

05;06;07

## Оптическая нелинейность в тонких пленках при низкой интенсивности света

© А.В. Хомченко, Е.В. Глазунов

Институт прикладной оптики НАН Белоруссии,  
212793 Могилев, Белоруссия  
e-mail: ipo@physics.belpak.mogilev.by

(Поступило в Редакцию 2 августа 2000 г. В окончательной редакции 19 февраля 2001 г.)

Волноводными методами исследована оптическая нелинейность в полупроводниковых и диэлектрических тонкопленочных структурах в условиях самовоздействия при интенсивности света менее  $0.1 \text{ W/cm}^2$  на длине волны излучения  $630 \text{ nm}$ . Обнаружены общие тенденции в зависимости оптических свойств от интенсивности света для полупроводниковых и диэлектрических пленок, многослойных тонкопленочных структур и пленок из стекол, легированных полупроводниками. Показано, что характер оптической нелинейности и значения нелинейных оптических постоянных определяются состоянием границ раздела фаз.

### Введение

При создании оптических устройств обработки информации используются материалы, показатель преломления или коэффициент поглощения которых зависят от интенсивности света. Наибольшие значения нелинейных оптических констант характерны для полупроводниковых материалов. Поэтому особое внимание уделяется созданию и разработке полупроводниковых материалов или структур с большой оптической нелинейностью [1]. Так как требуемые управляемые мощности при относительно небольшой интенсивности падающего света легко достигаются в оптических волноводах благодаря их малым поперечным размерам [2], то определенный интерес представляет оптическая нелинейность в волноводных полупроводниковых структурах.

Оптическая нелинейность в полупроводниковых материалах при различных механизмах, ответственных за ее существование, наблюдается обычно при интенсивности света по крайней мере  $\sim 10 \text{ W/cm}^2$ . В настоящей работе сообщается о наблюдении нелинейных изменений показателя преломления и коэффициента поглощения тонких пленок при интенсивности падающего света менее  $0.1 \text{ W/cm}^2$ . Измеренные при этом значения нелинейных показателя преломления и коэффициента поглощения достигали значений  $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{W}$ .

### Методика эксперимента

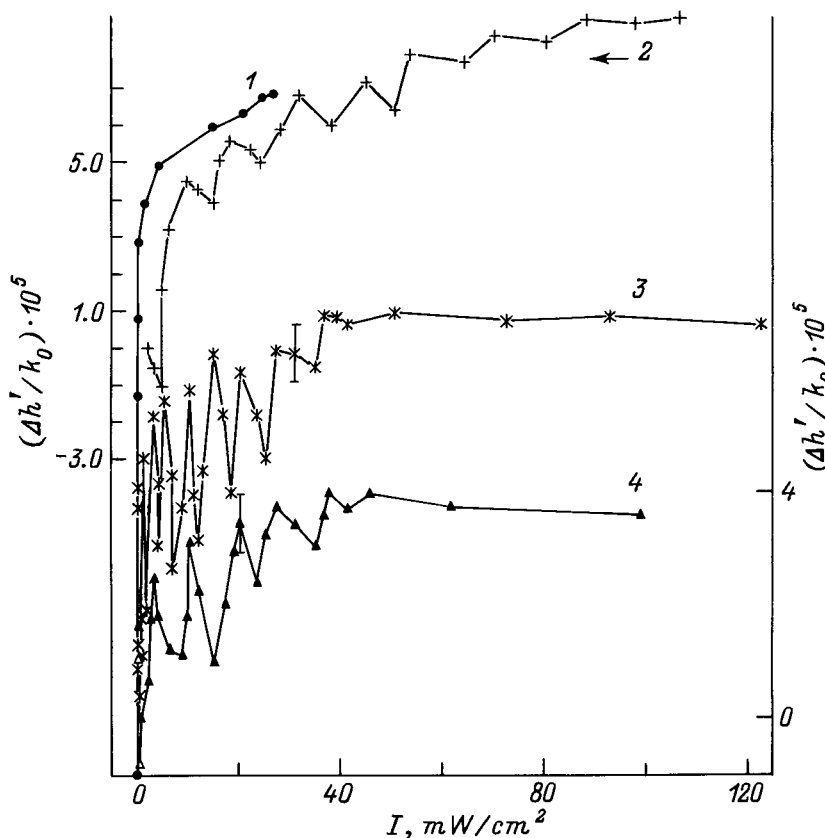
Исследуемые аморфные и поликристаллические тонкопленочные структуры были получены методами вакуумного осаждения. Пленки сульфида мышьяка были изготовлены методом термического испарения, пленки из селенида цинка, двуокиси олова и кварцевого стекла — ВЧ распылением керамических мишеней. Пленки GaSe были получены электронно-лучевым испарением. Тонкопленочные структуры пониженной размерности были получены распылением стекол, легированных полупроводниками, и послойным напылением ниобата лития,

