

# 金属 Fe 薄膜的 PLD 制备及其非线性光学性质研究<sup>\*</sup>

王伟田<sup>1)</sup> 关东仪<sup>2)</sup> 周岳亮<sup>2)</sup> 吕惠宾<sup>2)</sup> 陈正豪<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 烟台大学光电信息科学技术学院,烟台 264001)

<sup>2)</sup> 中国科学院物理研究所光物理实验室,北京 100080)

(2004 年 8 月 12 日收到,2004 年 11 月 5 日收到修改稿)

采用脉冲激光沉积(PLD)技术在 MgO 基片上制备了金属 Fe 薄膜.利用原子力显微镜研究了不同制备温度对薄膜表面形貌的影响.x 射线衍射分析表明沉积温度大于 500℃时,Fe 薄膜在 MgO 基片上有很好的结晶性,并有单一取向.通过 z 扫描方法测量了超薄 Fe 膜的光学非线性,得到了 Fe 薄膜的非线性折射率  $n_2 = 7.09 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{kW}$ ,非线性吸收系数  $\beta = -5.52 \times 10^{-3} \text{ cm/W}$ .

关键词: Fe 薄膜,非线性,脉冲激光沉积

PACC: 7865, 81151

## 1. 引 言

具有铁磁性质的单晶薄膜展现了许多奇异的物理性质,这些性质都与基础科学研究和新科技产品开发密切相关.研究表明,Fe 薄膜在微电子学以及催化作用方面有许多的应用.近来,研究者在各种金属或半导体基片上沉积 Fe 薄膜<sup>[1-4]</sup>,并研究其结构和性质.也有报道用分子束外延(MBE)的方法在 GaAs(001)上生长 Fe 薄膜,并研究了其光学性质<sup>[5]</sup>.一般来讲,薄膜的质量取决于制备工艺和选择合适的基片.硅基片是在半导体技术中应用最广泛的基片,因此在 Si 基片上生长 Fe 的薄膜已得到人们的普遍关注<sup>[6,7]</sup>.由于 Fe 和 Si 的晶格失配( $a_{\text{Fe-bulk}} = 0.2866 \text{ nm}$ ;  $a_{\text{Si-bulk}} = 0.543 \text{ nm}$ )以及相互反应而存在的过渡层,要想在 Si 基片上得到结晶性好、界面清晰的 Fe 薄膜,必需选择合适的缓冲层(buffer layers)<sup>[6]</sup>. MgO 有非常稳定的结构,并能有效的阻碍 Fe 和 Si 之间的扩散作用,面心立方的 MgO 的晶格常数  $a_{\text{MgO}} = 0.4213 \text{ nm}$ ,通过 45°面内旋转,体心立方的 Fe 薄膜有可能在 MgO 上外延生长<sup>[8]</sup>.

金属纳米团簇复合薄膜有较强的三阶非线性光学性质<sup>[9]</sup>,并且其非线性与金属本身的光学性质有关<sup>[10-12]</sup>.最近我们报道了掺杂 Fe 纳米颗粒的复合薄膜有较大的三阶非线性极化率<sup>[13]</sup>,但是对金属 Fe

本身的非线性光学效应缺乏直观的了解.本文用脉冲激光沉积(PLD)技术在 MgO(100)上制备了 Fe 薄膜,研究了不同制备温度对薄膜的表面形貌及其结晶性质的影响,并测量了超薄 Fe 薄膜在 532nm 波长的非线性折射率和非线性吸收系数.

## 2. 样品的制备及表征

PLD 制膜的实验装置参见文献[14].激光光源采用的是 XeCl 准分子激光器产生的波长为 308nm 的脉冲激光,脉冲宽度为 17ns,脉冲重复频率为 4Hz.激光束经石英透镜聚焦至靶材表面,能量密度为  $2 \text{ J/cm}^2$ .靶材选用纯度为 99.999% 的 Fe 块,其直径为 40mm.为了使 Fe 薄膜有很好的单一取向同时防止 Fe 的氧化,在真空腔内充满氮气,然后抽至高真空状态( $P < 5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ).分别在室温,500℃,800℃条件下制备了厚度约 110nm 的 Fe 薄膜,以观察不同条件下 Fe 薄膜的表面形貌和结晶性.基片选用双面抛光的 MgO(100)单晶,厚度是 0.5mm.靶材与基片的距离是 35mm.单晶 Si 加热器使基片温度在沉积过程中保持在 650℃.

