

國立交通大學

光電工程研究所

碩士論文

矽氧極化奈米結構非線性光學特性之研究

Nonlinear Optical Studies of Si-O Polar Nanostructures



研究生：許乃今

指導教授：潘犀靈 教授

中華民國九十五年七月

矽氧極化奈米結構非線性光學特性之研究

Nonlinear Optical Studies of Si-O Polar Nanostructures

研究生：許乃今

Student: Nai-Chin Hsu

指導老師：潘犀靈 教授

Advisor : Prof. Ci-Ling Pan

國立交通大學



A Dissertation

Submitted to Institute of Electro-Optical Engineering
College of Electrical Engineering and Computer Science
National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of
Master of Engineering

In

Electro-Optical Engineering

July 2006

Hsinch, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年七月

矽氧極化奈米結構非線性光學特性之研究

研究生：許乃今

指導老師：潘犀靈 教授

國立交通大學光電工程研究所



在本論文中我們利用非線性光學技術探討新型材料『二氧化矽孔洞陣列嵌入矽奈米晶體』的鐵電特性。我們估計材料的有效二階非線性係數為 $d_{\text{eff}}=3.7 \text{ pm/V}$ ，並發現材料在波長 480 nm 附近有強烈的共振現象。此材料的SFG訊號是來自於二極化項 (dipole)，確定樣品為具有鐵電性質的材料。改變材料溫度，我們發現其合頻訊號隨溫度增加，合頻訊號遞減，到達 623K時，合頻訊號強度降為零。也就是說，材料的鐵電性質完全消失。由此實驗，我們用理論擬合出本材料之居里溫度為 567K，此外樣品回溫過程中其鐵電性質亦具有恢復性。

Nonlinear Optical Studies of Si-O Polar Nanostructures

Student: Nai-Chin Hsu

Advisor: Prof. Ci-Ling Pan

Institute of Electro-Optical Engineering
College of Electrical Engineering and Computer Science
National Chiao Tung University



A novel material of Si nanocrystals (Si-nc) embedded in a three-dimensional array of mesoporous silica matrix has been studied by nonlinear optical techniques. A resonance features around 480 nm were observed in the dipole induced sum frequency generation (SFG) from as grown samples. The effective second-order nonlinear coefficient is estimated to be $d_{\text{eff}}=3.7$ pm/V. The effect of optical SFG signals from this material by heating and cooling processes has also been investigated. The Curie temperature of the material was thus determined to be 567K. Our result confirms room-temperature ferroelectricity in Si-nc for the first time to our knowledge.

致謝

在碩士班這兩年期間，首先感謝我的指導老師 潘犀靈教授，提供良好的實驗環境以及無私的指導與照顧，讓學生在碩士生涯中成長許多。接著感謝王興宗教授與郭浩中教授，短短三個月中，也讓我學習了許多量測技術。修課方面，要感謝所有授課老師，盡心盡力的教導，尤其是謝文峰教授與黃中堦教授，真是太常打擾你們了。實驗方面，要感謝的有：謝嘉民博士以及其工程師賴一凡學長，你們熱心的提供樣品並在實驗上給於突破性的建議。黃中堦教授與李晁達教授在非線性光學研究中，無私的指教與修正學生的理論觀念。提供PL量測的郭浩中老師，以及其學生游敏、高宗鼎、枋志堯同學的協助。提供吸收光譜儀的許根玉老師，以及其學生俊華學長的協助。提供皮秒雷射系統的黃中堦教授，以及其學生陳明彰學長的幫忙。提供Z-scan量測的謝文峰老師，以及其學生許智章學長與穎書學妹的協助；還有也是提供z-scan量測的中正大學魏台輝教授，以及其學生陳震偉學長的幫忙。

接下來要謝謝實驗室的伙伴們：陳晉瑋學長，Moya一年多來帶領著我享受作實驗的酸甜苦辣，傳授認真不輕言放棄的精神，以及論文寫作上的指正。王怡超學長Mika，謝謝你溫柔的關心與幫忙，你真是個心思細膩的學長啊。非常感謝江文智學弟在程式上的幫忙。謝謝已經畢業的學長們，阿隆、仔仔、CC、小冷、小壯、小高、宗翰和羅誠，讓我碩一生活不孤單，我也會記得八壯士山的。謝謝家誠、志宇同學和老劉、卓帆、宇泰、宗達學長，實驗的協助與平日的關心。還有學弟妹，宜貞、彥毓、韋文、君豪、哲睿、昀浦，在我實驗忙碌時，熱心地買便當與幫忙處理瑣事，也謝謝你們的香奈兒禮物與祝福之花喔。

再來要謝謝朋友與同學：第一大功臣展榕，你無私的傳授模擬觀念，協助我順利完成物理年會報告。我的美麗室友，維德、冠潔和維真，你們是我遇過最棒的室友了，讓我在每日奮鬥後，有個溫馨與舒適的避風港。在這邊認識到超棒的女孩佳瑩，我們怎麼可以這麼有話聊呢？以及歌神博任，你是我認識人中最會唱歌與最大孩子氣的。還有大學同學的互相鼓勵，尤其是大大、家麟、小茶、明前，在我生病時照顧我，難過時陪伴著我。從高中就一直陪伴著我的凱齡，以及默默支持與後防隨時待命的震偉，還有好多好多的同學朋友，謝謝你們的加油與鼓勵喔。

最後要感謝我的家人，媽媽的支持賦予我神奇的力量，爸爸的擔心，姊姊的心靈輔導，哥哥弟弟的加油，新竹表哥表嫂平日的照顧，因為你們我才能勇敢地克服困難，完成碩士學位。

帶著歡笑與淚水編織而成的回憶，邁向下個新奇的旅程，再會了交大。

許乃今 于 風城 交大
民國九十五年七月

目錄：

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iii
第一章 緒論與文獻回顧	
1.1：簡介.....	1
1.2：鐵電材料之基本結構與特徵.....	3
1.3：矽奈米晶體.....	8
第二章 材料特性	
2.1：材料製備與成長.....	12
2.2：樣品結構分析.....	13
2.3：電性量測.....	14
第三章 理論分析方法	
3.1：SFG 與材料極化結構的相關性研究.....	16
3.2：二階非線性係數之數值分析.....	19
第四章 光學量測結果與討論	
4.1：PL 量測.....	26
4.2：吸收光譜量測.....	29
4.3：皮秒雷射 SFG 量測.....	30

4.4 : 飛秒雷射 SFG 量測.....	32
4.5 : 鐵電特性的變溫量測.....	39
4.6 : Z-scan 的量測.....	42
第五章 結論與未來展望.....	47



第一章 緒論

本章先在 1.1 節中簡單介紹目前鐵電材料的趨勢與特性，進一步在 2.2 節介紹鐵電材料的基本結構與特徵；接著在 3.3 節中討論矽在奈米尺度下的特性，並回顧有關矽奈米晶體的非線性光學二倍頻之研究。

1.1：簡介

鐵電材料[1][2]至今已被廣泛地應用在各種元件的開發，諸如：感應器[3]、制動器[4]、以及一些電子記憶元件[5][6]。例如：FERAM (ferroelectric random-access memories) 在原理上可以在奈秒的等級進行『讀與寫』操作，而且具有非常長時的記憶時間，並且允許幾乎是無限次循環的操作狀態[6]。

鐵電材料這種自發性的極化特性，主要是因為偶極矩在外加電場的影響下，能夠自行改變切換其方向性，而具有這種不會消失的電極化特性的原因，是來自於“非中心對稱”(non-centrosymmetric) 的晶體結構。矽的塊材並沒有具備鐵電的特性，是因為矽的塊材是具有一個完美的鑽石結構，並不會因為晶體結構內離子的位移而產生淨二極化的特性。至目前為止，已有多數的研究團隊致力於開發非矽晶型的鐵電薄膜並結合成熟的矽基材半導體成長技術，例如鋇酸鉛—鈦酸鉛系統 (稱為 PZT 系統) 等[2][6]。因此，更加速造就了 FERAM 的發展。

但是，有以下幾點是需要注要的：第一，PZT 薄膜與矽基板介面之間的反應，容易形成移動的離子與低的記憶能力，這個結果很難得到良好的鐵電材料與矽基板的介面。第二，此種以矽基材半導體電路的製程生產線上，難免會有一些金屬離子會造成非矽晶型的鐵電薄膜的污染，因為這也是此種技術所面臨的主要考量[1]。因為，結合半導體電路成長技術，積極發展一個以矽基板為主的鐵電薄膜，並具有高度的記憶能力，是未來研究的一大挑戰。

在奈米的尺度裡，材料裡的原子在界面的數目與在塊材裡的數目的比例可以急速地增加，所以奈米結構材料的界面性質，可以開發出很多高功能的元件系統[7][8]，正因為如此的考量，自嵌入二氧化矽孔洞陣列（ self-assembled mesoporous silica, MS)[9][10] 是一個極具吸引力的材料，因為它具有相當大的內部表面積以及可控制的奈米孔洞結構。目前已有研究團體針對此結構發表成果[11]，例如，將三維的矽奈米晶體嵌入此二氧化矽孔洞陣列中，其發出的藍光激發螢光（PL）有增強的趨勢。

因此，在本研究論文裡，將針對二氧化矽孔洞陣列中嵌入的矽奈米晶體所構成的矽氧極化奈米結構界面，探討此種新型的非矽基材、非鈣鈦酸型的鐵電薄膜特性，並利用光學量測的方法，逐步深入探討此新型鐵電材料的非線性光學性質。

本研究論文內容第一章，先簡單介紹目前鐵電材料的趨勢與特性，進一步介紹鐵電材料的基本結構與特徵；接著討論矽在奈米尺度下的特性，並回顧有關矽奈米晶體的非線性光學二倍頻之研究。第二章，將介紹由國家奈米元件實驗室謝嘉民博士研究團隊所設計製造的新型材料。依序介紹材料的製備與成長，分析樣品之結構，以及樣品電性量測初步證明新型材料具有鐵電性質。第三章，將二階非線性光學合頻產生（SFG）與本實驗所研究的材料做相關性討論，並由實驗條件計算出樣品在此實驗狀態下的有效二階非線性係數 $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ 。第四章，將樣品作一系列的光學量測，有光激發螢光光譜、吸收光譜、皮秒雷射SFG量測、飛秒雷射SFG量測、鐵電特性的變溫量測、Z-scan的量測。從中獲得知樣品的光學特性（如共振帶波長、吸收波段及放光波長、非線性折射）；另也證實單邊矽氧鍵結的樣品具有鐵電特性，並擬合出此材料的居里溫度。第五章，對此新型材料的光學實驗量測成果與分析作個總論和未來展望。

1.2：鐵電材料之基本結構與特徵

材料的性質與其晶體結構有非常密切的關聯性[17]。依照空間對稱的原理，晶體可以分成三十二種點群（point group）。在這三十二種點群中，除了十種晶體因為具有中心對稱而不具任何極性（polarity）之外，其餘的有二十一種點群具有非中心對稱的結構，並且具有至少一個以上的特定晶體方向（crystallographical direction），在經過對稱運作（symmetry operation）之後，無法完全一致（coincidence）。而這些點群，除了點群 432 之外，具有沿特定方向軸的壓電效應（piezoelectric effect）。點群 432 雖然不具中心對稱，但是經過與其他對稱元素結合運作之後，其並不具有壓電特性。

在此二十種具有壓電特性的點群中，有十種只具有單一旋轉軸，而無垂直於此軸之鏡面對稱，具有自發極化性（spontaneous polarization），被稱為極性晶體（polar crystal），這十種點群分別為 1、2、4、4mm、3、3m、6 以及 6mm。一個晶體具有自發極化可視為晶體中的陰離子或陽離子往單一方向偏移，而產生偶極矩（dipole moment）。在某些溫度範圍內，晶體中的陰陽離子各在其具有最低自由能的平衡位置，而陰陽離子中心並不一致，即展現了自發極化。自發極化的單位定義為垂直極化方向之單位面積的電荷量，或是單位體積之偶極矩。由於電性和晶體結構的關係密切，自發極化方向通常都和晶體的某特定方向一致。極化現象常被表面附著的電荷所掩蓋，當晶體溫度改變時，若自發極化量會隨溫度的變化而改變，稱之為熱釋電性（pyroelectricity）。在熱釋電晶體中有一個次群，其自發極化會隨著外加電場的變化而改變其方向，稱之為鐵電性（ferroelectricity）。與壓電性和熱釋電性不同，鐵電性無法由晶體結構推導出來，必需要經由電性量測來確定。鐵電性的得名，是由於這種現象與磁性材料中的鐵磁性（ferromagnetism）非常相似而來，而這些鐵電性材料並不一定含有鐵的成份在內。壓電性材料、熱釋電性材料與鐵電性材料的相屬關係如圖1-1 所示。

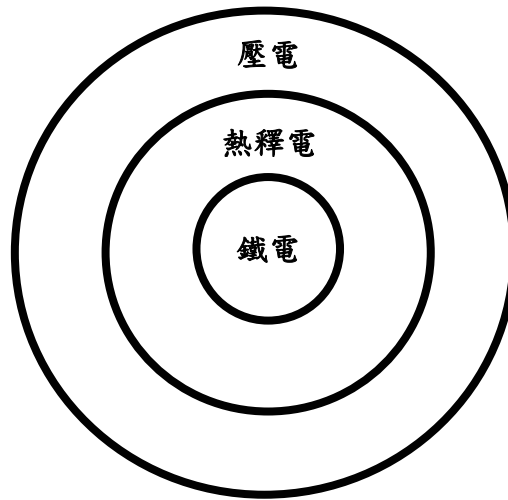


圖 1-1：壓電性材料、熱釋電性材料與鐵電性材料的相屬關係圖

爲了降低自由能，電偶極矩（electric dipole）會在晶體內某一區域作同向排列，此區域稱之爲鐵電域（ferroelectric domain），而其臨近區域則會有另外的鐵電域形成，其極化方向可能會在不同的方向。不同鐵電域之界面稱之爲域壁（domain wall），域壁非常薄，厚度通常只有幾個晶格。整個鐵電晶體通常內含多個鐵電域，以降低其自由能，是否具有“淨極化量”則要看不同鐵電域數目的多寡以及極化的方向來決定。當有適當強度的外加電場時，域壁會移動使得鐵電域的方向盡量平行於外加電場，造成晶體的淨極化量不爲零。鐵電域移動的動態特性或稱爲扭轉爲異向性（anisotropic），且與溫度和電場有關。在施加電場時，不止原先的域壁會移動，若原有鐵電域之方向和施加電場方向不同，在此鐵電域內會形成和電場方向相同的新鐵電域，而新的域壁也隨電場移動，稱之爲成核（nucleation）及成長（growth）。施加電場的效應可用一電滯曲線（ferroelectric hysteresis loop）來加以說明。如圖 1-2所示，爲一極化（P）與外加電場（E）之關係圖。