двуокиси олова и кварцевого стекла. В многослойных структурах толщина слоев из кварцевого стекла составляла  $70 \text{ nm}$ , ниобата лития —  $50 \text{ nm}$ , двуокиси олова — от  $10$  до  $80 \text{ nm}$  и контролировалась по времени напыления. Показатель преломления кварцевых пленок был равен  $1.476$ , полученных распылением ниобата лития —  $2.160$ , двуокиси олова —  $\sim 2.0$ . Пленки двуокиси олова как компонент многослойной структуры получены распылением керамической мишени, ниобата лития — монокристаллической мишени ( $z$ -срез), а стеклянные пленки — распылением стекла ОС-12 и КВ. В качестве материала подложки были использованы оптические стекла КВ и К8. Температура подложки в процессе осаждения не превышала  $250^\circ\text{C}$ . Все пленки наносились в атмосфере аргона и кислорода (4:1), пленки из стекол, легированных полупроводниками, и пленки ZnSe — в атмосфере аргона.

Показатель преломления и коэффициент поглощения материала пленок были определены волноводным методом на длине волны излучения He-Ne лазера. С помощью призмного устройства связи в исследуемой структуре возбуждалась волноводная мода и измерялось пространственное распределение интенсивности в поперечном сечении светового пучка, отраженного от основания призмного устройства связи. Пространственное распределение интенсивности отраженного светового пучка регистрировалось с помощью матричного фотоприемника, расположенного в фокальной плоскости объектива. Обработка полученного распределения позволяла восстанавливать действительную  $h'$  и мнимую части  $h''$  постоянной распространения  $h$  волноводной моды ( $h = h' + ih''$ , где  $h' = \text{Re}h$ ,  $h'' = \text{Im}h$ ) [3]. Использование значений комплексного  $h$  для любых двух мод дает возможность определить показатель преломления, коэффициент поглощения материала и толщину пленки [4].

Параметр нелинейности волноводной структуры был определен по изменению формы регистрируемого сигнала в ходе последовательного увеличения интенсивности  $I$





**Рис. 1.** Изменение постоянной распространения при вариациях интенсивности падающего света для пленки  $As_2S_3$  (1) и пленок  $ZnSe$ , осажденных при температуре подложки 180 (2), 240 (3) и 250°C (4).

падающего светового пучка в условиях самовоздействия. Нелинейные показатель преломления  $n_2$  и коэффициент поглощения  $k_2$  материала исследуемой структуры можно найти, зная показатель преломления материала пленки и ее толщину, предварительно рассчитав поле волноводной моды [5]. Диапазон изменения мощности падающего излучения составлял  $0.5 \dots 500.0 \mu W$ . Радиус светового пучка на основании призмы связи не превышал  $200 \mu m$ .

