

Генерация оптической второй гармоники, индуцированной механическими напряжениями в кремнии

О. А. Акцииетров¹⁾, В. О. Бессонов, Т. В. Долгова, А. И. Майдыковский

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 29 октября 2009 г.

Обнаружена генерация оптической второй гармоники, индуцированной внешним механическим растяжением поверхности кремния (001). Наблюдалось изменение спектра интенсивности второй гармоники, вызванное модификацией зонной структуры кремния в окрестности критических точек E'_0 и E_1 под воздействием механического растяжения. Вклад в оптическую вторую гармонику, непосредственно вызванный изменениями в зонной структуре кремния при растяжении, экспериментально отделен от электроиндуцированного вклада, связанного с перераспределением приповерхностного заряда под воздействием механических напряжений.

PACS: 42.65.Ky, 78.90.+t

Последние два десятилетия интерес исследователей к изучению механических напряжений в кремнии не ослабевает благодаря ряду фундаментальных задач, связанных с перестроением кристаллической решетки, появлением дислокаций, изменением оптических свойств и другими эффектами, вызванными механическими напряжениями, а также благодаря прикладной востребованности этих исследований в микроэлектронике для диагностики качества микросхем. Важной областью исследований являются задачи, связанные с симметрией, морфологией, электронным спектром системы, находящейся под воздействием механических напряжений, и изменение этих параметров в присутствии поверхностей и границ раздела.

Приложенное внешнее механическое напряжение может изменять симметрию кристаллической решетки материала и приводить к существенным изменениям в электронной зонной структуре [1, 2]. Влияние напряжений на основные оптические переходы изучались с использованием таких методик, как электроотражение [3, 4], измерение двулучепреломления и оптической анизотропии, индуцированных механическим напряжением [5, 6], пьезоотражение [7, 8], модуляция коэффициента отражения механическим напряжением [9]. Проводились прямые измерения действительной и мнимой частей компонент пьезооптического тензора кремния и германия с помощью эллипсометрии [8]. Влияние механических напряжений на оптический отклик также было изучено теоретически с помощью методов теории групп [10, 11]. Изучение внутренних механических напряжений, при-

сущих чистой поверхности в условиях вакуума, и его роли в формировании морфологии поверхности – тесно прилегающая к данной теме область исследований [12]. В течение последних лет развиваются исследования связи между явлениями, вызванными механическими напряжениями, и нелинейно-оптическим откликом твердых тел, их поверхностей и скрытых границ раздела [13–15].

Одним из наиболее информативных методов исследования симметричных и структурных свойств кристаллов как на чистой поверхности [16], так и на внутренних границах раздела [17], является спектроскопия оптической второй гармоники (ВГ) [18–20]. Запрет на генерацию второй гармоники в дипольном приближении в объеме centrosymmetric кристаллов, к которым относится и кремний, позволяет исследовать поверхности и границы раздела, где инверсная симметрия нарушается, с большой чувствительностью и пространственной избирательностью. Например, могут быть выделены спектральные особенности электронного отклика границы раздела Si-SiO₂ на фоне близкого по форме спектра объема [21–23], что невозможно в линейной оптике.

Механические напряжения, внутренне присущие структуре или прилагаемые извне, приводят к изменениям электронного спектра кристалла и, в свою очередь, его квадратичного нелинейно-оптического отклика. Однако кроме такой прямой связи, приложение механических напряжений может вызывать перераспределение зарядовых ловушек в приповерхностном и поверхностном слоях. В результате, нелинейно-оптический отклик также меняется за счет изменения вклада, индуцированного электростатическим полем – электроиндуцированной второй

¹⁾ e-mail: aktsip@shg.ru

гармоники [23]. Первый механизм, называемый далее “прямым”, вызывает сдвиг и уширение электронного спектра из-за модификации кристаллического потенциала.

Попытка экспериментального и теоретического исследования влияния поверхностных механических напряжений на генерацию гармоник была предпринята в работе [24], где наблюдалось значительное увеличение интенсивности генерации гармоник при увеличении легирования приповерхностного слоя ионами бора, фосфора или мышьяка, приводящего, по мнению авторов, к возникновению дополнительных механических напряжений. Такой подход, однако, не позволяет сделать однозначного вывода о причинах эффекта, давая косвенные сведения, так как введение заряженных частиц в решетку также существенно увеличивает электроиндуцированную составляющую. Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, призваны решить эту проблему с помощью принципиально новых подходов.

В данной работе экспериментально исследована генерация ВГ в кремнии под воздействием внешних механических растяжений различной геометрии. Использование специальных геометрий нелинейно-оптического эксперимента и прикладываемых механических напряжений позволило выделить вклад во ВГ, непосредственно связанный с изменениями в зонной структуре кремния под действием механических напряжений.