Fe 薄膜的表明形貌是在 Digital Instrument Nanoscope IIIa 原子力显微镜(AFM)上分析给出的.x 射线衍射确定薄膜的结晶性.x 射线光电子能谱(XPS)确定了 Fe 薄膜表面的化学状态,采用的分析

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号:10404022)资助的课题.

设备是 VGESCALab-5 x 射线光电子能谱仪。

利用  $z$  扫描方法<sup>[15]</sup>测量了超薄 Fe 薄膜的三阶非线性光学性质,通过开孔(open-aperture)和闭孔(closed-aperture)的测量,分别得到薄膜的非线性吸收系数  $\beta$  和非线性折射率  $n_2$ 。测试中选用的激光光源是调 Q Nd:YAG 激光器的二倍频光(532nm),脉宽 15ns。为了获得较好的高斯光束,在透镜前利用小孔限模,从而得到良好的 TEM<sub>00</sub> 高斯光束输出模式,样品的移动精度可达 0.05mm,在测量过程中,为了减小测量中的误差,采用每一位置取 50 个脉冲的平均值作为测量结果,同时为了消除测量过程中的热积累效应,设定激光重复频率为 1Hz。

### 3. 结果与讨论

图 1 给出了样品的 AFM 图像。图 1(a)表明在室温下制备的 Fe 薄膜非常平整,并且有很好的均匀性,其表面方均根粗糙度为 0.380nm ( $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ )。随着制备温度的升高,薄膜表面发生了很大的变化,如图 1(b)和(c)所示,薄膜表面的连续性被破坏,形成了许多突起。在 500°C 条件下,薄膜表面有很多大块的岛,岛的边缘非常清晰,在每个岛的表面还有许多小的颗粒。当沉积温度为 800°C 时,Fe 薄膜表面的岛状突起更加明显,并且大部分呈金字塔形,岛之间有很多的小岛致密排列。结果表明,沉积温度会影响 Fe 薄膜的表面形貌。随着沉积温度的升高,Fe 薄膜的连续的表面逐渐被破坏,并形成了纳米尺度的岛,岛的形状和大小都会随着沉积温度的改变而改变。这种结构也有助于研究磁性金属颗粒的磁性或输运性质,如果在岛与岛之间填充其他的金属(比如 Au),也可以方便的研究由于铁磁/非铁磁的界面效应而引起的巨磁电阻效应(giant magnetoresistance effect)<sup>[16]</sup>。

图 2 给出了样品的 XRD 结果。在室温下制备的 Fe 薄膜结晶性不明显,在  $2\theta$  的 20°~80° 范围内,没有突出的衍射峰。当沉积温度为 500°C 时,可以得到 Fe 的(200)衍射峰,除此之外并无其他杂峰,表明了 Fe 薄膜在 MgO 基片上沿单一方向生长,具有单相结构。当沉积温度升高到 800°C 时,Fe 薄膜的 XRD 结果仍只有(200)衍射峰,并且衍射峰变尖锐,这一结果说明沉积温度大于 500°C 时,Fe 薄膜就可以在 MgO 基片上有很好的结晶性,并有单一取向,随沉积温度的升高,结晶质量变好。