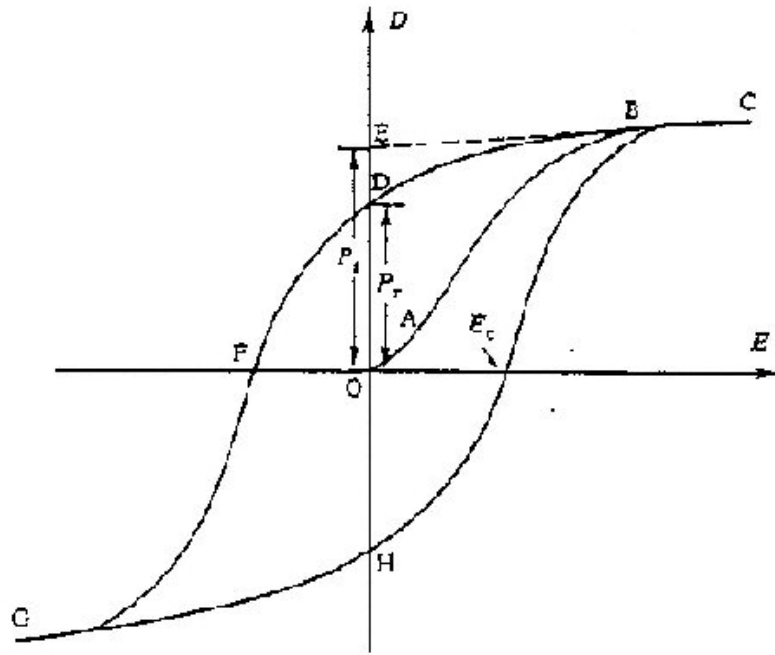


圖 1-2：典型鐵電材料之電滯曲線 [17]

假設一淨極化量為零的鐵電材料，當其未經極化時，位於原點 O 處，施加一小電場時， $P - E$ 之間是線性關係，因為電場並不足以扭轉電域，晶體只表現出正常的介電材料行爲，即順電性 (paraelectric)，如圖 1-2 之 OA 線段。當外加電場增強時，一部份反向電域開始扭轉，使得極化量快速增加 (OAB 路徑)，持續增加電場，此時晶體已經完全是正向的電域 (線段 BC)，因此極化量的增加來自於晶格的繼續扭曲，但對整體極化量的提升有限，顯現順電性。若電場降至零，極化量逐漸減小，但並不循原先路徑，而延著 CBD 。在此過程，雖然電場已經消失，但是某些電域仍然保持正向，表現出殘留極化 (remanent polarization, P_r) 的現象。沿 CB 作一直線交縱軸於 E 點，稱爲自發極化值 (spontaneous polarization, P_s)。若是加負電場則使極化值逐漸下降至零，此時之電場稱之爲矯頑電場 (coercive field, E_c)，再持續增加負電場則會使偶極矩完全反向。此種極化與電場之關係由電滯曲線 ($CDFGHC$) 來表示。由於此極化現象的產生，鐵電材料可以得到相當高的介電常數值。

鐵電材料的 P - E 特性可以用圖 1-3 之 Sawyer - Tower 電路來觀察。將待測鐵電電容 C_f 與一介電損失很小之已知線性電容 C_o 串聯， C_o 必須遠大於 C_f ，則波形產生器送出交流電壓訊號時，電壓大部份施加於 C_f 上，即 C_f 所受電壓約等於 V_x 。串聯的 C_f 與 C_o 上儲存之電量大約相等，由 V_y 即可得知 C_o (即 C_f) 之電量。由示波器上，以 V_x 為橫軸，以 V_y 為縱軸，即可顯示出受測鐵電材料 C_f 之 P - E 曲線。

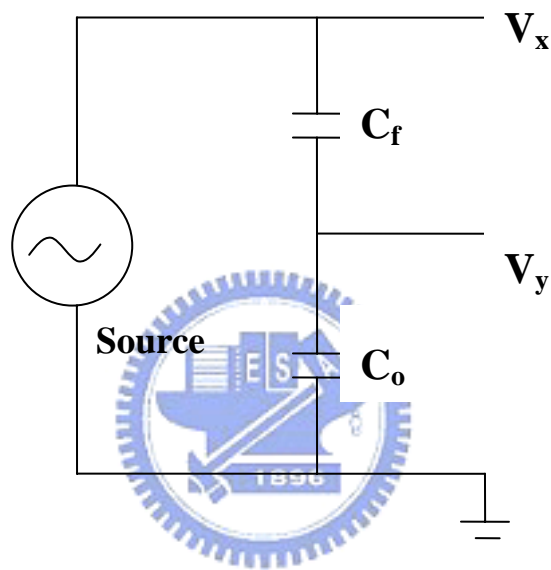


圖 1-3 : Sawyer-Tower 線路圖

鐵電性質往往只在某一個溫度範圍內表現出來，在這個範圍內，鐵電材料以一種非中心對稱的晶體結構存在，在一個臨界溫度 T_c 以上， T_c 稱為居禮溫度 (Curie temperature)，晶體會轉變成一個具有中心對稱的晶體結構，此時鐵電材料將不再具有鐵電性，只有加了電場時才会有極化強度，這時晶體成爲順電性。有時溫度再降低，會由某一結構之鐵電相轉換成另一結構之鐵電相，此溫度稱之爲轉換溫度 (transition temperature)。大部份鐵電材料在接近居禮點會有很高的介電常數值，其介電常數與溫度在居禮點以上的關係可由下列式子表示： $\epsilon = \epsilon_0 + C/(T - T_0)$ ， C 表示居禮－外斯常數 (Curie - Weiss constant)、 T_0 爲居禮－

外斯溫度 T_0 與 T_c 並不一樣，當一階相變化 (first order phase transformation) 時， $T_0 < T_c$ ；如果為二階相變化 (second order phase transformation) 時，則 $T_0 = T_c$ 。



1.3：矽奈米晶體

矽本身不具有鐵電性質，主要原因是矽本身為鑽石結構，屬於中心對稱的材料，不具有淨二極化量（net dipolar polarization）。矽的能階為 1.12 電子伏特，相當於波長 1.1 μm 。

但如果我們把尺度縮小到奈米等級，就有很不一樣的現象出現。因為相對於塊材而言，奈米晶體的表面原子數量與內部塊材的原子數量之比值會快速增加。奈米結構的材料之界面特性將會有新的機能[7][8]。所以在二氧化矽孔洞陣列裡，嵌進矽奈米晶體，這種特殊材料與矽塊材有截然不同的現象。譬如，此特殊材料會發出藍螢光（blue photoluminescence），能階為 2.7 電子伏特，相當於波長 460nm；另外，從這特殊材料的介面鍵結產生出鐵電性質，可提供作為以二氧化矽作為基板不含鉛鈦酸鉛的鐵電材料。

二氧化矽薄膜嵌入矽奈米晶體，此材料已有多方面的應用，譬如：電子元件[12]、光電元件[13]、發光元件[14]以及快速電子記憶元件。一般評估這些元件的性能有兩種方式[15]：第一種在製程中，藉由光激發螢光（photoluminescence, PL）所產生的 PL 訊號來判讀，但缺點是 PL 訊號微弱，其原因是製程中的前導氣體和過多的氧氣會抑止電子發光散射機制；另一種方式則在製程完畢之後，用掃描式電子顯微鏡（scanning electron microscopy, SEM）測量其結構特性，其缺點是需等製程完畢才能得知元件的性能好壞。目前學術研究中，已發展出利用非線性光學之合頻（sum-frequency generation, SFG）特性來解決評估元件性能的問題。光學合頻的優點是即時且非接觸性、非破壞性的偵測，若將來能結合在製程中，將會是提升元件良率的好工具。

二氧化矽嵌入矽奈米晶體，此材料在非線性光學研究也有不錯的成果[15][16][18]。主要是研究二階非線性光學倍頻產生（second-harmonic generation, SHG）。材料條件如下：二氧化矽薄膜厚度約為 6~15nm，矽奈米晶體的直徑約為 5~8nm，濃度約為 10^{10}cm^{-2} ，入射光波長為 800nm，倍頻波長為 400nm。不

過，這些研究的SHG訊號皆是來至二階非線性的四極化項（qudrapole），也就是SHG訊號來自於具有球對稱結構之矽奈米晶體本身的貢獻，雖然此訊號微弱，但還是可在成長奈米晶體時，作即時監控奈米晶體的大小。

與一般矽奈米晶體不同之處，本論文所使用的材料，是在孔洞陣列和製程中外加單方向的電壓，促使此種新材料結構具有鐵電性質，國家奈米元件實驗室製作此樣品，並用電性測量證實樣品具有鐵電性質。一般矽奈米晶體所產生的SFG是由四極化（quadrupolar）項產生[16]；但單邊矽氧鍵結所形成非中心對稱結構，使得SFG是由極化（polar）項產生。Polar項的SFG訊號強度會大於quadrupolar項的SFG，由此可以直接驗證出樣品是否為鐵電性質的材料而非只是一般矽奈米晶體。



參考資料

- [1] K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.Q. Chen, D. G. Schlom, and C. B. Eom, *Science* 306, 1005 (2004).
- [2] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1996), pp. 393-402.
- [3] N. A. Spaldin and M. Fiebig, *Science* 309, 391 (2005).
- [4] P. Muralt, *J. Micromech. Microeng.* 10, 136 (2000).
- [5] T. Li, S. T. Hsu, B. D. Ulrich, and D. R. Evans, *Appl. Phys. Lett.* 86, 123513 (2005).
- [6] C. Y. Chang, and S. M. Sze, *ULSI DEVICES* (Wiley, New York, 2000), pp. 448-463.
- [7] C. H. Ahn, K. M. Rabe, and J. -M. Triscone, *Science* 303, 488 (2004).
- [8] H. Yamada, Y. Ogawa, Y. Ishii, H. Sato, M. Kawasaki, H. Akoh, and Y. Tokura, *Science* 305, 646 (2004)
- [9] H. Y. Fan, K. Yang, D. M. Boye, T. Sigmon, K. J. Malloy, H. F. Xu, G. P. López, and C. J. Brinker, *Science* 304, 567 (2004).
- [10] D. Y Zhao, P. D. Yang, N. Melosh, J. G. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Adv. Mater.* 10, 1380 (1998).
- [11] A. T. Cho, J. M. Shieh, J. Shieh, Y. F. Lai, B. T. Dai, F. M. Pan, H. C. Ku, Y. C. Lin, K. J. Chao, and P. H. Liu, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8, G143 (2005).
- [12] Sandip Tiwari, Farhan Rana, Hussein Hanafi, Allan Hartstein, Emmanuel F. Crabbe', and Kevin Chan, "A silicon nanocrystals based memory," *Appl. Phys. Lett.* 68 (10), 4 March 1996
- [13] S. Vijayalakshmi, Y. Zhang, H. Grebel, Gul Yaglioglu, R. Dorsinville, and C. W. White, "Nonlinear dispersion properties of subwavelength photonic crystals," *Appl. Phys. Lett.* 78(12), MARCH 2001.
- [14] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, and F. Priolo, *Nature (London)* 408, 440 (2000).
- [15] Jiang Y, Sun L, Downer MC, "Second-harmonic spectroscopy of two-dimensional Si nanocrystal layers embedded in SiO₂ films," *Appl. Phys. Lett.* 81 (16): 3034-3036 (2002).

- [16] Figliozzi P, Sun L, Jiang Y, Matlis N, Mattern B, Downer MC, Withrow SP, White CW, Mochan WL, Mendoza BS, "Single-beam and enhanced two-beam second-harmonic generation from silicon nanocrystals by use of spatially inhomogeneous femtosecond pulses," *Physical Review Letters* 94 (4): Art. No. 047401 (2005).
- [17] <http://pilot.mse.nthu.edu.tw/em/ch6.htm>
- [18] Jiang Y, Wilson PT, Downer MC, White CW, Withrow SP, "Second-harmonic generation from silicon nanocrystals embedded in SiO₂", *Applied Physics Letters* 78 (6): 766-768 Feb 5 (2001).



第二章 材料特性

本章將介紹由國家奈米元件實驗室謝嘉民博士研究團隊所設計製造的新型材料。首先在本章 2.1 節中，先介紹材料的製備與成長，接著在 2.2 節中，分析樣品之結構，最後在 2.3 節中，描述樣品的電性量測，並初步證明新型材料具有鐵電性質。本章主要資訊，是由國家奈米元件實驗室謝嘉民博士研究團隊所提供。

2.1：材料製備與成長

本研究論文所使用的樣品為國家奈米元件實驗室謝嘉民博士研究團隊所設計製造。製備方法如下：先準備一 p-type 矽基板，並在其上沈積 5nm 厚的二氧化矽緩衝層，接著利用高分子細棒摻入二氧化矽中，用自旋方式鍍在基板上，靜置等候自組裝排列。而其厚度在此研究中約為 90、150、220 nm 不等。

接下來利用排氫反應將有機高分子移除，並使用高密度誘導型電感耦合電漿 (inductively coupled plasma, ICP) [1][2] 通入矽烷 (SiH_4)，與二氧化矽多孔洞陣列 (mesoporous silica, MS) 鍵結，形成矽奈米晶體。在此合成過程中，會外加 -40 伏特，頻率 300 kHz 的負偏壓於基板上，如此使能使矽奈米晶體能在二氧化矽多孔洞陣列底部完美成長[2]。如圖 2-1 所示。

在二氧化矽多孔洞陣列裡，嵌進矽奈米晶體。二氧化矽孔洞直徑約為 5~7 nm，矽奈米晶體直徑約為 4~5 nm。本研究裡測試成長基板有兩種，一種為 P 型矽基板；另一種為玻璃基板，厚度約為 0.5 mm。

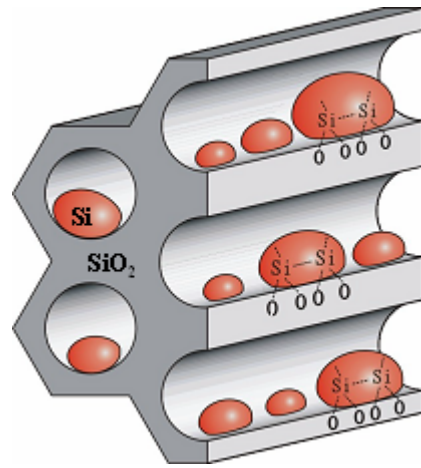


圖 2-1：矽奈米晶體與二氧化矽多孔洞陣列底部單邊鍵結示意圖 [2]

