

纳米 Si 镶嵌 SiO₂ 薄膜的发光与非线性光学特性的应用*

郭亨群^{1,†} 林赏心¹ 王启明²

(1 华侨大学, 泉州 362021)

(2 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 采用射频磁控溅射技术和热退火处理制备了纳米 Si 镶嵌 SiO₂ 薄膜, 在室温下观察到光致发光现象, 峰值分别位于 360, 430 和 835 nm, 结合吸收谱、光致发光激发谱和 X 射线衍射分析讨论了发光机理. 利用纳米 Si 镶嵌 SiO₂ 薄膜的非线性光学特性可作为可饱和吸收体, 在 Nd:YAG 激光器中实现被动调 Q 运转.

关键词: 磁控溅射; 纳米 Si; 光致发光; 被动调 Q

PACC: 7855; 4265

中图分类号: O469

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)02-0345-05

1 引言

2000 年, Pavese 等^[1]采用高剂量 Si 注入 SiO₂ 膜, 经 1100 °C 高温退火, 在 SiO₂ 基质中形成纳米 Si 的有序分布, 在紫外光泵浦下, 首次观察到光增益. 其他研究人员采用 PECVD^[2]和射频磁控溅射^[3]等方法制备纳米 Si 镶嵌 SiO₂ 薄膜, 对其光致发光和电致发光特性进行研究, 寻求实现 Si 的高效发光与受激发射的途径. 镶嵌在介质中的半导体颗粒受到介质势垒的限域作用, 三阶非线性系数大, 在光开关和光逻辑元件等领域具有广阔的应用前景, 近年来对 Si 基材料的非线性光学特性也开展了研究^[4,5]. 本文利用 Si-SiO₂ 复合靶, 用射频磁控溅射技术和热退火处理制备纳米 Si 镶嵌 SiO₂ 薄膜, 在室温下观察到峰值分别位于 360, 430 和 835 nm 的光致发光 (PL) 峰, 结合吸收谱、光致发光激发谱 (PLE) 和 X 射线衍射 (XRD) 实验对其发光机理进行了讨论. 在研究 Si 基材料的非线性光学特性的基础上, 首次采用纳米 Si 镶嵌 SiO₂ 薄膜作为可饱和吸收体, 在脉冲式 Nd:YAG 激光器中进行被动调 Q 实验, 获得了脉宽为 20 ns、输出能量为 20 mJ 的调 Q 光脉冲输出.

2 实验

采用射频磁控溅射方法在 p 型 Si 衬底和石英衬底上沉积富硅二氧化硅薄膜, 选择衬底不加热或加热

到 200 °C 两种条件, 溅射室本底真空度为 6×10^{-4} Pa, 溅射氩气压为 3.1 Pa, 溅射功率为 300 W. 用高纯 Si-SiO₂ 复合靶, 改变 Si 片面积与靶的总面积的比例得到含硅量不同的样品. 采用氮气氛围中退火和真空退火两种方法, 通过高温退火使 Si 进入 SiO₂ 网络中, 生成均匀分布的纳米 Si. 在管式炉中氮气保护下退火温度分别为 900, 1000 和 1100 °C, 真空退火温度分别为 600, 700 和 800 °C, 退火时间均为 30 min.

采用 Burker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 ($\lambda = 0.251$ nm) 对样品进行 XRD 分析. PL 和 PLE 谱在 Varian 公司生产的 Cary Eclipse 荧光分光光度计上测得. 用 Unico 公司的 UV-2102 PCS 扫描型紫外-可见分光光度计测量吸收谱. 所有测试均在室温下进行. 调 Q 实验装置如图 1 所示, 选用 Nd:YAG 激光器的 1.06 μ m 激光, 激光器的工作重复率为每秒 1 次, 调节激光的泵浦光源脉冲氙灯的电压来控制输入激光能量. 实验中, 由平面镜 M2 和全反射凹面镜 M1 构成平凹腔, M2 的透过率为 40%, M1 的曲率半径为 3 m, 将沉积在石英衬底上