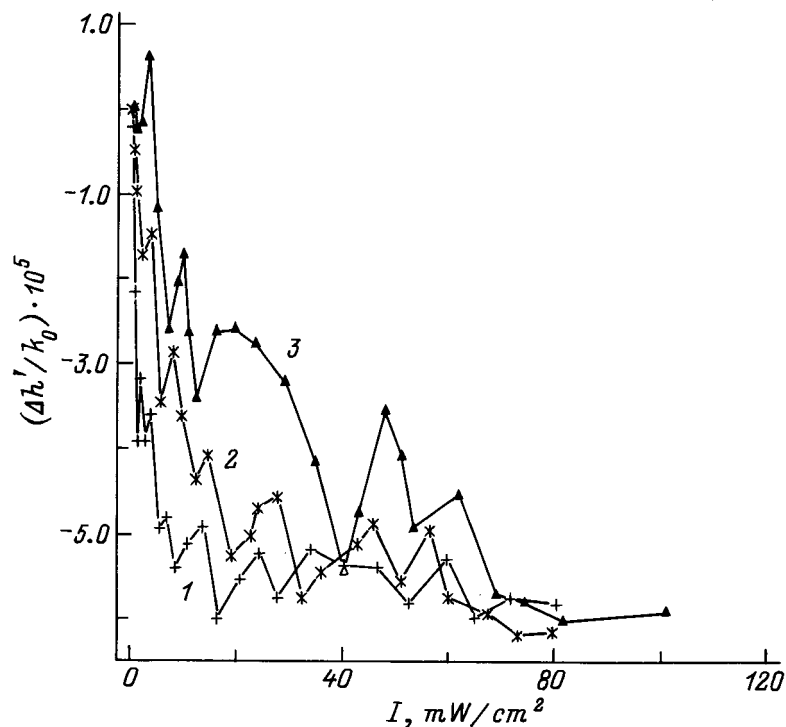
## Результаты и обсуждение

При исследовании оптической нелинейности в тонких пленках стеклообразного сульфида мышьяка были измерены нелинейные оптические постоянные в диапазоне интенсивности падающего светового пучка  $10 \dots 100 W/cm^2$ . Измерения выполнены в условиях самовоздействия на длине волны излучения  $0.63 \mu m$  [6]. Полученные значения нелинейной постоянной  $n_2 = 1.5 \cdot 10^{-5} cm^2/W$  удовлетворительно согласуются с результатами других работ [7]. Однако при проведении измерений в диапазоне интенсивности излучения менее  $0.1 W/cm^2$  обнаружена сильная нелинейная зависимость оптических параметров тонких пленок от интенсивности падающего светового пучка. На рис. 1 представлена зависимость  $\Delta h'(I) = h'(I) - h'(I_0)$  от

интенсивности падающего светового пучка для волноводной моды нулевого порядка ТЕ-поляризации, возбуждаемой в пленке  $As_2S_3$ , где  $I_0$  — значение интенсивности, при которой нелинейные эффекты в эксперименте еще не регистрировались. Здесь и далее приводятся значения  $h'$ , связанные с экспериментально измеряемым резонансным углом возбуждения  $\varphi$  волноводной моды выражением  $h' = k_0 n_p \cos \varphi$ , где  $n_p$  — показатель преломления призмного элемента связи,  $k_0$  — волновое число. В линейном случае  $h'$  — действительная часть постоянной распространения волноводной моды. Значение нелинейной постоянной  $n_2$  при этом составляло  $2.65 \cdot 10^{-3} cm^2/W$ . Аналогичный характер зависимости наблюдался при возбуждении в структуре волноводных мод более высокого порядка и различной поляризации. Изменения оптических параметров пленки, обусловленные повышением температуры пленки при поглощении света, были на пять порядков меньше регистрируемых значений [6]. Это свидетельствует о том, что наблюдаемая оптическая нелинейность носила нетепловой характер.

В ходе исследования поликристаллических пленок селенида цинка также обнаружены нелинейные изменения оптических свойств тонких пленок при вариациях световой мощности [8]. Зависимость изменения постоян-





**Рис. 2.** Зависимости  $\Delta h'(I)$  для пленок из цветных стекол, осажденных при температуре подложки 140 (1) и 190°C (3), до (1) и после термического отжига (2).