2.2：樣品結構分析

二氧化矽多孔洞陣列嵌入矽奈米晶體的穿透率電子顯微鏡的橫切面 (cross-section) 圖像，如圖 2-2 所示。由插圖中可知，清楚明顯的晶格條紋說明了樣品非常優良的矽奈米晶體的結晶品質，並且經由分析圖中的圖像，可以約略估計矽奈米晶體的平均尺度大小約為 4~5 nm。

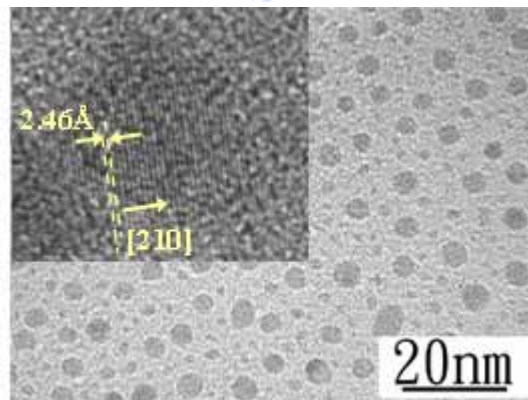


圖 2-2：矽奈米晶體的穿透式電子顯微鏡的橫截面圖像 [2]

2.3：電性量測

國家奈米元件實驗室謝嘉民博士研究團隊，設計成長此新型材料，並針對電性量測的需求，於樣品上再鍍上一層 10 nm 厚的二氧化矽，並製作電極以完成金屬氧矽結構 (MOS)，以利於一系列的電性量測。關於電性量測部分，我們引用其研究結果，以 C-V 圖來說明。如圖 2-3 所示。

圖中紅色曲線 a 代表二氧化矽多孔洞陣列含有高密度矽奈米晶體，另外，藍色曲線 b 代表中密度、黑色曲線 c 代表低密度。綠色曲線 d 代表中密度矽奈米晶體經高溫退火處理過的樣品。實線為偏壓由正加到負，虛線為偏壓由負加回到正。偏壓由正到負再由負到正過程中，曲線若為順時針則表示此材料具有鐵電性質，曲線若為逆時針則無。

由圖可看出此材料皆具有鐵電遲滯現象，從圖中曲線(a) (b) (c)可以發現 C-V 曲線為順時針，證實此材料具有鐵電性質。經過退火處理的材料，因為單邊鍵結已被打斷，所以不再具有鐵電性質；從圖中曲線(d)可以發現 C-V 曲線為逆時針，故沒有鐵電性質。經由電性量測的結果，初步證實此材料具有鐵電性質。

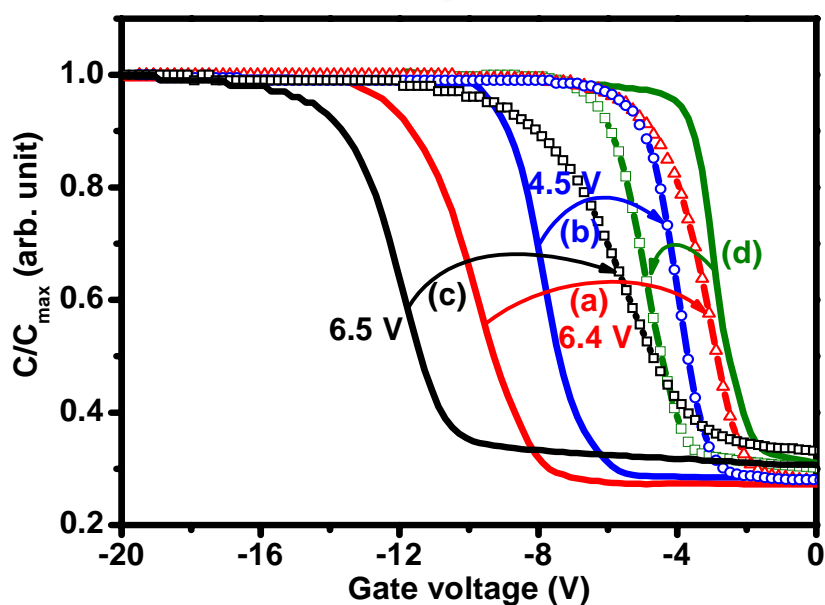


圖 2-3：樣品的 C-V 特性曲線

參考資料

- [1] T. Cho, J. M. Shieh, J. Shieh, Y. F. Lai, B. T. Dai, F. M. Pan, H. C. Ku, Y. C. Lin, K. J. Chao, and P. H. Liu, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8, G143 (2005).
- [2] Jia-Min Shieh, An-Thung Cho, Yi-Fan Lai, Bau-Tong Dai, Fu-Ming Pan, and Kuei-Jung Chao," Stable Blue Luminescence from Mesoporous Silica Films," *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (12) G319-G322 (2004).



第三章 理論分析方法

將二階非線性光學合頻產生 (SFG) 與本實驗所研究的材料做相關性討論，並由實驗條件計算出樣品在此實驗狀態下的有效二階非線性係數 $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ 。本章的架構如下：在 3.1 節中，介紹SFG與材料極化結構的相關性研究，接著在 3.2 節中，描述二階非線性係數之數值分析。

3.1：SFG 與材料極化結構的相關性研究

光波在介質中傳播時，光與物質的非線性相互作用下，介質的極化強度張量 \mathbf{P} 與光波的場強 \mathbf{E} 之間的關係可表示為

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 \dots \dots \dots (3-1)$$

式中 $\chi^{(1)}$ 、 $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$ 、... 等分別稱為一、二、三、... 階極化率。對常用的晶體， $\chi^{(2)} \approx 10^{-9} \text{esu}$ 、 $\chi^{(3)} \approx 10^{-14} \text{esu}$ 。更一般說來，在強光作用下，極化強度是光強度的非線性函數，這稱為極化的非線性性質。二階非線性光學效應來自於非線性極化中與光波電場的二次方成比例的項 $\mathbf{P}^{(2)} = \chi^{(2)} \mathbf{E}^2$ 。它們通常只會出現在各向異性且不具有中心對稱性的介質中。其中的二階光學合頻產生 (SFG) 為兩束頻率分別為 ω_1 和 ω_2 的光波 $\mathbf{E}_1 = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon}_1 e^{-i\omega_1 t} + c.c.$ 和 $\mathbf{E}_2 = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon}_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c.$ 同時作用於介質，在極化強度 $\mathbf{P}^{(2)}$ 中出現合頻 $\omega_1 + \omega_2$ 成分 $\frac{1}{4} \chi^{(2)} \boldsymbol{\varepsilon}_1 \boldsymbol{\varepsilon}_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + c.c.$ ，由此便會輻射產生頻率為 $\omega_1 + \omega_2$ 的合頻光波。

SFG 是屬於二階的非線性光學過程，眾多參考文獻都有談及 SFG 光譜學實驗的架設方法，簡單來說，準備二道光源，時間與空間上同時入射交會於樣品上，其中一道可見光的頻率固定，另一道紅外光源可做波長的掃瞄，並且在樣品反射光的方向，集合接收樣品的合頻訊號。換句話說，藉由掃瞄可調制波長的紅外光源，即可針對樣品的共振帶掃瞄出合頻光譜[1]。

藉由合頻光譜的量測，可以得到材料本身的二階非線性光學係數，可表示為以下式子：

$$\chi_S^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \sum_q [A_q / (\omega_{IR} - \omega_q + i\Gamma_q)] \dots\dots\dots (3-2)$$

其中， $\chi_{NR}^{(2)}$ 為非共振項的貢獻， ω_{IR} 為輸入的紅外光頻率， A_q 、 ω_q 、 Γ_q 各是代表材料的強度、共振頻率與第 q 項共振模的阻尼常數。如果材料薄膜塊材不具中心對稱，而且薄膜厚度夠厚，則此合頻光譜主要來自於薄膜本身。否則，此合頻光譜則來自於材料表面的效應。這種 SFG 光譜技術已廣泛應用於檢測材料薄膜表面與塊材的特性，亦可即時監控薄膜成長過程的相關研究。



一般而言，表面合頻產生（ surface sum-frequency generation ）有來自於表面貢獻（ surface contribution ）以及塊材貢獻（ bulk contribution ）的。[7][8]

有效的表面二階非線性係數將可寫成 $\chi_{S,eff} = \chi_S + \chi_{BS}$ ； χ_S 為表面貢獻， χ_{BS} 為塊材貢獻。若用光功率表示則為 $P_{S,eff} = P_S + P_{BS}$ 。

表面貢獻是指不同材質介面所造成的非中心對稱，貢獻出二階非線性效應的二極化項，故 P_S 來至二極化項（ dipole ）。

塊材貢獻是指材料本身貢獻二階非線性效應給表面。如果材料是個中心對稱結構，將會貢獻出二階非線性效應的四極化項。如果材料是非中心對稱結構，將會貢獻出二階非線性效應的二極化項。故 P_{BS} 來至於二極化項（ dipole ）與四極化項（ quadrupole ）。

本實驗所用的材料，有效的表面二階非線性係數來自於表面貢獻有：

1. 矽奈米晶體與二氧化矽孔洞陣列的鍵結 — 所造成的非中心對稱結構，貢獻出二階非線性效應的二極化項 (dipole)。

2. 二氧化矽孔洞陣列與孔洞陣列的中空層之介面 — 所造成非中心對稱結構，貢獻出二階非線性效應的二極化項 (dipole)。但因為四面八方都有此介面所造成的非中心對稱效應，故以整體來看，貢獻出二階非線性效應的二極化項將會互相抵消。

另外，本實驗所用的材料，有效的表面二階非線性係數來自於塊材貢獻有：

1. 矽奈米晶體本身 — 因為是球對稱結構 isotropic，故貢獻出二階非線性效應的四極化項 (quadrupole)。

2. 二氧化矽本身 — 因為是球對稱結構 isotropic，故貢獻出二階非線性效應的四極化項 (quadrupole)。

綜合以上討論，只有矽氧單邊鍵結時，才会有二階非線性效應的二極化項 (dipole)。



3.2：二階非線性係數之數值分析

我們利用已知的鋰酸鋯晶體 (LiNbO₃) 之二階非線性係數 (the nonlinear susceptibility, $\chi^{(2)}$)，經由實驗數值，推算出該實驗狀態下，嵌在二氧化矽多孔洞陣列之奈米矽晶體的有效二階非線性係數 (the effective nonlinear susceptibility, $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$)。

假設本實驗狀態之高斯光束近似為平行光束，則合頻訊號 (SFG) 的功率 [2]為

$$P_3 = \frac{8\pi^3 \omega_3^2}{c^3 \sqrt{\varepsilon(\omega_1)\varepsilon(\omega_2)\varepsilon(\omega_3)}} \left| \chi_{\text{eff}}^{(2)} \right|^2 \left[\frac{P_1 P_2}{A} \right]$$

$$= \frac{8\pi^3 \omega_3^2}{c^3 \sqrt{\varepsilon_0} n(\omega_1)n(\omega_2)n(\omega_3)} \left| \chi_{\text{eff}}^{(2)} \right|^2 \left[\frac{P_1 P_2}{A} \right] \dots\dots\dots (3-3)$$

P_1, P_2 為入射光之光功率， P_3 為合頻光之光功率， A 為入射光照在材料上的光斑面積， ω_1, ω_2 為入射光之頻率， ω_3 為合頻光之頻率， ε 為材料之介電常數， n 為材料折射率， ε_0 為真空介電常數， c 為真空下之光速。

因為LiNbO₃與樣品的實驗條件相同， $P_1, P_2, A, \omega_3, \omega_1, \omega_2$ 相同，所以SFG之光功率正比於如下公式：

$$P_3 \propto \frac{\left| \chi_{\text{eff}}^{(2)} \right|^2}{n(\omega_1)n(\omega_2)n(\omega_3)} \dots\dots\dots (3-4)$$

可知，在相同實驗條件下，樣品的有效二階非線性係數與LiNbO₃的有效二階非線性係數關係將為：

$$\left| \chi_{\text{eff}}^{(2)} \right|_{\text{sample}}^2 = \frac{P_3}{P_3} \frac{n(\omega_1)n(\omega_2)n(\omega_3)_{\text{sample}}}{n(\omega_1)n(\omega_2)n(\omega_3)_{\text{LiNbO}_3}} \left| \chi_{\text{eff}}^{(2)} \right|_{\text{LiNbO}_3}^2 \dots\dots\dots (3-5)$$

樣品與LiNbO₃的合頻訊號之光功率 P_3 可以由實驗量測得知，另外，折射率可由資料算出符合我們條件的折射率，LiNbO₃的有效二階非線性係數亦是。

LiNbO₃之有效二階非線性係數

計算有效二階非線性係數之前，要先知道LiNbO₃的二階非線性係數矩陣，再將其帶入符合實驗條件的座標，算出有效二階非線性係數。

首先，LiNbO₃晶體結構為Trigonal，如圖 3-1 所示。space group R3c[3]，R3c對應的二階非線性係數矩陣為下式，採用LiNbO₃的二階非線性係數分量 $d_{22} = 3.1 \text{ pm/V}$ ， $d_{31} = 5.865 \text{ pm/V}$ ， $d_{33} = 41.055 \text{ pm/V}$ [4]。

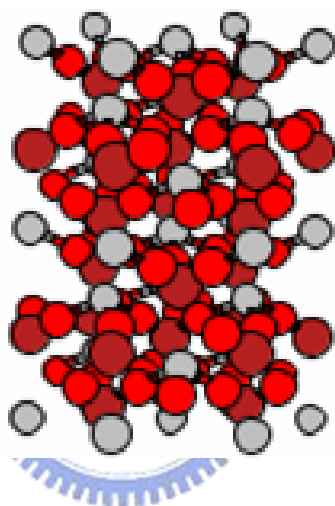


圖 3-1 : LiNbO₃晶體Trigonal結構 [3]

$$\begin{aligned}
 d &= \frac{1}{2} \chi^{(2)} \\
 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 5.865 & -3.1 \\ -3.1 & 3.1 & 0 & 5.865 & 0 & 0 \\ 5.865 & 5.865 & 41.055 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

再將LiNbO₃的二階非線性係數矩陣帶入實驗狀態。

實驗狀態如圖 3-2 所示。藍色粗線為LiNbO₃晶體本身的座標系，其z軸為LiNbO₃晶體的光軸方向；實驗室的LiNbO₃晶體是z軸切角 ($\theta = 0^\circ$, $\phi = 93.5^\circ$)。黑色細線座標系之z軸垂直LiNbO₃晶體表面，入射光在實驗座標系yz平面上傳播，入射角分別為 42° (波長 800 nm), 50° (波長 1200 nm)，合頻訊號的出射角為 45.33° 。