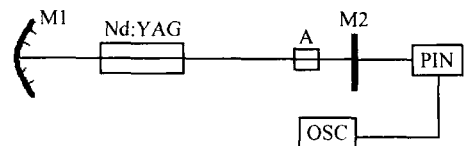


图 1 Nd:YAG 激光调 Q 实验装置

Fig. 1 Experimental setup for Nd:YAG laser Q-switching

* 国家自然科学基金重点资助项目 (批准号: 60336010)

† 通信作者. Email: hqguo@hqu.edu.cn

2005-08-18 收到

的样品 A 放在激光器谐振腔中,输出激光由 In-GaAs PIN 探测器接收并输入到 Tektronix TDS 3032B 数字存储示波器上存储和显示.

3 结果与分析

从 XRD 实验结果可知,600 和 700 退火样品的 XRD 图无明显的衍射特征峰出现,为非晶结构. 800 以上退火的样品有晶态衍射峰. 图 2 是 800 退火薄膜的 XRD 谱图,根据 Scherrer 公式计算得到 Si 纳米晶粒的平均尺寸为 3nm. 热退火处理是一种常用的使非晶态薄膜晶化的方法,通过外界传递给系统能量,达到一定温度时能量聚集使非晶 Si 开始固相晶化,发生非晶态向纳米相的转变,逐渐形成纳米 Si 镶嵌在 SiO₂ 中的结构形态. Zhu^[6]研究了纳米 Si 镶嵌 SiO₂ 薄膜,认为退火温度高于 800 时,硅晶化部分急剧增加,纳米 Si 和 SiO₂ 之间形成较陡的界面.

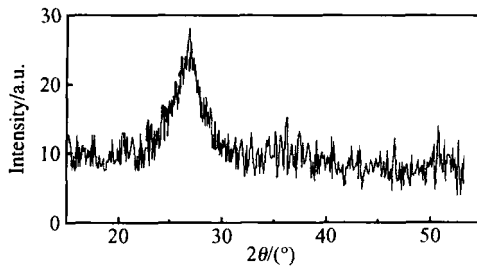


图 2 退火温度为 800 时 Si 镶嵌 SiO₂ 薄膜的 XRD 谱
Fig. 2 XRD spectrum of nc-Si/SiO₂ film annealed at 800

我们把复合靶中 Si 片面积与靶的总面积比为 10% 时沉积的薄膜分成若干块,分别在 900, 1000 和 1100 氮气保护下退火,样品在 Xe 灯的 510nm 线激发下的 PL 谱如图 3 所示. 发光峰位于 835nm, 退火温度改变时峰位没有明显移动,但发光强度有显著变化,1000 退火样品 PL 强度最强. 图 4 为上述不同温度退火样品在 Xe 灯 265nm 线激发下测得的 PL 谱,在 360 和 430nm 有两个很强的 PL 峰,1000 退火样品 PL 强度最强,360nm 峰位不随退火温度的变化而移动,430nm 峰位在 1100 退火后有一些蓝移.

不同温度退火的样品的吸收谱实验表明,其光学带隙比体硅带隙大,吸收边明显蓝移,说明由 SiO₂ 介质镶嵌的 Si 纳米量子点体系的能隙由于量子限制效应的作用被有效地增大. 当退火温度改变或膜层中 Si 原子的含量改变时, Si 纳米晶粒的尺寸随之改变,将引起带隙能量的改变. 在我们的实验中,当改变退火温度或改变复合靶中 Si 的比例时,

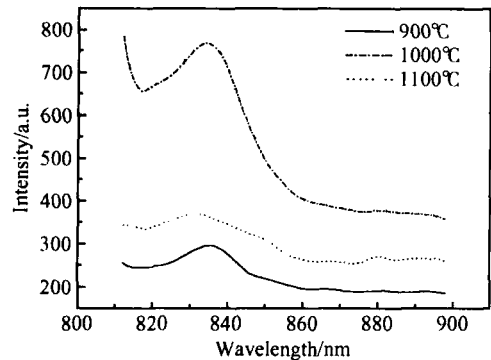


图 3 激发光波长 510nm 时不同温度退火样品的 PL 谱
Fig. 3 PL spectra of samples after annealing at different temperatures under excitation of 510nm