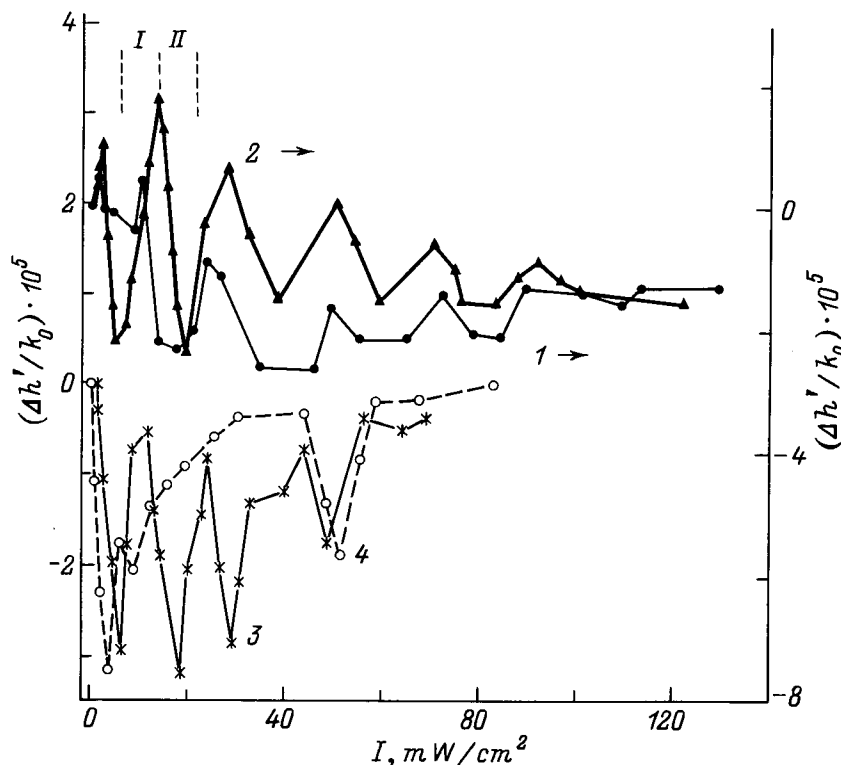
ной распространения моды от интенсивности падающего света приведена на рис. 1 (кривая 2). Значительный разброс получаемых значений  $h'$ , который намного превышал ошибку измерений ( $\delta h' = 5 \cdot 10^{-6}$ ) потребовал проведения более тщательных исследований нелинейных свойств пленок селенида цинка. Полученные зависимости  $h'(I)$  носили немонотонный характер и имели сложную структуру. Анализ результатов показал, что характер немонотонной зависимости и значение постоянной  $n_2$  материала пленки определялись ее кристаллическим качеством. Осажденные пленки были поликристаллическими и во всех случаях кристаллиты имели кубическую структуру с преимущественной ориентацией по (022) параллельно подложке. Других структур при идентификации дифрактограмм не обнаружено [8]. На рис. 1 приведены зависимости  $\Delta h'(I)$  для пленок, осажденных при различной температуре подложки 140, 180 и 250°C (кривые 2–4), при котором пленки имели средние размеры отдельных кристаллитов 19.7 и 12 nm соответственно.

При исследовании нелинейных оптических свойств тонкопленочных структур, полученных распылением стекол, легированных полупроводниками, (OC12) и керамических мишеней, в состав которых входили SiO<sub>2</sub> и CdSe, также наблюдалась немонотонная зависимость волноводных свойств пленок от интенсивности падающего света (рис. 2). При этом для данных структур сохраняется общая тенденция уменьшения  $h'$  и роста поглощения в пленке. И в этом случае амплитуда пиков,

наблюдаемых на кривой  $\Delta h'(I)$ , превышала ошибку измерений. Оптическая нелинейность в таких материалах определяется размерами полупроводниковых кристаллитов, внедренных в матрицу стекла [9]. Размеры таких кристаллитов можно изменять, проводя термический отжиг либо меняя условия осаждения пленки. На рис. 2 приведены зависимости  $\Delta h'(I)$  для пленок из стекла OC12 до и после термического отжига при температуре 400°C в течение 6 h. Увеличение температуры подложки в процессе осаждения пленки также меняет характер немонотонной зависимости оптических свойств пленок от интенсивности света (рис. 2, кривые 1 и 3).

Подобные исследования были выполнены для стеклообразных пленок сульфида мышьяка, поликристаллических пленок селенида цинка, оксида цинка, селенида галлия и пленок из стекол, легированных полупроводниками. Край собственного поглощения для этих материалов не всегда совпадает с длиной волны излучения 0.63 μm, а нелинейные изменения оптических свойств наблюдались во всех структурах. В связи с этим было выдвинуто предположение, что вероятной причиной наличия оптической нелинейности в них является эффект влияния поверхности и границ раздела фаз [10], и предпринята попытка моделирования подобной нелинейной среды путем создания многослойной структуры.

Структуры были изготовлены методом послойного осаждения ниобата лития и плавленого кварца. Зависимости изменения  $h'$  от интенсивности падающего излучения для многослойных структур приведены на



**Рис. 3.** Изменение  $h'$  в ходе последовательного увеличения интенсивности падающего света для моды нулевого порядка в многослойных структурах, содержащих пять (1) и шесть (2) слоев ниобата лития, в многослойной структуре на основе  $\text{SnO}_2$ , содержащей три (3) и один (4) проводящий слоя.