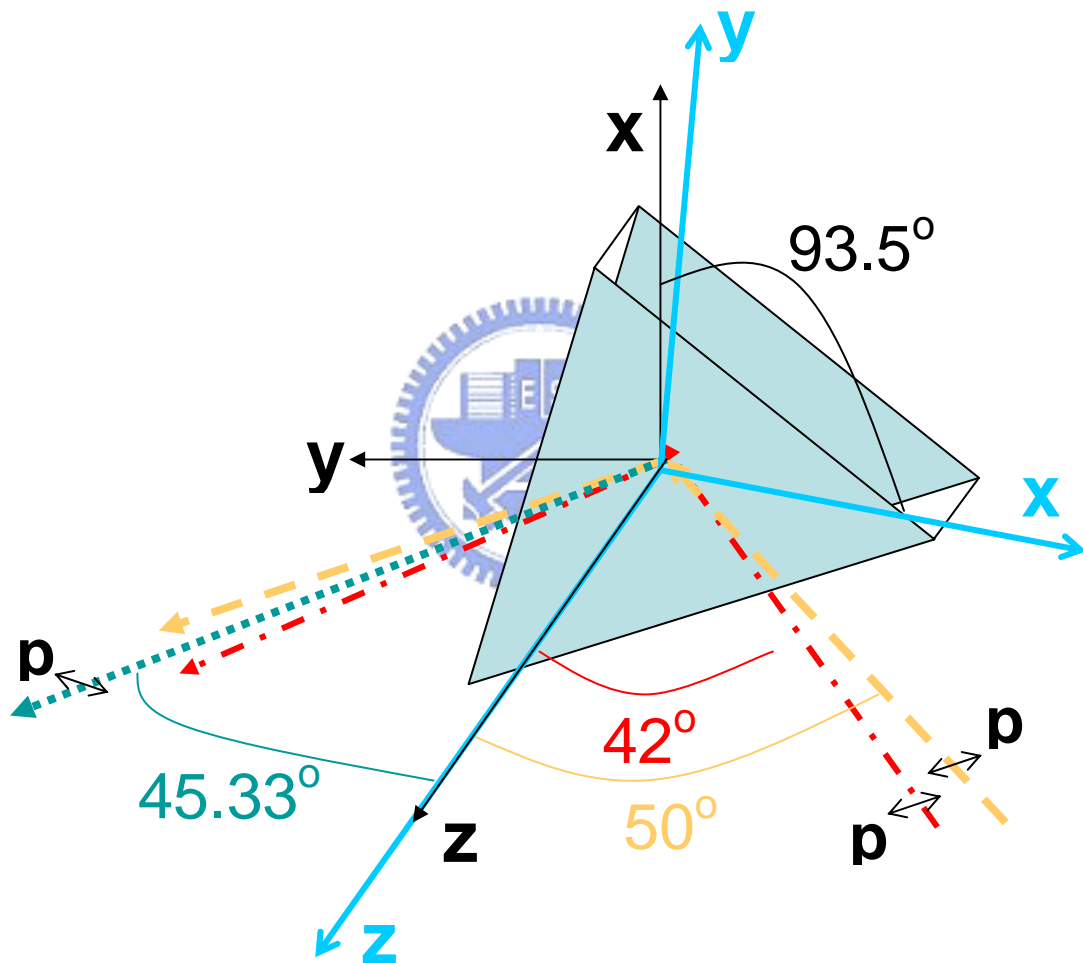


圖 3-2：實驗狀態示意圖

將入射光之座標及合頻訊號之座標換成考慮在藍色粗線LiNbO₃晶體本身的座標系上：

波長 800 nm 入射光之座標

$$\hat{e}_1 = \begin{pmatrix} E_{x1} & E_{y1} & E_{z1} \end{pmatrix} = \left(-\cos \frac{42\pi}{180} \sin \frac{93.5\pi}{180} \quad \cos \frac{42\pi}{180} \cos \frac{93.5\pi}{180} \quad \sin \frac{42\pi}{180} \right)$$

波長 1200 nm 入射光之座標

$$\hat{e}_2 = \begin{pmatrix} E_{x2} & E_{y2} & E_{z2} \end{pmatrix} = \left(-\cos \frac{50\pi}{180} \sin \frac{93.5\pi}{180} \quad \cos \frac{50\pi}{180} \cos \frac{93.5\pi}{180} \quad \sin \frac{50\pi}{180} \right)$$

波長 480nm 合頻訊號之座標

$$\hat{e}_3 = \begin{pmatrix} E_{x3} & E_{y3} & E_{z3} \end{pmatrix} = \left(\cos \frac{45.33\pi}{180} \sin \frac{93.5\pi}{180} \quad -\cos \frac{45.33\pi}{180} \cos \frac{93.5\pi}{180} \quad \sin \frac{45.33\pi}{180} \right)$$

$$\hat{e}_1 \hat{e}_2 = \begin{pmatrix} E_{x1} E_{x2} \\ E_{y1} E_{y2} \\ E_{z1} E_{z2} \\ E_{y1} E_{z2} + E_{z1} E_{y2} \\ E_{x1} E_{z2} + E_{z1} E_{x2} \\ E_{x1} E_{y2} + E_{y1} E_{x2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.475904 \\ 0.00178029 \\ 0.512584 \\ -0.0610114 \\ 0.997527 \\ -0.0582151 \end{pmatrix}$$

入射光看到實際上的二階非線性係數矩陣，再投射到合頻訊號產生的方向，就是所謂在實驗狀態下的有效非線性係數：

$$\begin{aligned} \chi_{eff}^{(2)} &= \hat{e}_3 \cdot \chi^{(2)} : \hat{e}_1 \hat{e}_2 \\ &= (0.701711 \quad 0.0429185 \quad 0.7111168) \cdot 2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 5.865 & -3.1 \\ -3.1 & 3.1 & 0 & 5.865 & 0 & 0 \\ 5.865 & 5.865 & 41.055 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0.475904 \\ 0.00178029 \\ 0.512584 \\ -0.0610114 \\ 0.997527 \\ -0.0582151 \end{pmatrix} \\ &= 42.2 \text{ pm/V} \end{aligned}$$

折射率

LiNbO₃折射率

LiNbO₃為雙折射晶體，折射率必須分開計算。下式為LiNbO₃晶體o-ray與e-ray折射率相對於波長之函數[5]。

$$\begin{aligned}n_o^2 &= 4.913 + \frac{0.01188}{\lambda^2 - 0.04597} - 0.0278\lambda^2 \\n_e^2 &= 4.5798 + \frac{0.00994}{\lambda^2 - 0.04235} - 0.0224\lambda^2 \dots\dots\dots (3-6)\end{aligned}$$

把入射光及合頻的波長帶入

$$\begin{aligned}n_o(\lambda_1 = 800nm) &= 2.21703; & n_e(\lambda_1 = 800nm) &= 2.14058 \\n_o(\lambda_2 = 1200nm) &= 2.20941; & n_e(\lambda_2 = 1200nm) &= 2.13416 \\n_o(\lambda_3 = 480nm) &= 2.22958; & n_e(\lambda_3 = 480nm) &= 2.15116\end{aligned}$$

再用折射率橢球公式

$$\frac{1}{n_{eff}^2} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} \dots\dots\dots (3-7)$$

計算入射光與合頻的有效折射率

$$\begin{aligned}n_{eff}(\lambda_1 = 800nm; \theta = 42^\circ) &= 2.18180 \\n_{eff}(\lambda_2 = 1200nm; \theta = 50^\circ) &= 2.16431 \\n_{eff}(\lambda_3 = 480nm; \theta = 45.33^\circ) &= 2.18887\end{aligned}$$

樣品折射率

樣品為奈米矽晶體嵌在二氧化矽孔洞陣列，因為矽奈米晶體之密度為 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，所佔的含量比例遠小於二氧化矽，故可以用二氧化矽之折射率[6]當作樣品的折射率：

$$n(\lambda_1 = 800 \text{ nm}) = 1.45332$$

$$n(\lambda_2 = 1200 \text{ nm}) = 1.44805$$

$$n(\lambda_3 = 480 \text{ nm}) = 1.46313$$

由上面推導已計算出LiNbO₃的有效二階非線性係數 42.2 pm/V，樣品與LiNbO₃的有效折射率；另外實驗量測過程得知，在此實驗狀態下樣品的合頻訊號與LiNbO₃的合頻訊號強度比為 3/29。

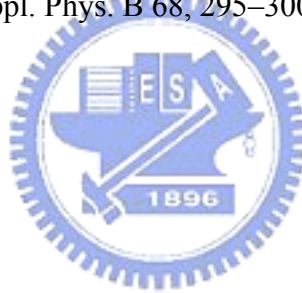
$$\begin{aligned} \left| \chi_{eff}^{(2)} \right|_{sample}^2 &= \frac{P_3}{P_3} \frac{n(\omega_1)n(\omega_2)n(\omega_3)_{sample}}{n(\omega_1)n(\omega_2)n(\omega_3)_{LiNbO_3}} \left| \chi_{eff}^{(2)} \right|_{LiNbO_3}^2 \\ &= \frac{3}{29} * \frac{1.45332 * 1.44805 * 1.46313_{sample}}{2.18180 * 2.16431 * 2.18887_{LiNbO_3}} * (42.2)^2 \\ &= 54.96 \text{ (pm/V)} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \left| \chi_{eff}^{(2)} \right|_{sample} = 7.4 \text{ (pm/V)}$$

$$\Rightarrow \left| d_{eff} \right|_{sample} = 3.7 \text{ (pm/V)}$$

參考資料

- [1] Xingcai Su, L. Lianos, Y. Ron Shen, and Gabor A. Somorjai, " Surface-Induced Ferroelectric Ice on Pt(111)," Phys. Rev. Lett. 80, 1533 (1998).
- [2] Y. R. Shen, "The Principles of Nonlinear Optics", chapter six: Sum-Frequency Generation.
- [3] <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/trigonal.html>.
- [4] Robert W. Boyd, "Nonlinear Optics", p.52.
- [5] Jia-ming Liu, "Photonic Devices", p.457.
- [6] <http://www.cvilaser.com>.
- [7] Figliozzi P, Sun L, Jiang Y, Matlis N, Mattern B, Downer MC, Withrow SP, White CW, Mochan WL, Mendoza BS," Single-beam and enhanced two-beam second-harmonic generation from silicon nanocrystals by use of spatially inhomogeneous femtosecond pulses," Physical Review Letters 94 (4): Art. No. 047401 (2005).
- [8] Y.R. Shen," Surface contribution versus bulk contribution in surface nonlinear optical spectroscopy," Appl. Phys. B 68, 295–300 (1999).



第四章 光學量測結果與討論

將樣品作一系列的光學量測，有光激發螢光光譜、吸收光譜、皮秒雷射 SFG 量測、飛秒雷射 SFG 量測、鐵電特性的變溫量測、Z-scan 的量測。從中獲得知樣品的光學特性（如共振帶波長、吸收波段及放光波長、非線性折射）；另也證實單邊矽氧鍵結的樣品具有鐵電特性，並擬合出此材料的居里溫度。本章架構如下：先在 4.1 節中，描述 PL 量測結果，與 4.2 節中，吸收光譜量測的結果；接著 4.3 節中，敘述皮秒雷射 SFG 量測，與 4.4 節中，飛秒雷射 SFG 量測；最後在 4.5 節中，呈現鐵電特性的變溫量測結果；以及 4.6 節中，得到 Z-scan 的量測結果。



4.1 : PL 量測

本研究論文中，光激發螢光（photoluminescence, PL）光譜的量測系統是由郭浩中老師實驗室提供並協助量測之。PL量測系統是使用連續波氦鎘雷射（He-Cd），光功率約為 22 mW，波長為 325 nm，聚焦後光斑大小約為 100 μm ，照射在樣品後產生螢光，再利用透鏡聚焦收光，螢光經過光柵條數為 1800/mm 的單光儀，接著經過濾光片後，利用光電倍增管（PMT）收取訊號，此時設定積分時間為 1 秒，狹縫寬度為 0.1mm。PL的實驗架構圖如圖 4-1 所示。

量測的樣品皆為成長在石英晶體基板上，我們準備四片樣品，第一片：是利用 pulse ICP 成長方法的嵌入二氧化矽孔洞陣列的矽奈米晶體，成長過程中有外加偏壓，表示此為樣品具有單邊鍵結的特性（紅線）。第二片：利用 pulse ICP 成長方法的嵌入二氧化矽孔洞陣列的矽奈米晶體，成長過程中沒有外加偏壓，這表示此樣品為純粹的矽奈米晶體球，不具有單邊鍵結（藍線）。第三片：在石英基板上單純成長二氧化矽孔洞陣列（綠線）。第四片：石英基板（深藍線）。

PL 的實驗量測結果如圖 4-2 所示。這所有的四片樣品中，在中心波長約為 470 nm (2.7eV) 處有一個峰值，這個峰值主要來自於自然的矽氧未完全鍵結所

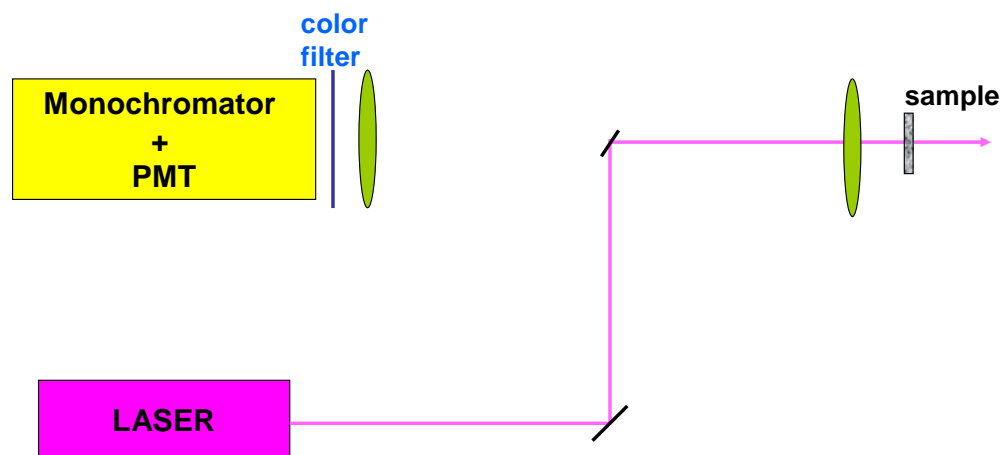


圖 4-1 : PL 量測系統架構

產生 ($\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$)。而另一峰值位於中心波長 420 nm (3.2eV) 處，成因來自於矽原子的單一對相關鍵結物 (主要為氧原子) 所產生 (silicon lone-pair center-related species) (O-Si-O)[1]。