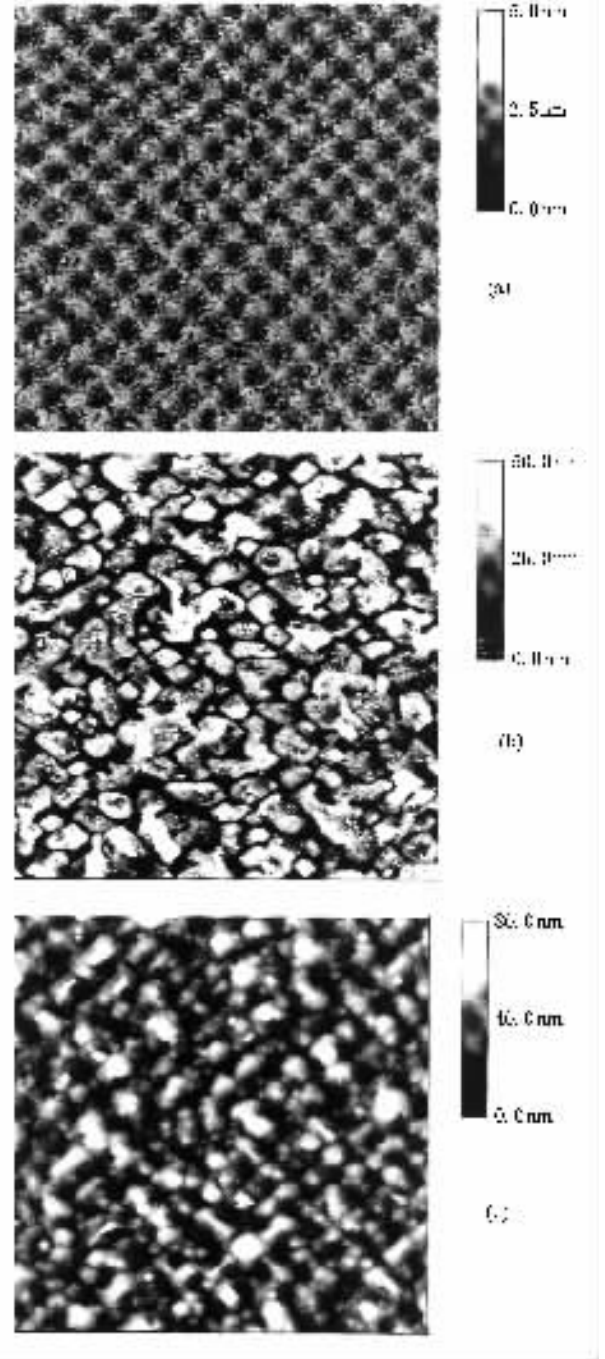


图 1 在不同沉积温度下 Fe 薄膜的  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  AFM 图像 (a) 室温 (b) 500°C (c) 800°C

Fe 的活性很大,尤其在潮湿的空气中很容易被氧化。为了分析 Fe 薄膜的化学成分,对制备好的 Fe 薄膜立即作 XPS 测试。图 3 给出了在室温条件下制备的 Fe 薄膜的 XPS 分析结果。图 3(a)是薄膜表面的 XPS 结果,可以看出 Fe 2p<sub>3/2</sub> 峰分裂成两个峰,与标准谱对照后发现,这两个峰分别对应于金属 Fe (707.1 eV) 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (710.8 eV)。当薄膜被 Ar<sup>+</sup> 离子

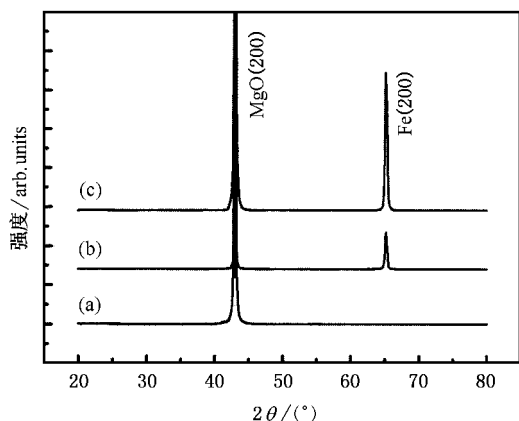


图2 不同沉积温度下 Fe 薄膜的 XRD 结果 (a)室温 (b) 500°C (c) 800°C

(2.5kV, 20 $\mu$ A)轰击 2min 后,氧化态 Fe 的信号消失.对在 500°C 和 800°C 下制备的样品作相同的分析都得到类似的结果.以上说明,不管在室温还是高温条件下制备的 Fe 薄膜,其表面都有一层氧化铁的存在.根据我们 XPS 设备的 Ar<sup>+</sup> 离子轰击剥离速率,可以估算出氧化铁的厚度约为 2nm.