рис. 3. Они также носили немонотонный характер, причем кривые  $\Delta h'(I)$  имели 5 и 6 экстремальных точек для структур, содержащих пять и шесть слоев, полученных распылением мишени из ниобата лития. Нелинейный показатель преломления  $n_2$  и нелинейный коэффициент поглощения  $k_2$  в различных диапазонах изменения интенсивности были равны  $n_2^{(I)} = -2.1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{W}$ ,  $k_2^{(I)} = -6.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{W}$ ,  $n_2^{(II)} = 3.1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{W}$ ,  $k_2^{(II)} = -5.1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{W}$  (рис. 3, кривая 1). Большие значения  $n_2$  и  $k_2$  в области малых интенсивностей света позволяют использовать подобные структуры в качестве нелинейной оптической среды.

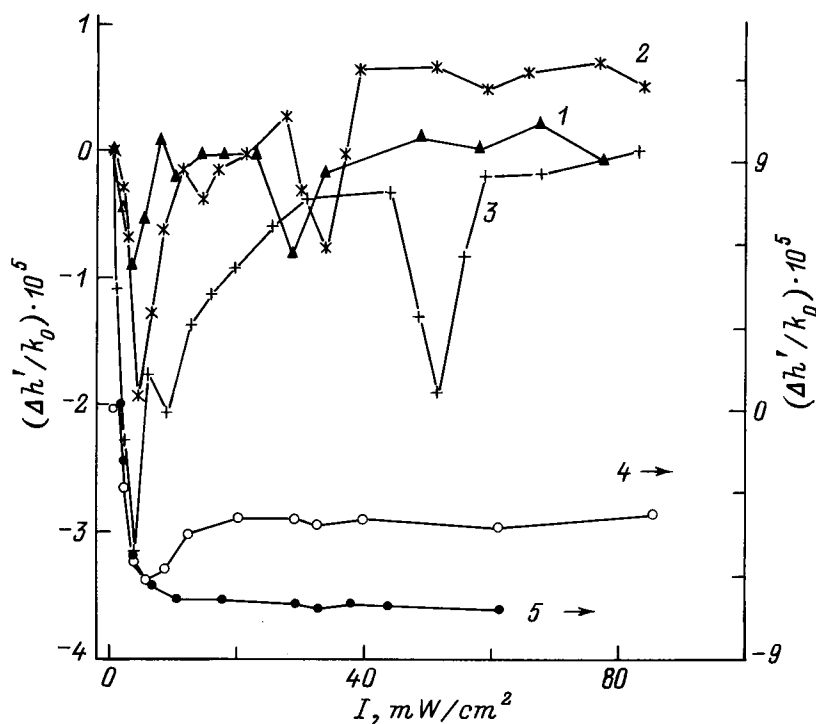
Еще один тип многослойных структур был изготовлен также послойным осаждением линейных в обычном понимании материалов: проводящей двуокиси олова и диэлектрика  $\text{SiO}_2$ . Такая структура с толщиной слоев около десяти нанометров моделировала нелинейную среду пониженной размерности. Зависимость  $\Delta h'(I)$  для структур, содержащих три слоя оксида олова, разделенных слоями диоксида кремния, представлена на рис. 3. Из приведенных результатов следует, что сложная структура приведенной кривой определяется количеством слоев в исследуемом образце. В структуре на основе оксида олова толщины проводящих пленок составляли 12, 24 и 36 nm. На кривой  $\Delta h'(I)$  также отчетливо прослеживаются три пика различной ширины. Приведенные ре-

зультаты могут служить доказательством того факта, что большей толщине слоя соответствует большая ширина пика на кривой. Форма зависимости  $\Delta h'(I)$  в области третьего пика ( $d_{\text{lauer}} = 36 \text{ nm}$ ) похожа на аналогичную зависимость для более толстой пленки ( $d_{\text{lauer}} = 120 \text{ nm}$ ), представленной на рис. 3 (кривая 4).