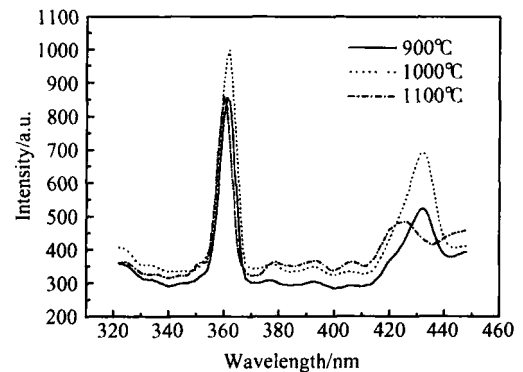


图 4 激发光波长 265nm 时不同温度退火样品的 PL 谱
Fig. 4 PL spectra of samples after annealing at different temperatures under excitation of 265nm

835nm 处 PL 的峰位都没有明显移动,这个现象不能单纯用量子限制效应来解释. 马智训^[2]研究了镶嵌在 SiO₂ 基质中纳米 Si 的吸收谱和光致发光谱,认为 Si/SiO₂ 量子点系统由于晶格失配, Si 晶粒表面的 Si-Si 键发生重构,出现了界面态,对发光有积极作用. 对此可以用量子限制效应-发光中心复合发光模型^[7]解释,光激发电子-空穴对在纳米 Si 粒中发生,再弛豫到 Si/SiO₂ 界面区域内的发光中心,经辐射复合而发光.

纳米 Si 的蓝光和紫光 PL 也受到人们的重视,对其发光机制存在较多的争议. 一种观点认为当采用特殊的工艺使 Si 晶粒尺寸为 1~2nm 时,其能隙值在 3~4eV,光致发光由量子限制效应所支配. 另一种观点认为 Si 纳米材料的蓝光发射不能由量子限制效应发光模型进行解释,而是源自与氧有关的缺陷. 我们样品的 XRD 和吸收谱实验表明 Si 晶粒尺寸在 3nm 以上,带隙宽度不够宽,纳米 Si 中光激发产生的电子-空穴对的辐射复合不可能发出蓝光和紫光. 为了进一步研究发光过程中光激发机制,我们测量了样品的 PL E 谱,发射波长固定在 360nm

处,改变激发光波长,测得的 PL E 谱有 234, 256 和 265nm 三个峰,而且峰位不随样品的退火温度而变化. 即激发光波长分别为 234, 256 和 265nm 时,得到很强的 360nm PL 峰. 一般认为,在 SiO₂ 系统中,位于约 250nm 的 PL E 峰来源于材料的中性氧空位缺陷态^[8], SiO₂ 中由氧空位引起的 B2 带光吸收产生电子-空穴对. 秦国刚等人提出的量子限制-发光中心复合发光模型^[7],认为对于纳米硅/氧化硅系统的 PL,其电子-空穴对有 3 种光激发-光发射过程: (1) 光激发和光发射都发生在纳米硅粒中; (2) 光激发发生在纳米硅粒中,光发射发生在与纳米硅粒相邻的氧化硅中的发光中心中; (3) 光激发和光发射都发生在氧化硅中的发光中心上. 可以认为在本实验中第三种过程起主导作用,光激发电子-空穴对发生在 SiO₂ 中,光发射也发生在 SiO₂ 中的发光中心上. Kohketsu 等人分析了 SiO₂ 的中性氧空位缺陷发光中心^[9],认为第一激发态包含 3 个子能态: E₁ (1) 5. 2eV (240nm), E₁ (2) 4. 6eV (260nm), 以及 E₁ (3) 4. 4eV (285nm). 吸收了不同光子能量的电子首先跃迁到这些子能态,然后可通过非辐射弛豫过程到达 E₂ 能态,最终发射出 3. 1eV (400 ~ 430nm) 光子而到达基态. 我们样品的 PL E 有 3 个峰,对应于 E₁ 的 3 个子能态,由于我们的样品与纯 SiO₂ 的中性氧空位缺陷周边状况不同,所以子能态的位置有些不同. 由 265nm 光激发跃迁到 E₁ 子能态的电子通过与多声子相互作用后和空穴直接复合,产生了 360nm PL 峰. 如 E₁ 子能态上的电子弛豫到 E₂ 能态后再发生辐射复合,则产生 430nm PL 峰. 由于退火温度不同影响了 E₂ 的位置,所以 430nm 峰位在 1100 退火后有一些移动.

