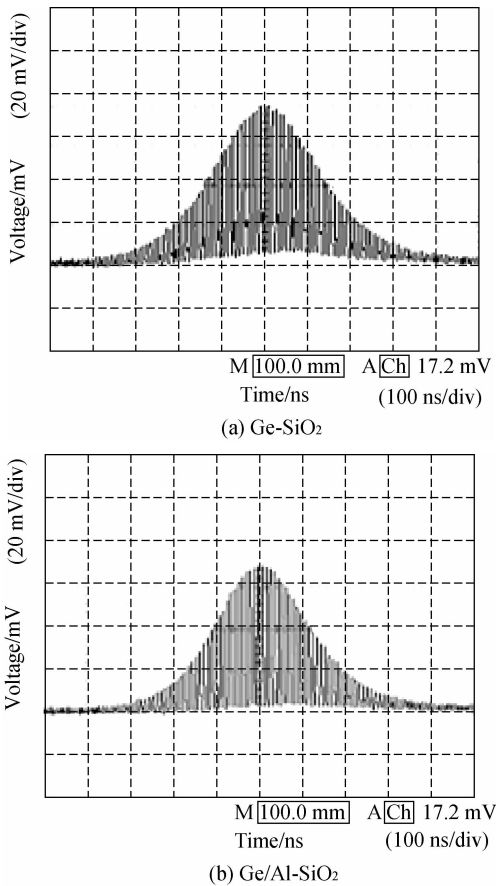


图 5 采用两种薄膜作为可饱和吸收体的被动锁模激光脉冲

Fig. 5 Passively mode-locked laser pulses using two films as saturable absorbers

## 5 调 Q 和锁模机理分析

纳米 Ge 晶粒受到介质势垒的三维强限域作用,其能带结构呈现准直接带隙特征。由于  $1.06 \mu\text{m}$  光子能量大于 Ge-SiO<sub>2</sub> 薄膜的光学带隙,所以在  $1.06 \mu\text{m}$  激光作用下,价带上的载流子可以直接跃迁到导带量子化能级上,形成较强的单光子吸收饱和。另外,纳米 Ge 镶嵌薄膜中存在着大量的界面态和缺陷态,这些由纳米 Ge 晶粒表面的原子无序、价键重构以及晶格失配等因素引起的局

域电子态,在纳米 Ge 晶粒的带隙中引入相应的能级。L. Colace 等人认为纳米 Ge-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜在禁带中引入的缺陷能级的寿命为 ns 量级<sup>[13]</sup>。价带上的载流子吸收  $1.06 \mu\text{m}$  光子能量跃迁到导带,达到吸收饱和后,导带上的载流子首先弛豫到禁带中的缺陷能级,然后跃迁返回到价带,这是 Ge-SiO<sub>2</sub> 薄膜实现  $1.06 \mu\text{m}$  激光调 Q 和锁模的原因。

Ge/Al-SiO<sub>2</sub> 薄膜中纳米 Ge 的光学带隙大于  $1.06 \mu\text{m}$  光子能量,所以价带上的载流子需要吸收两个  $1.06 \mu\text{m}$  光子能量才能跃迁到导带,这一过程是双光子吸收。缺陷态和表面态的存在对入射到 Ge/Al-SiO<sub>2</sub> 薄膜的  $1.06 \mu\text{m}$  激光也产生一定的吸收作用,称为次带吸收。因此,Ge/Al-SiO<sub>2</sub> 薄膜对  $1.06 \mu\text{m}$  的双光子吸收和次带吸收共同实现了  $1.06 \mu\text{m}$  激光的被动调 Q 和被动锁模。由于双光子吸收是非共振的非线性过程,响应时间很快;同时又因为金属 Al 具有还原性,在退火过程中可以将 Si 或者 Ge 的氧化物中的部分氧原子夺走。与 Ge-SiO<sub>2</sub> 薄膜比较,产生的氧空位可以引入更多的缺陷态<sup>[14]</sup>,而缺陷态的引入在一定程度上减小了载流子的寿命,使得可饱和吸收体的恢复时间缩短<sup>[15]</sup>,所以可以得到较窄的调 Q 脉冲和锁模脉冲。

## 6 结 论

本文采用射频磁控反应溅射技术和热退火处理制备了纳米 Ge-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜和纳米 Ge/Al-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜。根据皮秒激光 Z 扫描的实验结果得到了薄膜的非线性吸收系数。结果表明,在  $1064 \text{ nm}$  激发下,Ge-SiO<sub>2</sub> 和 Ge/Al-SiO<sub>2</sub> 薄膜的非线性吸收分别为饱和吸收和双光子吸收。把薄膜作为可饱和吸收体,分别实现了  $1.06 \mu\text{m}$  激光的被动调 Q 和被动锁模,并根据实验结果分析和比较了两种薄膜调 Q 和锁模的产生机制。

本文所做工作可为纳米 Si 基材料的非线性光学效应在光通讯、全光开关、光限幅等非线性光集器件中的应用起到一定的作用。

## 参考文献:

[1] KUMBHAKAR P. Observation of nonlinear optical effects in semiconductor quantum dot materials using Nd:YAG radiation [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19(2): 228-236.