Уменьшение  $h'$  в ходе последовательного увеличения интенсивности света соответствует уменьшению показателя преломления материала пленки. При этом наблюдается увеличение коэффициента поглощения материала пленки. Рост коэффициента поглощения и уменьшение показателя преломления при возрастании интенсивности обычно связывают с возрастанием концентрации носителей заряда в полупроводниковом материале [11]. Анализ экспериментальных данных позволяет сделать следующее предположение о том, что оптическая нелинейность в таких структурах обусловлена электронными процессами на границах раздела полупроводник–диэлектрик.

При этом если для структуры выполняется условие  $|k_2^{(I)}| > |k_2^{(II)}|$ , то процессы, протекающие на границах каждого последующего слоя, увеличивают суммарное поглощение в многослойной структуре при возрастании интенсивности падающего света. Накапливая этот эффект, структура проявляет общую тенденцию роста поглощения. В противном случае ( $|k_2^{(I)}| < |k_2^{(II)}|$ ) мы будем наблюдать эффект "просветления" пленки при увеличении интенсивности падающего излучения. Протекание этих





**Рис. 4.** Зависимости  $\Delta h'(I)$  для многослойной структур  $\text{SnO}_2$  — подложка (1),  $\text{SnO}_2\text{—SiO}_x$  — подложка при коэффициенте поглощения пленки  $\text{SiO}_x$ , равном  $1.5 \cdot 10^{-5}$  (2) и  $5 \cdot 10^{-6}$  (3), для структуры призма–буферный слой– $\text{SnO}_2$  в атмосфере воздуха (4) и паров воды (5).

процессов, на наш взгляд, обуславливает немонотонный характер зависимости оптических свойств этих структур в области низких значений интенсивности падающего света.

Нелинейность оптических свойств многослойных структур существенно зависела от оптического качества диэлектрического слоя. На рис. 4 приведены зависимости  $\Delta h'(I)$  для трех пленок  $\text{SnO}_2$ , нанесенных на различные подложки в течение одного процесса осаждения. В качестве подложек при этом были использованы кварцевое стекло и структуры кварцевое стекло–пленка  $\text{SiO}_x$ . Пленки  $\text{SiO}_x$  были получены распылением плавленного кварца при различных условиях осаждения и имели отличия в стехиометрии состава, поэтому коэффициент поглощения материала пленки  $\text{SiO}_x$  был равен  $1.5 \cdot 10^{-5}$  (кривая 2) и  $5 \cdot 10^{-6}$  (кривая 3), толщина этих пленок составляла  $1 \mu\text{m}$ . Известно, что даже нейтральная аморфная подложка влияет на свойства тонкопленочных волноводов [12]. И в данном случае нелинейность оптических свойств была более ярко выражена в волноводных структурах, содержащих в качестве буферного слоя между подложкой и волноводом дефектную  $\text{SiO}_x$  пленку, имеющую более высокие значения коэффициента поглощения.

Следует отметить, что оптическая нелинейность при низких интенсивностях падающего излучения наблюдалась и в диэлектрических пленках. В пленках, полученных распылением плавленного кварца, были зарегистри-

рованы нелинейные изменения их оптических свойств. Значения нелинейной постоянной  $n_2$  при этом были значительно ниже, чем для полупроводниковых пленок или пленок из стекол, легированных полупроводниками, и составляли  $\sim 10^{-7} \text{cm}^2/\text{W}$ . Однако нелинейная зависимость оптических параметров от интенсивности падающего излучения уверенно регистрировалась только для пленок с нарушенной стехиометрией. При оптических потерях в волноводной пленке  $\sim 2 \text{dB/cm}$  этот эффект практически не наблюдался (рис. 5).

Очевидно, что участок фотоиндуцированного поглощения (рис. 3, диапазон I) с большой степенью достоверности можно связать с захватом генерируемых светом носителей заряда на энергетические уровни локализованных состояний в дефектной пленке двуокиси кремния. Природа локализованных состояний чаще всего обусловлена дефектами структуры пленки, поэтому представляется также возможным исследование пространственного распределения дефектов вблизи границ раздела в тонкопленочных структурах.