從比較峰值的強弱角度來探討，其中石英晶體基板 (深藍線) 與單純只有二氧化矽孔洞陣列的樣品 (綠線) 光激發螢光強度是幾乎相同的。但是，只要在二氧化矽孔洞陣列內嵌進矽奈米晶體之後 (紅線)、(藍線)，樣品所量測到的螢光強度則會大大地增強，其強度大於單純只有二氧化矽孔洞陣列的樣品，因為可以很清楚解釋矽奈米晶體能使矽原來在紅外波段 (1100nm) 的發光特性“藍移”至可見光短波長處。

另外值得一提的是，在二氧化矽孔洞陣列內嵌進矽奈米晶體，樣品一 (紅線) 與樣品二 (藍線) 的差別在於是否外加偏壓，在我們的量測結果下，發現兩樣品的光激發螢光的強度幾近於同一個等級，因此我們可以確定在相同成

長的控制條件下，不管有無外加偏壓，兩樣品在二氧化矽孔洞陣列裡擁有幾近於同等級的矽奈米晶體數目。

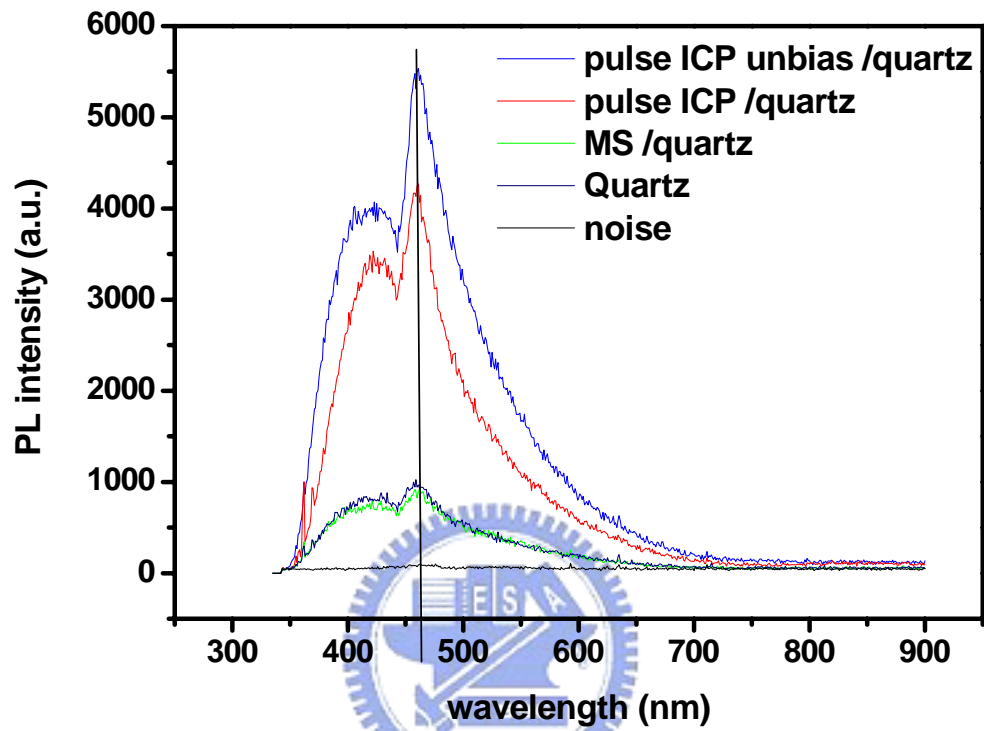


圖 4-2 : PL 量測結果

4.2：吸收光譜量測

本論文研究中，使用的吸收光譜儀是由許根玉老師實驗室提供之，並協助我們量測樣品。所使用的吸收光譜儀型號為shimadzu UB3600。實驗過程中，首先量測石英晶體基板的穿透訊號作為參考訊號，接著置入三片不同樣品依序量測，最後扣除參考訊號即可獲得來自於樣品的穿透光譜圖。我們將所得的穿透光譜數據，經過簡單的計算，可轉換成吸收光譜的結果來探討。

吸收光譜的實驗量測結果如圖 4-3 所示。其中，Pulse ICP 樣品（紅線）在接近可見光短波長部分有強烈地吸收，另外，我們用肉眼觀察，發現樣品本身呈現微黃色，所以可推知樣品本身吸收了藍綠色光，因此與實驗吸收光譜數據吻合。

由以上 PL 量測的數據可知，Pulse ICP 的製程中，不管是否有外加偏壓，所得的樣品具有相同等級的矽奈米晶體數目，但光激發螢光光譜強度卻具有相同的等級。經由吸收光譜的量測，卻發現此兩種樣品（有外加偏壓－紅線、無外加偏壓－藍線）有明顯的吸收強度差異。因此我們推測樣品的吸收效應非來自矽奈米晶體主導，而主要來自於樣品有無單邊鍵結所導致。

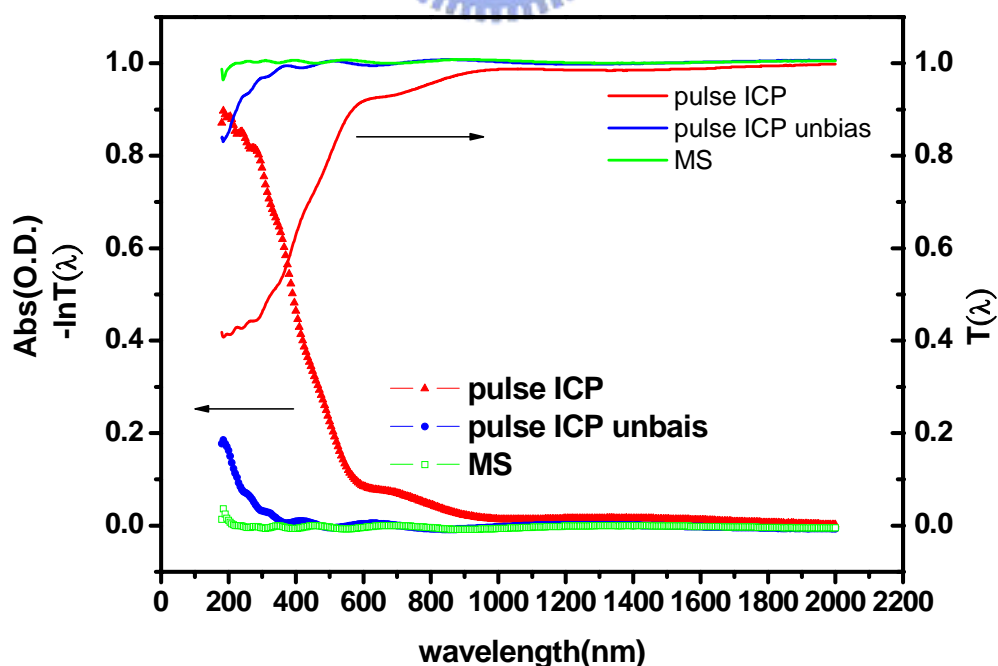


圖 4-3：吸收光譜量測結果

4.3：皮秒雷射 SFG 量測

本論文研究中，皮秒雷射SFG系統是由黃中堯老師實驗室提供之，並協助我們量測樣品。利用Nd:YAG雷射來完成皮秒等級的非線性光學技術的量測。此Nd:YAG放大光源系統具有三種不同的輸出波長：1064 nm，532 nm，355 nm。其中利用 1064 nm和 355 nm差頻產生寬調制範圍的紅外光源（3000 nm ~ 7400 nm）。接著，我們利用 532 nm波長的光源與紅外光作以下的非線性光學合頻（SFG）研究。

其中波長 532 nm 的光源，其實驗控制條件如下：輸出能量為 29 mJ，脈衝寬度為 25 ps，脈衝重覆率為 10 Hz，未聚焦的光斑大小為 8 mm，聚焦鏡焦距為 15 cm。另外，紅外光源的條件如下：輸出能量為 6.2 mJ，脈衝寬度為 25 ps，脈衝重覆率為 10 Hz，未聚焦的光斑大於 8 mm，聚焦鏡焦距為 10 cm。

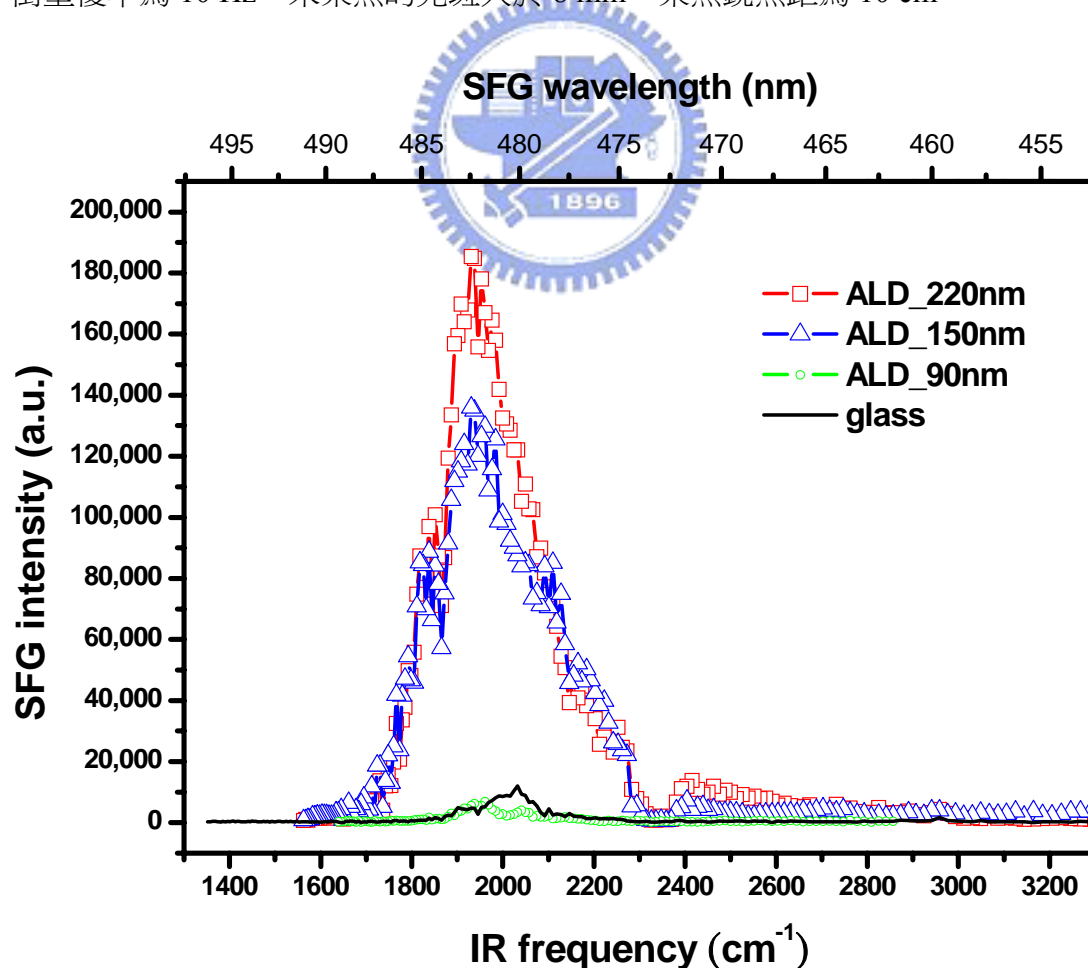


圖 4-4：不同樣品厚度之合頻強度比較

在皮秒雷射 SFG 的量測中，我們準備四片不同的樣品，其成長基板皆為玻璃基板，第一片：pulse ICP 的成長方法，二氧化矽孔洞陣列嵌入矽奈米晶體，厚度約為 220 nm。第二、三片，成長方式同上，改變厚度為 150 nm、90 nm。第四片為單純的玻璃基板做為參考。接著利用掃描皮秒紅外光源的波長，依序記錄不同樣品產生的合頻訊號強度。實驗量測結果如圖 4-4 所示。

二氧化矽孔洞陣列嵌入矽奈米晶體，樣品厚度約為 220 nm (紅線)、150 nm (藍線)，皆量測到於紅外光 1950 cm^{-1} (波長 5128 nm) 處具有相當強的共振帶，其對應合頻波長約為 483 nm。此外，做為參考的玻璃基板 (黑線) 的合頻訊號強度遠小於其它樣品的合頻訊號強度，所以確認產生的合頻訊號來自於薄膜樣品。至於薄膜厚度小至 90 nm (綠線) 時，產生的合頻訊號強度驟減，推知樣品的鐵電效應在厚度小至 90 nm 以下時將消失。