图 5 是把样品作为可饱和吸收体放在 Nd YAG 激光器谐振腔中得到的调 Q 脉冲波形,单脉冲的半功率点宽度为 20ns,输出能量为 20mJ. 未放入样品时,Nd YAG 激光器自由运转输出脉冲用示波器进行观察和记录,发现其波形是由许多振幅、脉宽和间隔作随机变化的尖峰脉冲组成的. 将样品置于平面镜 M₂ 前,调节泵浦光源脉冲氙灯的电压,并对 M₁, M₂ 进行微调,获得单个调 Q 巨脉冲输出,示波器上观察到的调 Q 脉冲光滑而且非常稳定.

利用材料可饱和吸收特性的被动调 Q 技术具有结构简单、价格便宜、运转可靠等优点,在中小功率激光器中得到广泛应用. LiF F₂⁻ 色心晶体和掺 Cr 离子的各种晶体材料都可作为 Nd 激光器的固体被动调 Q 材料. 1996 年, Kajava 等人^[10]首次发现半导体材料 GaAs 也可用作 Nd 激光器的被动调 Q 材料,在二极管泵浦的 Nd YAG 激光器上用 GaAs 被动 Q 开关获得了最短为 3ns 的激光脉冲.

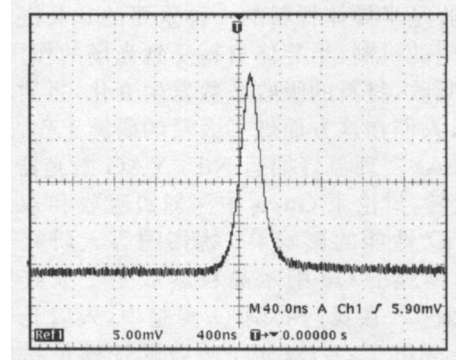


图 5 单脉冲调 Q 波形(水平坐标 40ns/div)

Fig. 5 Typical wave form of the Q-switched pulse (horizontal scale 40ns/div)

镶嵌在 SiO₂ 介质中的纳米 Si 有着相当大的表面-体积比,界面原子排列和键的组态有较大的无规则性,有大量的界面态存在,而且纳米 Si 中的电子和其他元激发均受到介质势垒的三维限域作用,表现出准零维的量子点的特征,其三阶光学非线性响应得到极大的增强. 刘宁宁等人研究了 a-Si/SiO₂ 超晶格中三阶非线性效应增强^[4]. 我们的前期工作研究了 a-Si/SiO₂ 和纳米 Si 薄膜的非线性光学特性^[5], Si 基纳米材料的非线性折射率比体 Si 大 3 个数量级,并观察到纳米 Si 薄膜中的激子光吸收饱和现象. 利用纳米 Si 镶嵌 SiO₂ 薄膜进行调 Q 实验,既是作为可饱和吸收体的一种应用,也是对其非线性光学特性的一种验证. 马智训等人^[2]研究了镶嵌在 SiO₂ 基质中纳米 Si 的吸收谱,发现在 0. 95 ~ 1. 6eV 之间存在着次带吸收,在 1. 1 ~ 1. 2eV 之间存在着一个吸收峰,认为这种次带吸收来自纳米 Si 表面态和缺陷态. 在多孔 Si 的吸收谱中也观察到类似的次带吸收,并将此归因于 Si 悬键^[11]. 朱美芳等人^[12]通过光热偏转谱(PDS)研究了 a-Si H 的 0. 9 ~ 1. 5eV 次带吸收,认为能隙中的缺陷态密度主要来自三配位的 Si 悬键 D,研究了缺陷态对次带吸收的贡献. 我们的样品在热退火之前是非晶态的,达到一定退火温度非晶 Si 才向纳米相转变,虽然通过热退火处理可以部分消除 Si 悬键缺陷,但仍然存在相当数量的缺陷态. 正因为纳米 Si 镶嵌 SiO₂ 薄膜存在大量的界面态和缺陷态,在 1. 06μm 附近有次带吸收峰,可以应用于 Nd YAG 激光器调 Q.