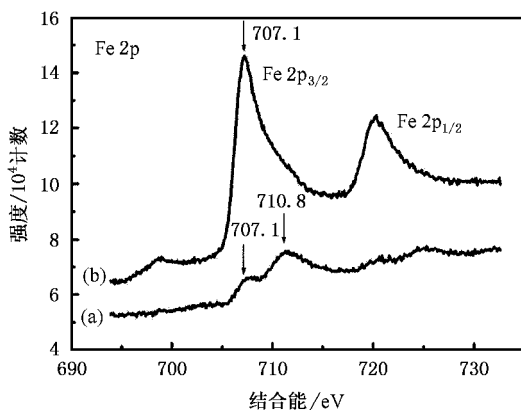


图3 室温下制备的 Fe 薄膜的 XPS 谱 (a)薄膜的表面 (b)用氩离子(2.5kV, 20 $\mu$ A)轰击 2min 后的结果

金属材料本身都有较强的非线性光学性质,文献中也曾报道过用  $z$  扫描的方法测量了一些金属薄膜的非线性折射率和非线性吸收系数<sup>[17,18]</sup>.透射式  $z$  扫描要求样品有较好的透过率,为此我们在室温下制备了厚度仅为 9nm 的超薄 Fe 薄膜,以使其在  $z$  扫描波长(532nm)处有较大的透过率.以防止 Fe 薄膜的氧化,我们同时也在 Fe 薄膜的表面沉积了一层很薄的 Au(约 1nm).在室温下制备样品是为了测量连续 Fe 薄膜本身的非线性效应,因为在沉积温度较高时,薄膜表面会有纳米大小的岛状颗粒,这些颗粒的尺寸效应也会产生非线性效应,而这些效应会掩

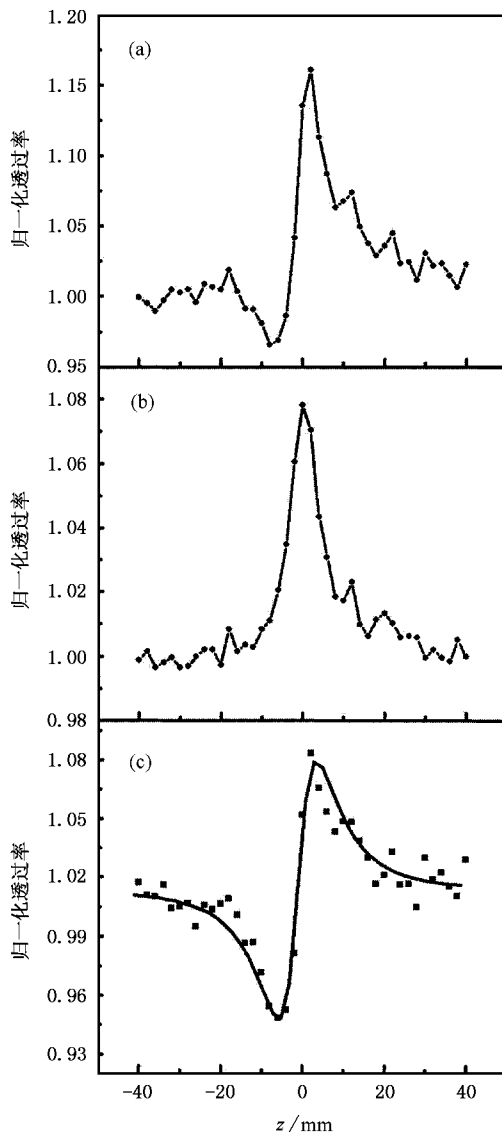


图4 超薄 Fe 薄膜(9nm)的(a)闭孔和(b)开孔  $z$  扫描测量结果. ((c)是用(a)的数据除以(b)的数据后得到的结果,实线为理论曲线)

没 Fe 薄膜本身的性质.图 4 给出了测量结果.由图可知,开孔测量结果表明了 Fe 薄膜的非线性饱和性质,闭孔结果给出了正的非线性折射率的特征.由于薄膜的非线性饱和吸收性质的影响,闭孔测量结果的峰谷不再对称,通过一个近似的方法<sup>[15]</sup>可以消除这个影响,即用闭孔的数据除以开孔的数据,结果如图(c)所示,得到的结果与理论曲线符合较好.通过计算可以得到 Fe 薄膜的非线性折射率  $n_2 = 7.09 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{kW}$ ,非线性吸收系数  $\beta = -5.52 \times 10^{-3} \text{ cm/W}$ .我们把得到的结果与其他金属薄膜的非线性效应作了比较,如表 1 所示.可以看出 Fe 薄膜的非线性效应与 Au, Ag 相当,而 Bi 薄膜的  $n_2$  和  $\beta$  要高

出其他金属薄膜几个数量级.这是由于金属 Bi 的熔点很低(271.3℃),在  $z$  扫描的测量中由于激光的热效应很容易使其熔化成液态,当 Bi 的金属膜熔化成液态颗粒后,由于表面作用,每个液态颗粒都呈球状弯曲表面,更像一些球面透镜<sup>[18]</sup>,从而在  $z$  扫描中测得很大的  $n_2$  和  $\beta$ .