利用掃描皮秒雷射紅外光源波長，可得到樣品的合頻光頻譜圖 4-5。

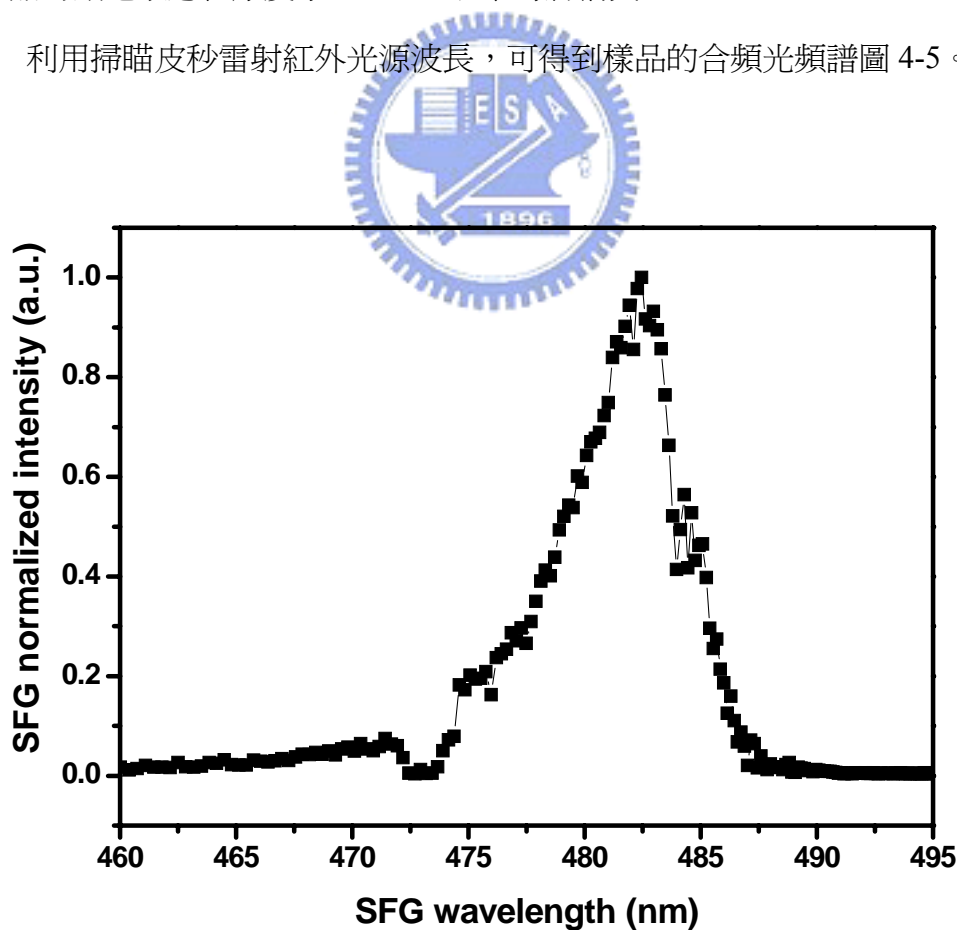


圖 4-5 :合頻光頻譜圖

4.4：飛秒雷射 SFG 量測

本研究論文亦利用不同的雷射系統來對樣品做量測。使用的系統為光子工廠裡的鈦藍寶石鎖模雷射再生放大光源 (RGA , Regeneratively amplified Ti:sapphire laser) , RGA 中心波長 800 nm , 頻寬約為 30 nm , 脈衝寬度 50 fs , 脈衝重覆率 (repetition rate) 1 KHz 。

RGA的出射光作為white light OPA的激發光源。首先，由分光鏡將光分成兩道 (10/90) , 光強較高部分作為white light OPA的激發光源；光強較弱部分聚焦打進CaF₂晶體產生白光，再由拋物面金鏡集中白光，作為white light OPA的白光種子 (White Light Seeding)。最後由圓柱形反射鏡將兩道光 (white light OPA 激發光源和White Light Seeding) 聚焦打進倍頻晶體 (BBO , Beta-Barium Borate) , 產生白光光參數放大 (white light OPA)。白光光參數放大 (white light OPA , white light Optical Parametric Amplifiers)系統如圖 4-6 所示。

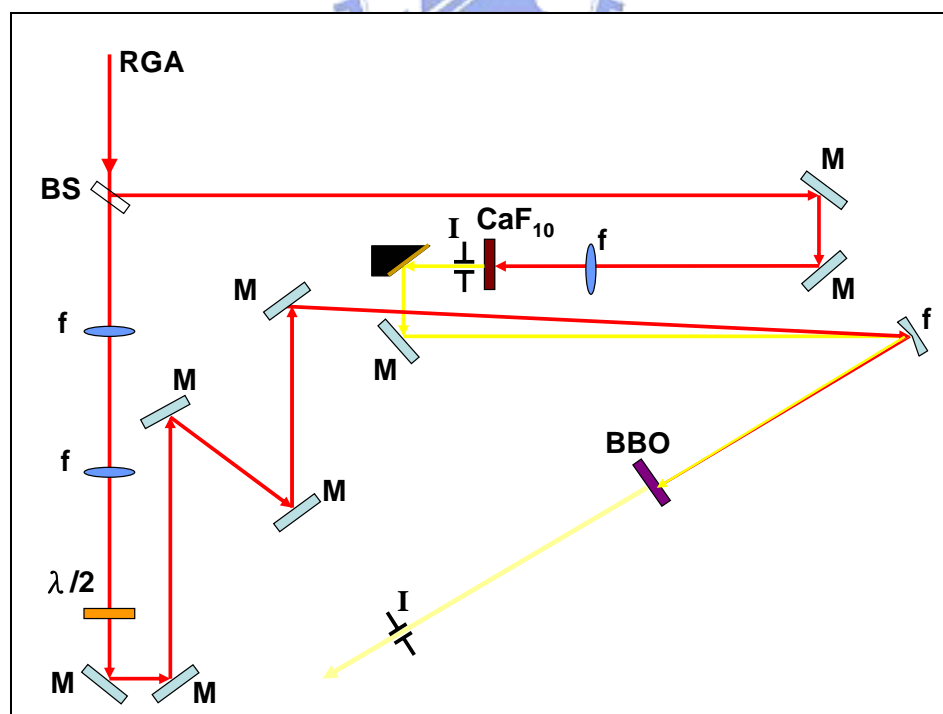


圖 4-6：白光光參數放大(white light OPA)系統圖

WL OPA 系統具有一特殊的性質，就是可以改變輸出波長，輸出的中心波長範圍可從 1100nm 至 1500nm。在本論文研究中，選擇了四個中心波長來作合頻實驗，接下來先描述這四個中心波長輸出的特徵。首先看表 4-1，可知四個中心波長分別為：1150nm、1200nm、1250nm、1300nm，其光譜可看圖 4-8。另外將個別的倍頻晶體 BBO 的相位匹配角度（phase match angle, PM angle）理論值與實驗值用圖 4-7 表示。

Wavelength(nm)	1150	1200	1250	1300
PM angle(deg)	24.2°	25.0°	27.2°	27.7°
PM angle of theory(deg)	25.0°	25.6°	26.0°	26.3°
Bandwidth(nm)	110	110	90	160
Transform Limit(fs)	28	31	41	39
Average Power(mW)	5.4	5.9	6	6.5

表 4-1 白光光參數放大之特徵

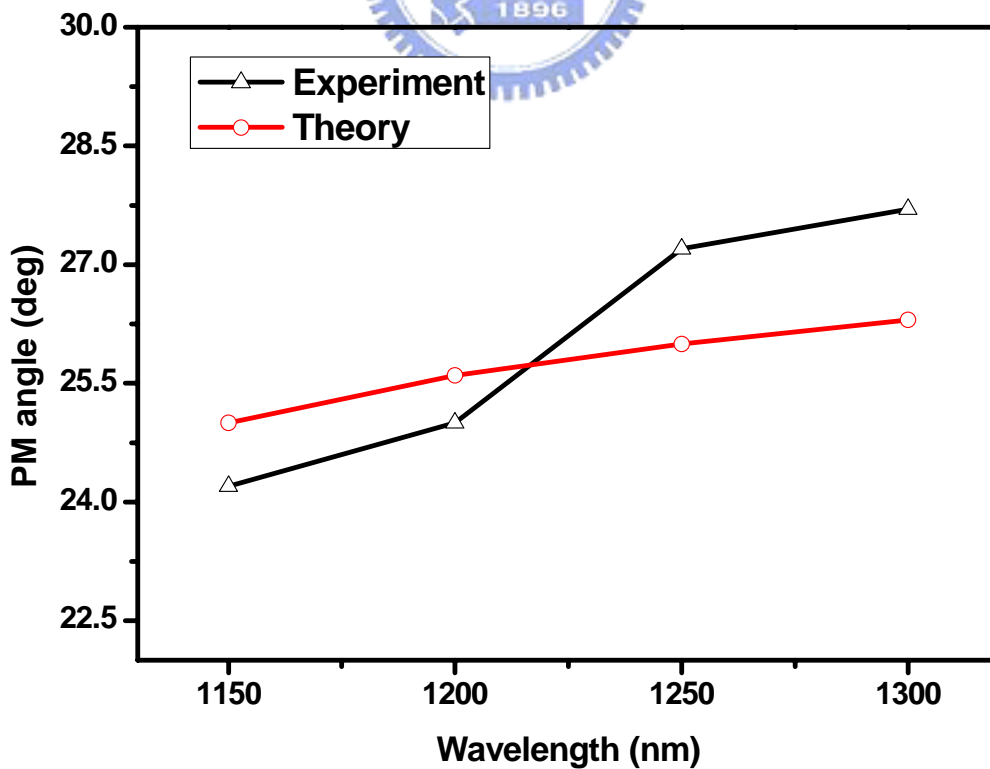


圖 4-7 白光光參數放大之波長可調範圍

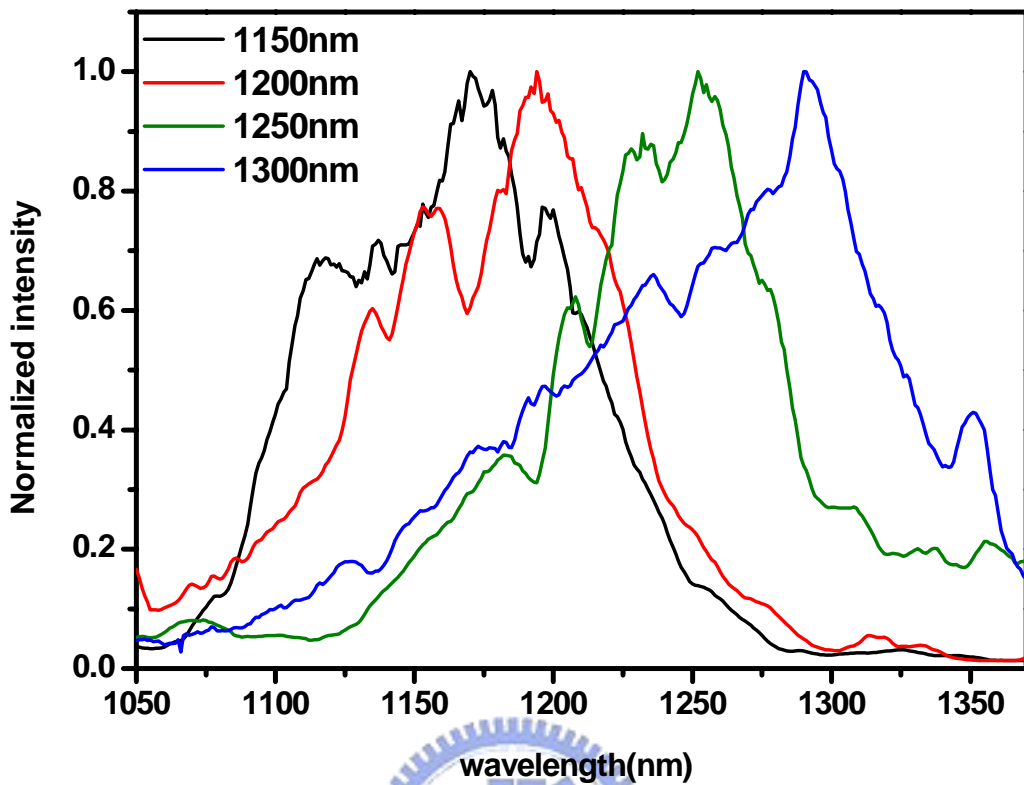


圖 4-8 白光光參數放大之輸出光譜

接著利用 800 nm 與 white light OPA 兩道飛秒雷射光源，針對不同的樣品做非線性光學合頻 (SFG) 的研究，實驗架設如圖 4-9。改變 white light OPA 的輸出波長，不同波長所量得的合頻訊號強度除以 OPA 該波長的輸出功率，即可獲得校正過的合頻訊號強度。因為飛秒雷射頻譜的半高寬度約為 40 nm，所以 OPA 只改變四個中心波長來做合頻實驗 (1150 nm, 1200 nm, 1250 nm, 1300 nm, OPA 頻譜如圖 4-8)。

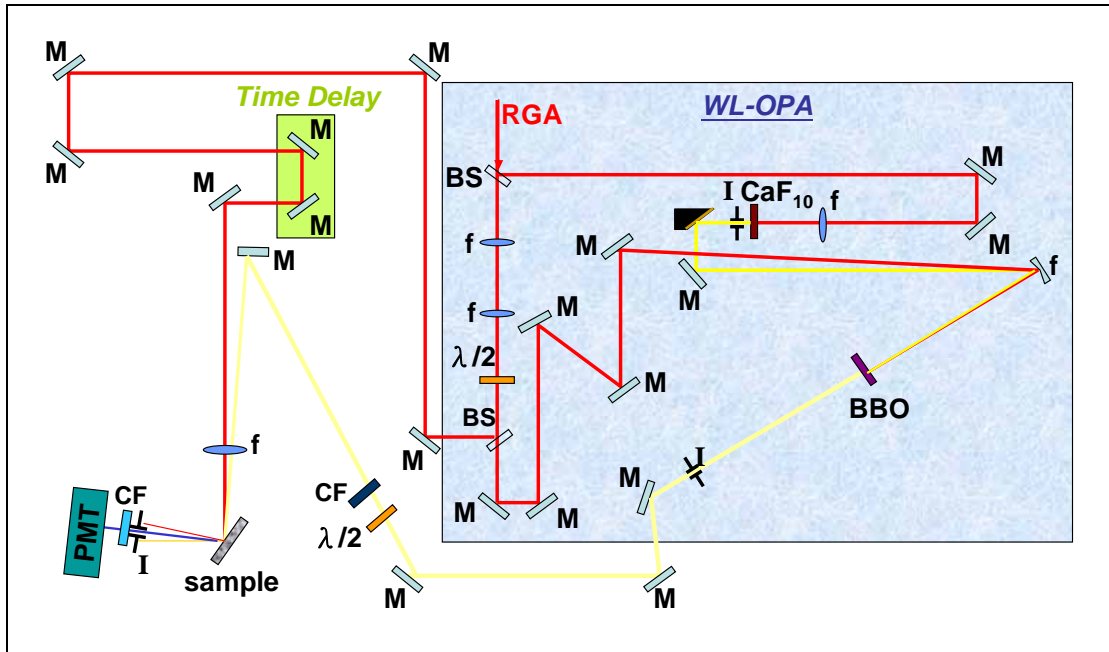


圖 4-9：飛秒雷射 SFG 量測系統架構圖

將飛秒雷射系統之改變 OPA 紅外輸出波長所產生合頻的數據與之前皮秒雷射量測數據放在一起討論，可發現兩種不同組合的合頻系統，都在 480 nm 處有很強的共振帶，如圖 4-10 所示。