Если характер немонотонной зависимости параметров волноводной пленки от интенсивности падающего света связан с модификацией электронных состояний, обусловленных поверхностью, то его можно изменять, вводя газоподобные примеси в среду, окружающую пленку. При этом молекулы газа, адсорбированные на поверхности тонкопленочной структуры, могут как создавать дополнительные состояния, так и вызывать аннигиляцию элек-



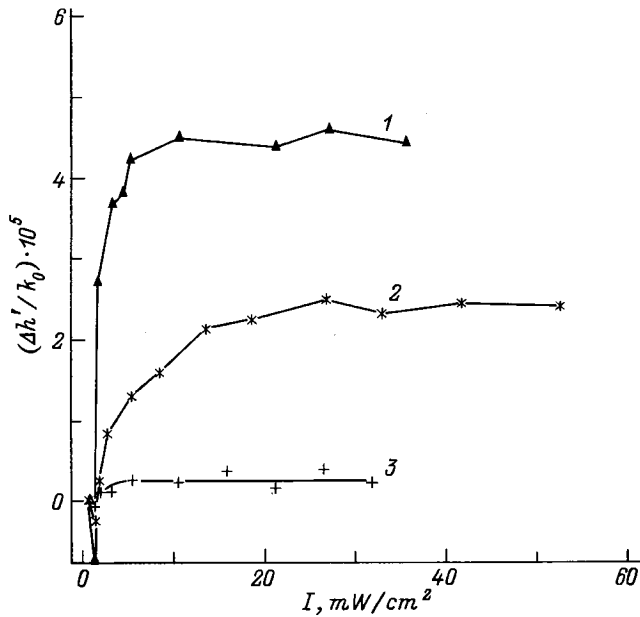


Рис. 5. Изменение  $h'(I)$  при вариациях интенсивности падающего света для кварцевых пленок с различным коэффициентом поглощения  $2 \cdot 10^{-5}$  (1),  $9 \cdot 10^{-6}$  (2) и  $3 \cdot 10^{-6}$  (3).

тронных уровней поверхностных состояний [13]. Для проведения подобных исследований была изготовлена волноводная структура, состоящая из пленок двуокиси кремния и двуокиси олова, последовательно осажденных на основание стеклянной призмы. В этом случае поверхность полупроводниковой пленки находится в открытом объеме, куда можно вводить газовые примеси. Известно, что пары воды активно блокируют уровни поверхностных состояний [14]. Поэтому, естественно, мы рассчитывали, что при проведении подобных измерений в атмосфере паров воды эффект уменьшения поглощения в пленке (и увеличения  $h'$ ) будет подавляться. Результаты проведенных исследований зависимости параметров волноводной пленки от интенсивности падающего света в атмосфере водяных паров и на воздухе представлены на рис. 4 (кривые 4, 5). При этом участок уменьшения показателя преломления при возрастании поглощения в пленке при малых интенсивностях падающего света сохранялся, а "просветление" при контакте волноводной пленки с парами воды не наблюдалось. Таким образом, наше предположение о влиянии границ раздела на нелинейность оптических свойств многослойных структур представляется вполне оправданным.

Приведенные выше рассуждения, на наш взгляд, применимы и к нелинейным структурам на основе стекол, легированных полупроводниками (рис. 2). Однако в этом случае под границей раздела полупроводник-диэлектрик мы должны понимать поверхность полупроводникового кристаллита, внедренного в стеклянную матрицу. Пленки имели приблизительно одинаковый статистический размер кристаллитов (кривая 1) сразу же после их

осаждения. После термического отжига их размер изменялся, изменялось и статистическое распределение по размеру (кривая 2). Аналогичные изменения в характере зависимости наблюдаются при увеличении температуры подложки в процессе осаждения пленки (кривая 3). При этом по аналогии с многослойными структурами мы можем предположить, что большему размеру кристаллитов соответствует больший период пиков в зависимости  $\Delta h(I)$  (рис. 3, кривая 3).

Изложенные результаты, на наш взгляд, свидетельствуют о схожести процессов, протекающих в рассматриваемых тонкопленочных структурах и объясняющих немонотонный характер зависимости их оптических свойств от интенсивности излучения.

При освещении полупроводника светом происходят генерация электронно-дырочных пар и их диффузия в объеме полупроводника. Так как толщина полупроводниковой пленки намного меньше слоя экранирования, то можно говорить о поверхностной генерации носителей заряда, точнее о генерации зарядов в слое вблизи поверхности полупроводника. В этом случае уравнение баланса носителей заряда вблизи поверхности будет иметь вид

$$g_s = \frac{1}{e} j_s(O) + S \delta n_s,$$

где  $g_s$  — скорость поверхностной генерации;  $S \delta n_s$  — скорость убывания носителей заряда, обусловленного поверхностной рекомбинацией;  $j_s(O)$  — ток носителей заряда вблизи поверхности [15].