在调 Q 实验中激光波长为 1. 06μm,入射光子能量 $h\nu$ (1. 17eV) 小于能隙能量 E_g ,属于非共振非线性的情况. 非共振区是人们研制快速器件感兴趣的波段,可以避免共振区域较强的线性吸收带来的光损失,还具有光响应时间快的特点. 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^[14]. 双

光子吸收是半导体材料的一种重要的非共振非线性光学效应的机制,半导体材料受到光场的作用,经过双光子吸收,材料的吸收系数发生变化,折射率也发生变化,人们在这方面做了大量的研究工作.李平等用 GaAs 实现氙灯抽运 Nd YAG 激光器的被动调 Q 运转,讨论了 GaAs 中深能级吸收和双光子吸收对调 Q 性能的影响^[13].姚伟国等人研究了镶嵌在 SiO₂ 薄膜中 Ge 纳米晶粒的双光子吸收导致的蓝光发射^[14].在我们的调 Q 实验中,入射光子能量满足 $E < 2h\nu < 2E$,双光子吸收跃迁满足材料的光学带隙,而双光子吸收是三阶非线性效应,由于纳米 Si 镶嵌 SiO₂ 薄膜非线性效应比较强,双光子吸收具有可饱和特性,在 1.06 μ m 激光辐照下,样品产生类似 GaAs 的可饱和吸收.实验中发现 600 和 700 退火的样品没有调 Q 作用,800 退火的样品实现了被动调 Q 运转.原因在于 600 和 700 退火的样品为非晶结构,未形成纳米 Si,退火温度达 800 后, Si 晶化部分急剧增加,纳米 Si 和 SiO₂ 之间形成较陡的界面^[6],形成纳米 Si/SiO₂ 镶嵌结构.镶嵌在 SiO₂ 介质中的纳米 Si 受到介质势垒的三维限域作用,光学非线性效应大大增强,调 Q 实验也证明了纳米颗粒的限域作用是光学非线性增强的主要原因.纳米 Si-SiO₂ 薄膜的调 Q 性能,将在另文中作进一步的分析.与 GaAs 材料相比,我们得到的调 Q 脉冲宽度还不够窄,但 Si 基材料具有吸收损耗小、成本低廉的优点,在调 Q 光开关方面的应用有发展前途.

4 结论

在纳米 Si 镶嵌在 SiO₂ 的结构中,室温下观察到峰位位于 360,430 和 835nm 的光致发光,可以用量子限制-发光中心复合发光模型解释,前两个 PL 峰来源于 SiO₂ 中的中性氧空位缺陷,后一个 PL 峰光激发发生在纳米 Si 粒中,通过纳米 Si/SiO₂ 界面区域内的发光中心复合发光.用纳米 Si 镶嵌 SiO₂ 薄膜作为可饱和吸收体,在脉冲式 Nd YAG 激光器中实现被动调 Q,获得了脉宽为 20ns 的调 Q 脉冲输出,对调 Q 的机理进行了分析. Si 基纳米材料非线性光学效应强,具有实际应用价值.