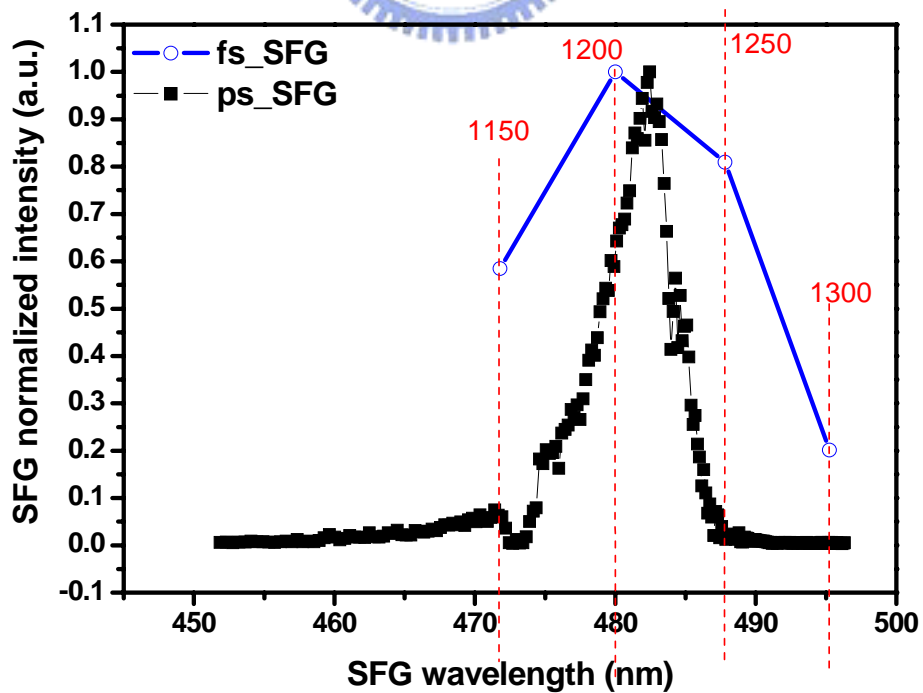


圖 4-10：飛秒雷射與皮秒雷射合頻光譜之比較

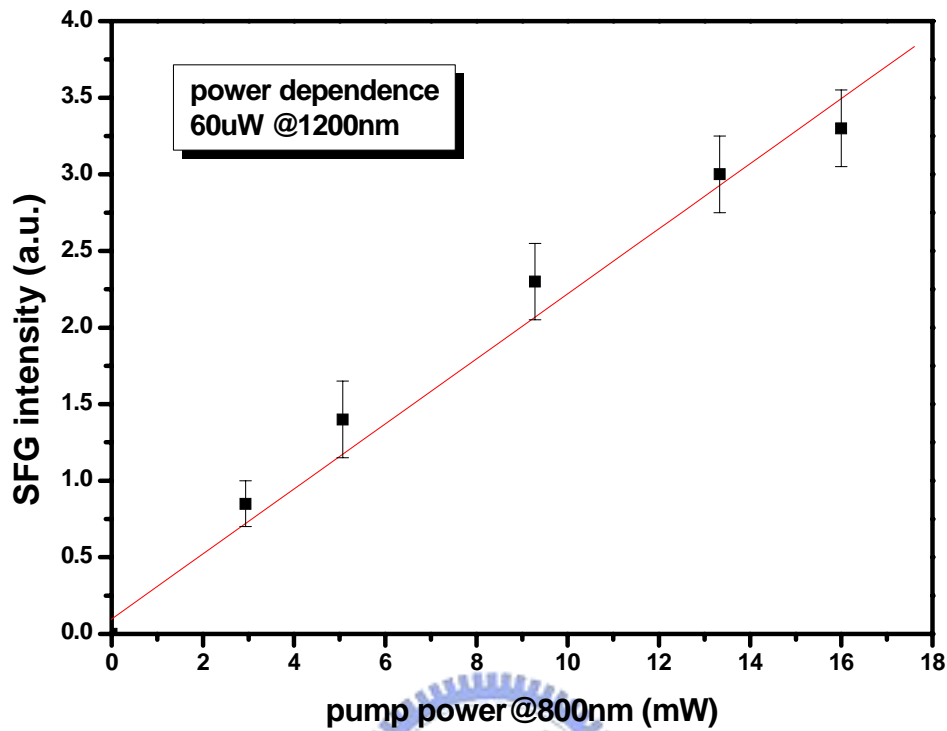


圖 4-11：合頻光功率與輸入光功率相依圖

在此合頻過程中，我們試圖改變 800 nm 波長的入射光功率（3 mW ~ 16 mW），並且固定 1200 nm 波長的入射光功率於 60 μ W，可得到合頻訊號強度與入射光功率成線性關係，如圖 4-11 所示。

由以上實驗數據結果與以下理論公式做進一步的分析：

$$P_3 = \frac{8\pi^3 \omega_3^2}{c^3 \sqrt{\epsilon_0} n(\omega_1)n(\omega_2)n(\omega_3)} \left| \chi_{eff}^{(2)} \right|^2 \left[\frac{P_1 P_2}{A} \right]$$

固定 1200 nm 的光功率 P_2 ，產生的合頻光功率 P_3 將會與 800 nm 的光功率 P_1 成正比關係。此理論分析結果與實驗量測結果相吻合。

SFG intensity vs. medium

medium	SFG intensity
Pulse ICP /glass	3.5 V
Pulse ICP un bias /glass	100mV (background value)
Brij /glass	100mV (background value)
MS /glass	100mV (background value)
glass	100mV (background value)

POWER: 16mW@800nm ; 60 μ W@1200nm

表 4-2：不同樣品的合頻強度關係表

接著我們固定 white light OPA (1200 nm) 波長，與 800 nm 光源，針對一系列的樣品做合頻 (SFG) 研究。不同樣品的量測數據結果，整理如表 4-2 所示。另外，此一系列樣品皆為成長在玻璃基板上，不同的樣品的成長條件說明如下：

- Pulse ICP /glass：玻璃基板上，成長二氧化矽孔洞陣列，嵌入矽奈米晶體，嵌入時“外加偏壓”於基板。（矽氧單邊鍵結）
- Pulse ICP un-bias /glass：玻璃基板上，成長二氧化矽孔洞陣列，嵌入矽奈米晶體，嵌入時“不加偏壓”於基板。
- Brij /glass：玻璃基板上，成長二氧化矽孔洞陣列，此孔洞非常小；嵌入矽奈米晶體時，因為“孔洞很小”的特性，所以矽奈米晶體可視為四周幾乎都與二氧化矽孔洞鍵結。
- MS /glass：玻璃基板上，只成長二氧化矽孔洞陣列。沒有嵌入矽奈米晶體。
- glass：單純的玻璃基板。

由成長在玻璃基板的一系列樣品，可分析出樣品合頻訊號是來自二極化項 (dipole)，而非四極化項 (quadrupole)。[2] [3]

本實驗所用的材料，有效的表面二階非線性係數來自於表面貢獻有：

1. 矽奈米晶體與二氧化矽孔洞陣列的鍵結 — 所造成的非中心對稱結構，貢獻出二階非線性效應的二極化項 (dipole)。

2. 二氧化矽孔洞陣列與孔洞陣列的中空層之介面 — 所造成非中心對稱結構，貢獻出二階非線性效應的二極化項 (dipole)。但因為四面八方都有此介面所造成的非中心對稱效應，故以整體來看，貢獻出二階非線性效應的二極化項將會互相抵消。

另外，本實驗所用的材料，有效的表面二階非線性係數來自於塊材貢獻有：

1. 矽奈米晶體本身 — 因為是球對稱結構 isotropic，故貢獻出二階非線性效應的四極化項 (quadrupole)。

2. 二氧化矽本身 — 因為是球對稱結構 isotropic，故貢獻出二階非線性效應的四極化項 (quadrupole)。

綜合以上討論，只有矽氧單邊鍵結時，才会有二階非線性效應的二極化項 (dipole)。而實驗數據上 (表 4-1) 來看，確實只有 pulse ICP 的樣品才有很強的合頻訊號，間接證實了此材料具有鐵電效應，具有自發極化性。

4.5：鐵電特性的變溫量測

一些鐵電材料已被應用，其鐵電性質中相當重要的鐵電轉換溫度（ferroelectric transition temperature）或居里溫度（curie temperature）如下表[7]：

材料	居里溫度 (K)	材料	居里溫度 (K)
KH_2PO_4	123	BaTiO_3	393
KD_2PO_4	13	PbTiO_3	769
RbH_2PO_4	147	CdTiO_3	55
RbD_2PO_4	218	KNbO_3	708

爲了更進一步確認此新型樣品具有鐵電特性，本論文研究設計了以下的實驗量測技術。首先利用 800 nm 與 white light OPA (1200 nm) 兩道飛秒雷射光源針對樣品做合頻 (SFG) 產生，如圖 4-12。接著改變樣品溫度（每間隔攝氏 10 °C 取一數據點），觀察其合頻訊號值的變化。實驗量測結果如圖 4-13 所示。升溫過程（紅線）與回溫過程（藍線）顯示出合頻訊號強度值在這不同的過程中具有良好的重複性。



圖 4-12：飛秒雷射 SFG 變溫量測系統圖

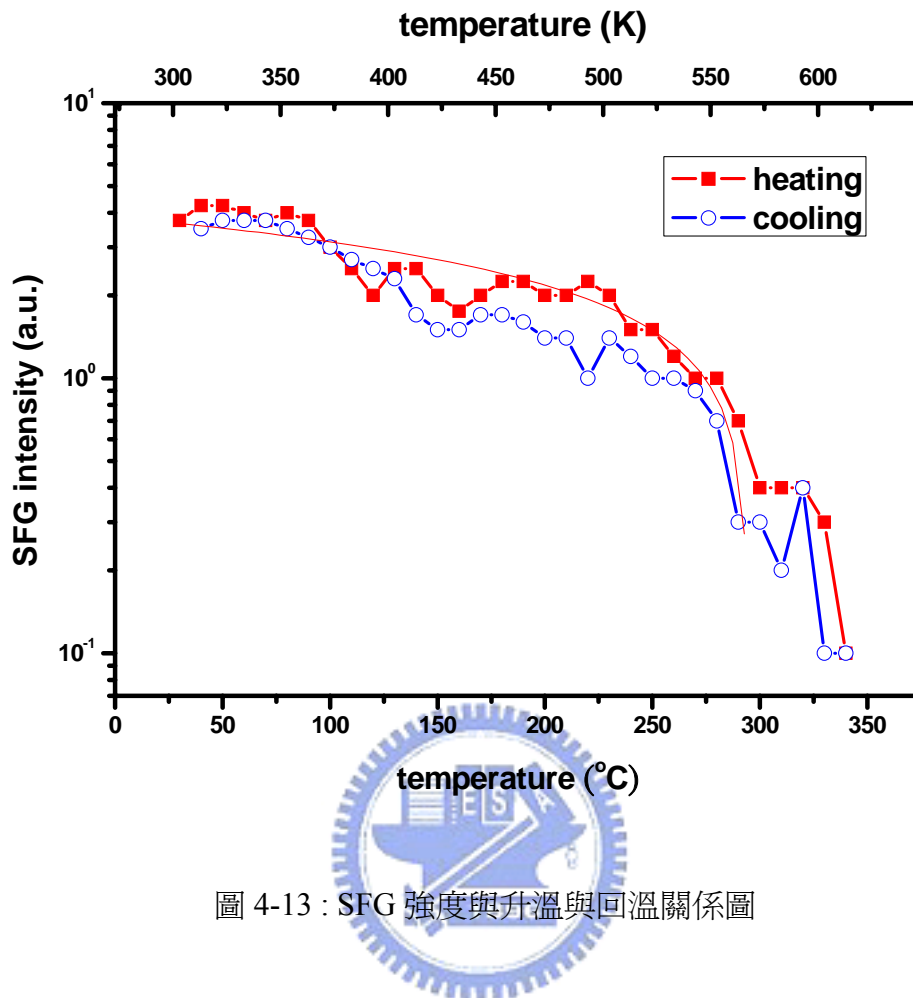


圖 4-13 : SFG 強度與升溫與回溫關係圖

變溫實驗從室溫 298K 開始進行，每攝氏 10K 取一數據點，當溫度升高至攝氏 493K 後，合頻訊號強度驟減，直至攝氏 623K 合頻訊號幾乎降為零，此時可以推知鐵電性質消失。

我們經由變溫實驗，更進一步證實了樣品為鐵電材料；樣品在高溫時，鐵電性質消失，回溫後又恢復了鐵電特性。

由圖 4-13 中的數據觀察可知，本研究論文所使用的新型樣品，其變溫的相變過程非常接近於二階相變化，並由文獻[4][5][6]可知，自發極化性 (spontaneous polarization, P_s) 將與 $(T_c - T)^{1/2}$ 成正比，可將合頻訊號強度視為自發極化性量值，利用公式 $P_s = k(T_c - T)^{1/2}$ 可得一擬合曲線，如圖 4-13 中的紅色細線，並可進一步擬合出此樣品的“居里溫度” (Curie temperature, T_c) 約為攝氏 567K。

由居里溫度的定義可知，當溫度高於此值時，樣品的鐵電特性將完全消失。由我們擬合出的居里溫度攝氏 567K 來看我們的實驗數據，確實發現當變溫過程溫度高到 573 – 623K 時，幾乎無法量測到樣品的合頻訊號，因此推知理論擬合出的居里溫度與實驗數據結果是相當吻合的。



4.6 : Z-scan 的量測

本研究論文中，Z-scan系統為魏台輝老師實驗室提供之，並協助量測。將樣品進行Z-scan實驗，以量測樣品的非線性光學性質。下圖 4-12 為實驗架設圖，我們所採用的雷射光源為鈦藍寶石鎖模飛秒雷射，輸出中心波長為 820 nm的雷射脈衝，脈寬為 40 fs，脈衝重覆率為 82 MHz，平均輸出功率為 250 mW。