Уравнение записано в приближении независимости  $g_s$  от коэффициента поглощения материала пленки. Так как спектральная частота падающих фотонов находится в области несобственного поглощения, а концентрация поверхностных состояний может достигать значений, равных числу атомов на поверхности пленки, то  $j_s(O) < 0$ . В таком случае поток носителей заряда направлен к поверхности полупроводника. Заполнение свободных энергетических уровней поверхностных состояний приводит к уменьшению поглощения в пленке. Следует также отметить, что не все поверхностные состояния участвуют в процессах рекомбинации. Для части состояний доступны лишь переходы зона-уровень и энергетический уровень является ловушкой. Тогда процесс фотоиндуцированного потемнения в тонкопленочных структурах может быть интерпретирован в рамках двухуровневой энергетической модели оптической перезарядки глубоких примесных уровней, расположенных в запрещенной зоне.

Протекание этих конкурирующих процессов на границах раздела фаз и обуславливает немонотонный характер зависимости оптических свойств тонкопленочных структур от интенсивности зондирующего светового пучка.

## Заключение

Обнаружена и исследована волноводными методами оптическая нелинейность в полупроводниковых и диэлектрических тонкопленочных структурах в диапазоне



интенсивности света менее  $0.1 \text{ W/cm}^2$  на длине волны излучения 630 nm. Изучены общие тенденции в зависимости оптических свойств от интенсивности света для многослойных структур, поликристаллических пленок и пленок из стеков, легированных полупроводниками. Показано, что для полупроводниковых структур пониженной размерности характер оптической нелинейности определяется качеством границы раздела полупроводник–диэлектрическая матрица, а для поликристаллических пленок — степенью кристалличности и размерами отдельных кристаллитов. Предложенный подход позволяет объяснить нелинейное изменение оптических свойств тонкопленочных структур, обусловленное электронными процессами возбуждения, захвата и рекомбинации носителей на границах раздела полупроводниковой пленки.

Автор выражает благодарность А.И. Войтенкову за плодотворное обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

## Список литературы

- [1] Гиббс Х. Оптическая бистабильность: Управление светом с помощью света. Пер. с англ. / Под ред. Ф.В. Карпушко. М.: Мир, 1988. 520 с.
- [2] Хаус Х. Волны и поля в оптоэлектронике. Пер. с англ. Под ред. К.Ф. Шипилова. М.: Мир, 1988, 432 с.
- [3] Редько В.П., Романенко А.А., Сотский А.Б., Хомченко А.В. / Патент РФ. № 2022247. БИ. 1994. № 20. 184 с.
- [4] Сотский А.Б., Романенко А.А., Хомченко А.В., Примак И.У. // РиЭ. электрон. 1999. Т. 44. № 5. С. 1–9.
- [5] Сотский А.Б., Хомченко А.В., Сотская Л.И. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 16. С. 49–54.
- [6] Сотский А.Б., Хомченко А.В., Сотская Л.И. // Опт. и спектр. 1995. Т. 78. № 3. С. 502–511.
- [7] Виноградов А.Ю., Сморгонская Э.А., Шифрин Е.И. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 7. С. 642–645.
- [8] Хомченко А.В. // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 9. С. 60–63.
- [9] Геворкян С.Ш., Никоноров Н.В. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 13. С. 32–36.
- [10] Garonenko S.V. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystal. Cambridge, 1998. 245 p.
- [11] Khotchenko A.V., Red'ko V.P. // Guides-Wave Optics. Proc. SPIE. 1993. Vol. 1932. P. 14–23.
- [12] Хансперджер Р. Интегральная оптика. Теория и технология. М.: Мир, 1985. 384 с.
- [13] Зенгуил Э. Физика поверхности. М.: Мир, 1990. 536 с.
- [14] Физика гидрогенизированного аморфного кремния. Вып. 2. Электронные и колебательные свойства / Под ред. Дж. Джоунопулоса, Дж. Люковски. М.: Мир, 1988. 448 с.
- [15] Бонч-Бруевич В.Л., Калашиников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 670 с.