表 1 Fe 薄膜的非线性光学性质与其他金属薄膜的比较

	$n_2(\text{cm}^2/\text{kW})$	$\beta(\text{cm}/\text{W})$	参考文献
Fe	$7.09 \times 10^{-5}$	$5.52 \times 10^{-3}$	本工作
Au	-	$(1.9 - 5.3) \times 10^{-3}$	[ 17 ]
Ag	$2.64 \times 10^{-5}$	$1.67 \times 10^{-3}$	[ 19 ]
Bi	$1.24 \times 10^{-1}$	3.97	[ 18 ]

## 4. 结 论

用 PLD 的方法在 MgO 基片上制备了金属 Fe 薄膜,并研究了不同制备温度对薄膜表面形貌和结晶性的影响.通过对超薄连续 Fe 薄膜的非线性光学性质的测量得到了其非线性折射率和非线性吸收系数分别是  $7.09 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{kW}$  和  $\beta = -5.52 \times 10^{-3} \text{ cm}/\text{W}$ ,该结果反映了金属 Fe 本身的非线性光学性质.金属本身的光学性质是研究和改良纳米金属复合材料的非线性光学特性的重要依据.

- [ 1 ] Homann K *et al* 1995 *Surf. Sci.* **327** 216  
 [ 2 ] Folsch S *et al* 1996 *Phys. Rev. B* **54** 10855  
 [ 3 ] Kim T W and Yoon Y S 2000 *J. Phys. Chem. Solids* **61** 847  
 [ 4 ] Monteverde F *et al* 2001 *Surf. Sci.* **482** 872  
 [ 5 ] Chya Y *et al* 2002 *Physica E* **13** 1135  
 [ 6 ] Boubeta C M *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 2126  
 [ 7 ] Chang C A 1991 *J. Vac. Sci. Technol. A* **9** 98  
 [ 8 ] Lisowski W *et al* 2002 *Appl. Surf. Sci.* **189** 148  
 [ 9 ] Wang W T *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 1324  
 [ 10 ] Sipe J W and Boyd R W 1992 *Phys. Rev. A* **46** 1614  
 [ 11 ] Liu N N *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1019 [ in Chinese ] 刘宁宁

- 等 2000 *物理学报* **49** 1019 ]  
 [ 12 ] Wang W T *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 932 [ in Chinese ] 王伟田等 2004 *物理学报* **53** 932 ]  
 [ 13 ] Wang W T *et al* 2003 *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 1342  
 [ 14 ] Xu S F *et al* 1994 *Chinese Science Bulletin* **39** 1280 [ in Chinese ] [ 许世法等 1994 *科学通报* **39** 1280 ]  
 [ 15 ] Sheik-Bahae M *et al* 1990 *IEEE J. Quantum Electron* **26** 760  
 [ 16 ] Binasch G *et al* 1989 *Phys. Rev. B* **39** 4828  
 [ 17 ] Smith D D *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 6200  
 [ 18 ] Liu D R *et al* 2002 *Opt. Lett.* **27** 1549  
 [ 19 ] Yang G *et al* 2004 *Opt. Mater.* **25** 439

# Optical nonlinearities of iron films prepared by pulsed laser deposition \*

Wang Wei-Tian<sup>1)</sup> Guan Dong-Yi<sup>2)</sup> Zhou Yue-Liang<sup>2)</sup> Lü Hui-Bin<sup>2)</sup> Chen Zheng-Hao<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>( Institute of Opto-Electronic Information Science and Technology , Yantai University , Yantai 264001 , China )

<sup>2)</sup>( Laboratory of Optical Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )

( Received 12 August 2004 ; revised manuscript received 5 November 2004 )

## Abstract

Thin films of iron were fabricated on MgO(100) substrates using pulsed laser deposition technique. The crystalline property and surface roughness of the films were investigated by x-ray diffraction and atomic force microscopy, respectively. It is found that the Fe films deposited at 500 and 800°C are of single phase, and no diffraction from randomly oriented grains or impurity phases can be observed. The nonlinear optical properties of continuous 9 nm-thick iron film were determined using the z-scan method. The results show that the ultra-thin iron film exhibits large nonlinear refractive coefficient,  $n_2 = 7.09 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{kW}$ , and nonlinear absorption coefficient,  $\beta = -5.52 \times 10^{-3} \text{ (cm/W)}$ , at the wavelength of 532 nm.

**Keywords** : iron films , optical nonlinearity , pulsed laser deposition

**PACC** : 7865 , 8115I

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China( Grant No. 10404022 ).