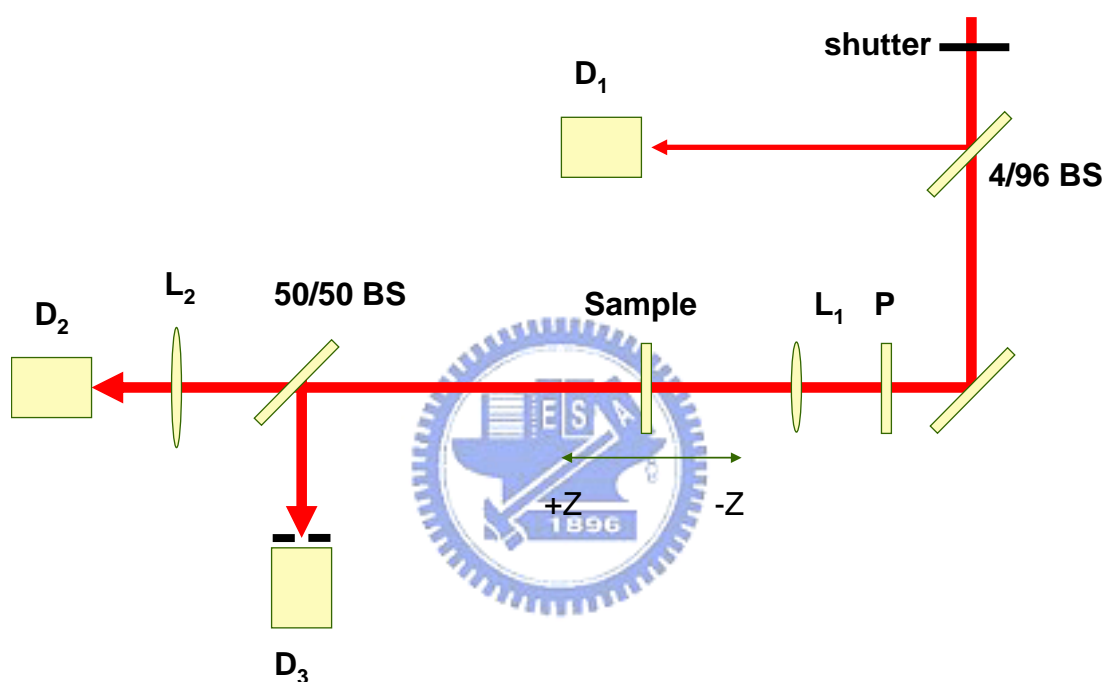


圖 4-12 : Z-scan 實驗架設圖

雷射光先經過電子式遮斷器 (shutter)，此目的是用來確保樣品移動至新位置時，樣品經過雷射激發之後可以達到平衡；接著再經過一分光鏡，分光比例為 4/96，4 % 的反射光進入一編號為D₁的光偵測器，此偵測器用來量測雷射脈衝的輸出擾動 (fluctuation)；接著雷射光經過焦距為 7.5 cm的透鏡L₁聚焦在樣品上，之後再經由分光鏡 (分光比例為 50/50) 分別進入到D₂和D₃的光偵測器，D₂為量測光經過樣品的全穿透率，圖中的透鏡L₂，主要用來把經過樣品之後的雷射光會聚在偵測器上，以確保偵測器可以完整收集雷射光；D₃為量測光經過樣品之後的中軸穿透率，並且在偵測器前放置一個直徑為 3 mm的孔徑。

使用入射光平均光功率為 230 mW，分別針對四種不同樣品進行 Z-scan，實驗結果如圖 4-13 到圖 4-16 所示。

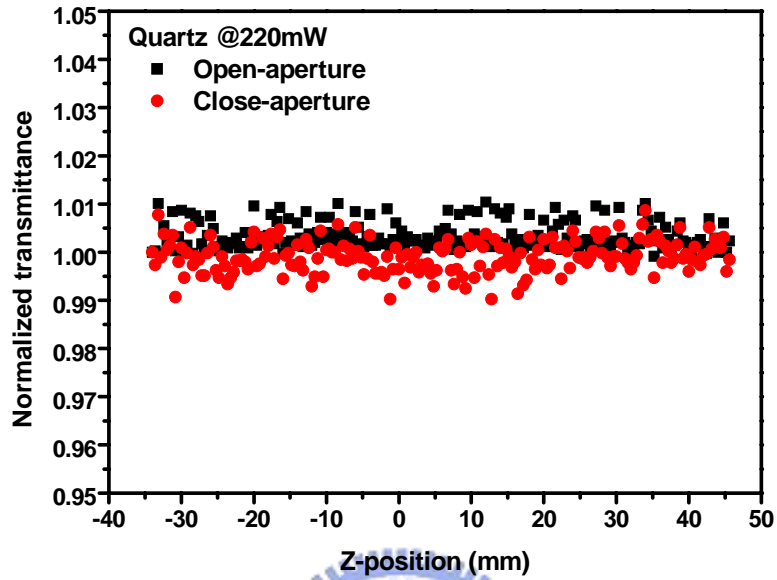


圖 4-13 : Quartz 樣品的 Z-scan 實驗結果

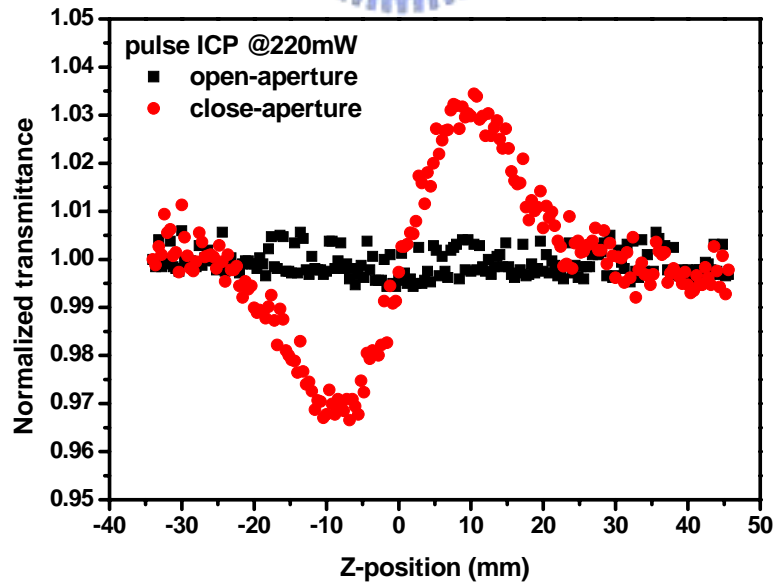


圖 4-14 : Pulse ICP 樣品 (有外加偏壓) 的 Z-scan 實驗結果

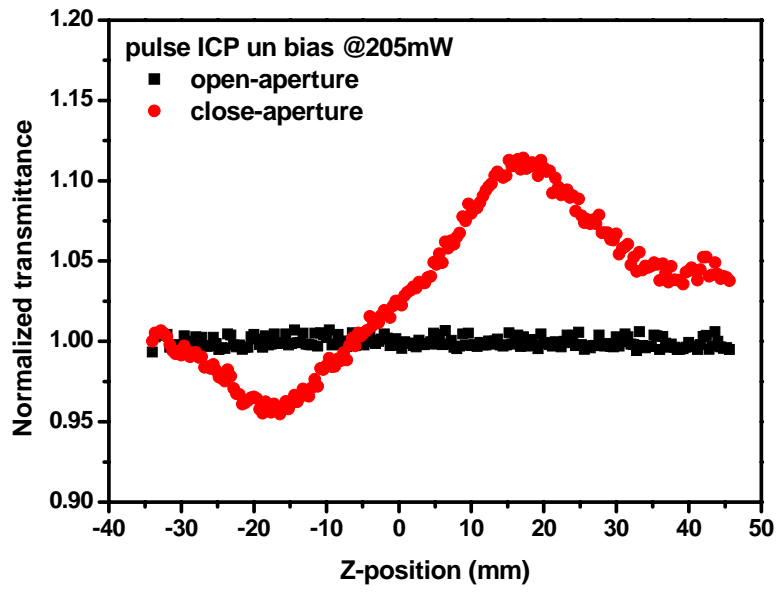


圖 4-15 : Pulse ICP 樣品 (無外加偏壓) 的 Z-scan 實驗結果

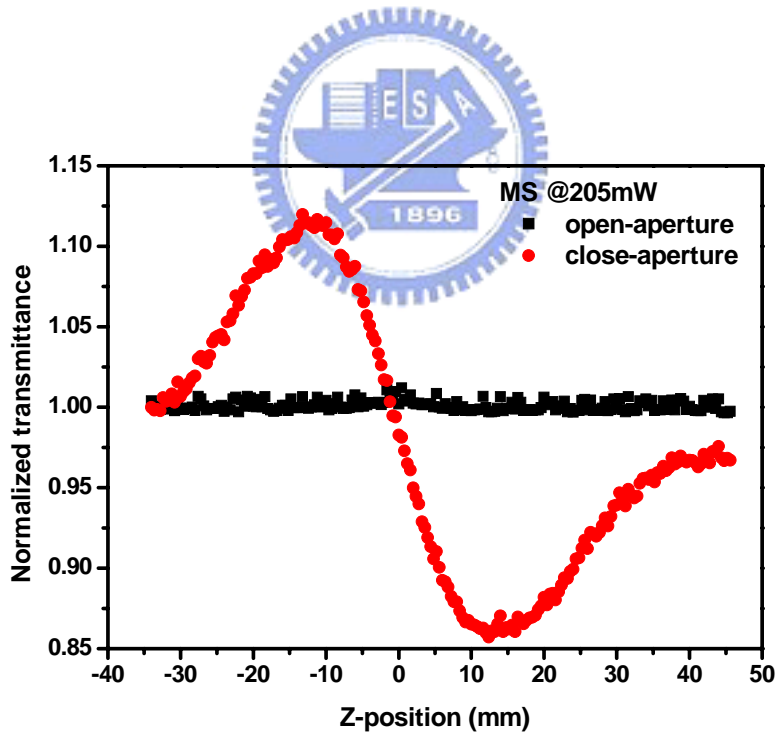


圖 4-16 : MS 樣品的 Z-scan 實驗結果

由以上實驗數據可以發現，四種不同樣品在 820 nm 沒有非線性吸收，不過在非線性折射上卻有很大的不同。第一個樣品（ Quartz，石英晶體基板）並沒有非線性吸收與非線性折射的效應。第二個樣品（ pulse ICP，二氧化矽孔洞陣列嵌入矽奈米晶體）為一個正透鏡效應。第三個樣品（ pulse ICP un-bias，成長時不外加偏壓的二氧化矽孔洞陣列嵌入矽奈米晶體）也是為一個正透鏡效應。而第四個樣品（ MS，單純的二氧化矽孔洞陣列）為一負透鏡效應。

此樣品在波長 820nm 沒有非線性吸收，因此認為非線性折射可能是由於 Optical Kerr effect 所造成。並採用 $n = n_0 + n_2 I$ 式子擬合出 pulse ICP 樣品之 n_2 數值約為 $4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ ；MS 樣品之 n_2 數值約為 $-8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ 。



參考資料

- [1] D. P. Yu, Q. L. Hang, Y. Ding, H. Z. Zhang, Z. G. Bai, J.J. Wanf, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, and S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* 73, 3076, (1998).
- [2] Y.R. Shen, " Surface contribution versus bulk contribution in surface nonlinear optical spectroscopy," *Appl. Phys. B* 68, 295–300 (1999).
- [3] Figliozzi P, Sun L, Jiang Y, Matlis N, Mattern B, Downer MC, Withrow SP, White CW, Mochan WL, Mendoza BS, " Single-beam and enhanced two-beam second-harmonic generation from silicon nanocrystals by use of spatially inhomogeneous femtosecond pulses," *Physical Review Letters* 94 (4): Art. No. 047401 (2005).
- [4] K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D. G. Schlom, C. B. Eom, " Enhancement of Ferroelectricity in Strained BaTiO₃ Thin Films," *SCIENCE* VOL 306 5 (2004).
- [5] Chun-An TSAI, Adam Y. WU, Wan-Rone LIOU, Po-Yen TUNG and Mei-Ling YEH, " The Study of Temperature Dependence of Second Harmonic Generation in Lead Lanthanum Titanate Thin Film by Corona Poling," *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 42 (2003) pp. 5581–5589.
- [6] E. M. Dianov, P. G. Kazanskii and D. Yu. Stepanov, *J. Quantum Electron.* 19 (1989) 575.
- [7] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, "Solid State Physics", P.557.

第五章 結論與未來展望

結論

國家奈米元件實驗室謝嘉民博士研究團隊，設計成長一新型樣品，二氧化矽孔洞陣列嵌入矽奈米晶體。我們對此樣品作一系列的非線性光學研究。

目前已利用飛秒級 Ti:sapphire 雷射結合光參數放大光源，以及皮秒級 Nd:YAG 雷射結合差頻光源，皆成功地完成非線性光學合頻研究 (sum frequency generation, SFG)，其產生的合頻波長為 480 nm，樣品的合頻訊號強度約為 LiNbO₃ 的十分之一，由此可計算出樣品的有效二階非線性係數 $d_{\text{eff}}=3.7 \text{ pm/V}$ 。

1. 在飛秒雷射系統下，改變入射光功率，得到 SFG 強度與入射光強度成線性關係，再次佐證此訊號為 SFG。
2. 在飛秒雷射與皮秒雷射系統下，改變紅外光源波長，皆得到樣品在波長 480 nm 附近皆有強烈的共振現象。
3. 製程中未外加偏壓的樣品 (pulse ICP un-bias) 以及矽奈米晶體粒被二氧化矽孔洞陣列所包覆的樣品 (Brij) 之 SFG 訊號強度遠小於製程中外加偏壓的樣品 (pulse ICP)，驗證樣品的 SFG 訊號是來自於二極化項 (dipole)，確定樣品因為單邊矽氧鍵結而具有鐵電性質的材料。
4. 在飛秒雷射系統下，改變樣品溫度，觀察出樣品在高溫 623K 時，合頻訊號強度為零，鐵電性質完全消失，並用理論公式擬合出居里溫度為 567K，此外樣品回溫過程中鐵電性質具有恢復性。

5. 由光激發螢光光譜與吸收光譜得知，含有矽奈米晶體的樣品比只有二氧化矽孔洞陣列的樣品在可見光短波段明顯吸收與放射螢光；有無外加偏壓的樣品，螢光強度同等級，但有外加偏壓的樣品比無外加偏壓的樣品吸收更加明顯，可見吸收大部分來自於矽氧單邊鍵結。
6. Z-scan實驗發現所有樣品在 820nm並沒有非線性吸收。單純的二氧化矽孔洞陣列之樣品具有負透鏡效應；但二氧化矽多孔洞陣列嵌入矽奈米晶體之樣品卻意外發現具有正透鏡效應。並擬合出pulse ICP樣品之 n_2 數值約為 $4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ ；MS樣品之 n_2 數值約為 $-8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ 。



未來展望

在飛秒雷射與皮秒雷射系統下，改變紅外光源波長，皆可得到樣品在波長 480 nm 附近有共振現象。由於兩組不同頻率組合皆發現 480 nm 的共振現象，未來工作希望能取得波長 960 nm 的雷射光源作二倍頻產生 (SHG)，以更加確定樣品的共振帶確實位於波長 480 nm。

Z-scan 實驗意外發現二氧化矽孔洞陣列嵌入矽奈米晶體之樣品具有正透鏡效應，不同於單純的二氧化矽孔洞陣列之樣品具有負透鏡效應。兩者的非線性折射相異，而其原因還需進一步探討。