[2] LI H P, KAM C H, LAM Y L, et al.. Nonlinear optical response of Ge nanocrystals in silica matrix with excitation of femtosecond pulses [J]. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, 2001, 72 (5): 611-615.

- [3] 郭亨群,林赏心,王启明. 纳米 Si 镶嵌 SiO<sub>2</sub> 薄膜的发光与非线性光学特性的应用 [J]. 半导体学报, 2006, 27 (2): 345-349.  
GUO H Q, LIN SH X, WANG Q M. Photoluminescence and application of nonlinear optical property of nc-Si-SiO<sub>2</sub> films [J]. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, 27 (2): 345-349. (in Chinese)
- [4] 陈虎, 王加贤. Al<sup>3+</sup> 对 Ge/Al-SiO<sub>2</sub> 薄膜光致发光的影响 [J]. 发光学报, 2012, 33(1): 32-35.  
CHEN H, WANG J X. Influence of Al<sup>3+</sup> on the photoluminescence of Ge/Al-SiO<sub>2</sub> films [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2012, 33(1): 32-35. (in Chinese)
- [5] DOWD A, ELLIMAN R G, SAMOC M, *et al.*. Nonlinear optical response of Ge nanocrystals in a silica matrix [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74 (2): 239-242.
- [6] JIE Y X, XIONG Y N, WEE A T S, *et al.*. Dynamics of optical nonlinearity of Ge nanocrystals in a silica matrix [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77: 3926-3928.
- [7] RAZZARI L, GNOLI A, RIGHINI M, *et al.*. Excited-state dynamics and nonlinear optical response of Ge nanocrystals embedded in silica matrix [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88: 181901-181903.
- [8] FURUKAWA S, MIYASATO T. Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si:H [J]. *Phys. Rev. B*, 1988, 338 (8): 5726-5729.
- [9] SHEIK B M, SAID A A, WEI T H, *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1990, 26(4): 760-769.
- [10] PRAKASH G V, CAZZANELLI M, GABURRO Z, *et al.*. Nonlinear optical properties of silicon nanocrystals grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 91 (8): 4607-4610.
- [11] MARTINEZ A, HERNANDEZ S, PELLEGRINO P, *et al.*. Comparative study of the nonlinear optical properties of Si nanocrystals fabricated by e-beam evaporation, PECVD or LPCVD [J]. *Phys. Status Solidi. C8*, 2011, 8(3): 969-973.
- [12] WANG K, LONG H, FU M, *et al.*. Size-related third-order optical nonlinearities of Au nanoparticle arrays [J]. *Optics Express*, 2010, 18 (13): 13874-13879.
- [13] COLACE L, MASINI G, ASSANTO G, *et al.*. Efficient high-speed near-infrared Ge photodetectors integrated on Si substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76(10): 1231-1233.
- [14] 成珏飞, 吴雪梅, 诸葛兰剑. 掺 Al 的 Ge<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub> 薄膜的结构和光致发光性质 [J]. 信息记录材料, 2004, 5(1): 54-57.  
CHENG J F, WU X M, ZHUGE L J. The microstructure and photoluminescence of Al-doped Ge-SiO<sub>2</sub> thin films [J]. *Information Recording Materials*, 2004, 5(1): 54-57. (in Chinese)
- [15] LAGATSKY A A, LEBURN C G, BROWN C T A, *et al.*. Ultrashort-pulse lasers passively mode locked by quantum-dot-based saturable absorbers [J]. *Prog. Quantum Electronics*, 2010, 34(1): 1-45.

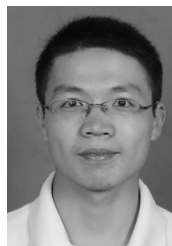
## 作者简介:



王加贤(1955—),男,福建泉州人,教授,1982年于福建师范大学获得学士学位,1999年于天津大学获得博士学位,主要从事激光技术与器件、半导体薄膜材料、非线性光学的研究。E-mail: wangjx@hqu.edu.cn



张培(1985—),男,河南滑县人,2008年于黄淮学院获得学士学位,2011年于华侨大学获得硕士学位,主要从事光电子材料与器件的研究。E-mail: zhangpei@hqu.edu.cn



林正怀(1986—),男,浙江温州人,硕士研究生,2010于绍兴文理学院获得学士学位,主要从事固体激光器件方面的研究。E-mail: linzh88@sohu.com



吴志军(1977—),男,福建泉州人,副教授,2000年,2006年于吉林大学分别获得学士、博士学位,主要从事光电子器件方面的研究。E-mail: zhijunwu@hqu.edu.cn