参考文献

[1] Pavesi L, Negro L D, Mazzoleni C, et al. Optical gain in sili-

con nanocrystals. *Nature*, 2000, 408 : 440

- [2] Ma Zhixun, Liao Xianbo, Kong Guanglin, et al. Optical properties of nanocrystalline silicon embedded in SiO₂. *Science in China (Series A)*, 1999, 42(9) : 995
- [3] Qin G G, Li A P, Zhang B R, et al. Visible electroluminescence from semitransparent Au film/extra thin Si-rich silicon oxide film/p-Si structure. *J Appl Phys*, 1995, 78 : 2006
- [4] Liu Ningning, Sun Jiaming, Pan Shaohua, et al. Nonlinear optical property of a-Si/SiO₂ superlattice structure. *Chinese Science Bulletin*, 2000, 45(22) : 2383 (in Chinese) [刘宁宁, 孙甲明, 潘少华, 等. a-Si/SiO₂ 超晶格结构的非线性光学性质. *科学通报*, 2000, 45(22) : 2383]
- [5] Zhou Yingwu, Guo Hengqun, Cheng Buwen. Measurement of the nonlinearities of a-Si/SiO₂ MQW with Z-scan method. *Journal of Optoelectronics - Laser*, 1999, 10(5) : 431 (in Chinese) [周赢武, 郭亨群, 成步文. 用 Z 扫描法测量 a-Si/SiO₂ 多量子阱材料非线性折射率. *光电子 - 激光*, 1999, 10(5) : 431]
- [6] Zhu M, Chen G. Green/blue light emission and chemical feature of nanocrystalline silicon embedded in silicon-oxide thin film. *Appl Phys A*, 1997, 65 : 195
- [7] Qin G G. Extended quantum confinement/luminescence center model for photoluminescence from oxidized porous silicon and nanometer-Si-particle- or nanometer-Ge-particle-embedded silicon oxide films. *Material Research Bulletin*, 1998, 33 : 1857
- [8] Liao L S, Bao X M, Zheng X Q, et al. Blue luminescence from Si⁺-implanted SiO₂ films thermally grown on crystalline silicon. *Appl Phys Lett*, 1996, 68 : 850
- [9] Kohketsu M, Awazu K, Kawazoe H, et al. Photoluminescence centers in VAD SiO₂ glasses sintered under reducing or oxidizing atmospheres. *Jpn J Appl Phys*, 1989, 28 : 615
- [10] Kajava T T, Gaeta A L. Q switching of a diode-pumped Nd YAG laser with GaAs. *Opt Lett*, 1996, 21 : 1244
- [11] Chan M H, So S K, Cheah K W. Optical absorption of free-standing porous silicon films. *J Appl Phys*, 1996, 79 : 3273
- [12] Zhu Meifang, Luo Guangming. Defects and stability of a-Si H by simulations of photothermal deflection spectroscopy. *Acta Electronica Sinica*, 1996, 24(2) : 119 (in Chinese) [朱美芳, 罗光明. 用光热偏转谱拟合计算研究非晶硅缺陷态及其稳定性. *电子学报*, 1996, 24(2) : 119]
- [13] Li Ping, Wang Qingpu, Gao Da, et al. Study of a passively Q-switched Nd YAG laser with GaAs. *Acta Optica Sinica*, 2000, 20(6) : 774 (in Chinese) [李平, 王青圃, 高达, 等. GaAs 被动调 Q Nd YAG 激光器激光特性的研究. *光学学报*, 2000, 20(6) : 744]
- [14] Yao Weiguo, Yue Lanping, Qi Zhenzhong, et al. Visible photoluminescence of Ge nanocrystallites embedded in SiO₂ thin films. *Journal of Functional Material*, 1997, 28(5) : 477 (in Chinese) [姚伟国, 岳兰平, 戚震中, 等. 镶嵌在 SiO₂ 薄膜中的锗纳米晶粒的光致发光. *功能材料*, 1997, 28(5) : 477]

Photoluminescence and Application of Nonlinear Optical Property of nc-Si-SiO₂ Films *

Guo Hengqun^{1,†}, Lin Shangxin¹, and Wang Qiming²

(1 Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

(2 Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: nc-Si-SiO₂ films are prepared by RF magnetron sputtering technique and thermal annealing. The photoluminescence (PL) spectra at room temperature have 3 luminescent band peaks at 360, 430, and 835 nm, respectively. The PL mechanism is discussed in combination with absorption measurement, PL excitation, and X-ray diffraction. Passive Q-switched operation of Nd:YAG lasers is demonstrated with a nc-Si-SiO₂ film as a saturable absorber.

Key words: magnetron sputtering; nanocrystalline silicon; photoluminescence; passive Q-switching

PACC: 7855; 4265

Article ID: 0253-4177(2006)02-0345-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60336010)

† Corresponding author. Email: hqguo@hqu.edu.cn

Received 18 August 2005