Механические напряжения создавались путем деформации изгиба тонких (толщиной 380 мкм) пластин низколегированного, покрытого слоем естественного оксида, монокристаллического кремния (001) *n*-типа (4.5 Ом·см) вдоль его различных кристаллографических осей. В случае, если толщина изгибаемой пластины существенно меньше радиуса изгиба, деформации в небольшой исследуемой области на поверхности можно рассматривать как однородные, то есть несимметричными деформациями, такими как превращение куба в трапецию и, следовательно, снятием инверсной симметрии можно пренебречь. Именно такой способ создания напряжения используется в данной работе. Путем изгиба с большим радиусом в одном или двух направлениях на поверхности кристалла кремния в области лазерного пятна создается практически однородное одноосное или двuosное растяжение, соответственно.

Устройство по созданию деформации изгиба состоит из основания, жестко закрепленного на оптическом столе, и рамы, которая посредством микрометрического винта может двигаться относительно основания (рис.1б). В зависимости от геометрии из-

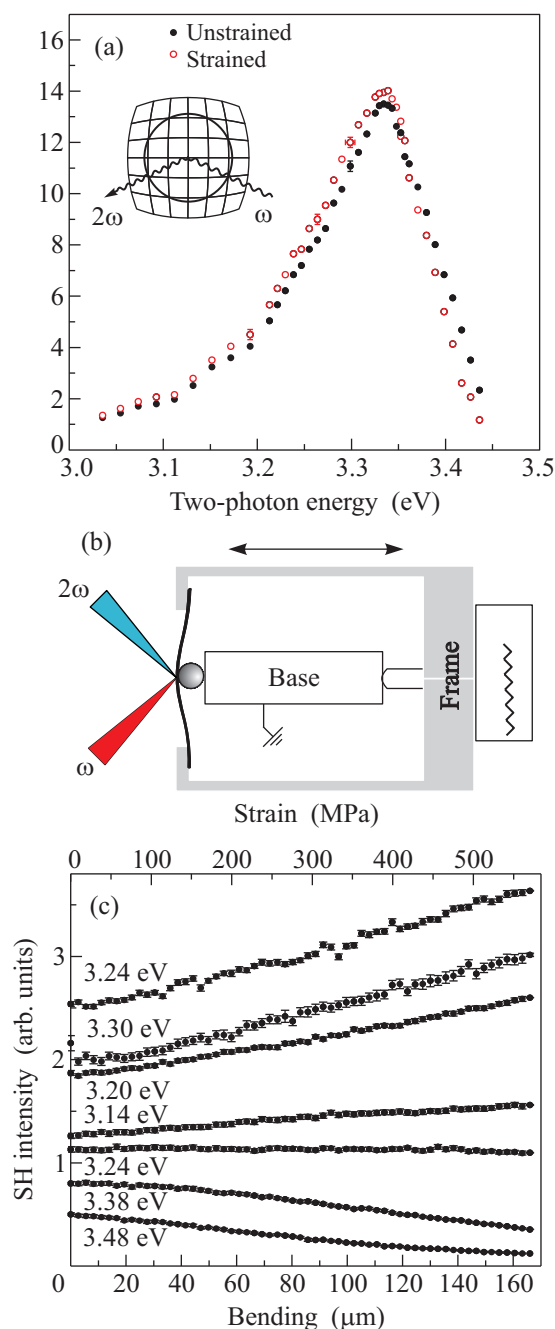


Рис.1. (а) Спектр интенсивности второй гармоники пластины кремния (001) при отсутствии механических деформаций (черные кружки) и в присутствии двuosной деформации растяжения (пустые кружки). На вставке изображена схема приложения двuosного механического напряжения. (б) Схема устройства по созданию механического напряжения. (в) Зависимости интенсивности ВГ (в относительных единицах) от величины двuosной деформации, измеренные для различных энергий фотона ВГ

гиба на конце основания закреплен металлический шарик или цилиндр с диаметром 4 мм. Пластина

кремния опирается на переднюю часть рамы с круглым отверстием диаметром 16мм или щелью шириной 16мм. В середину закрепленной по краям пластины кремния с микрометрической точностью вжимается шарик или цилиндр, создавая на противоположной стороне пластины двусное или одноосное механическое растяжение, соответственно. Исследуемая область кремния расположена напротив деформирующего элемента и остается неподвижной относительно лазерного излучения.

Излучение накачки фемтосекундного титансапфирового лазера, перестраиваемого в диапазоне длин волн от 710нм до 820нм, с длительностью импульса 80 фс, частотой повторения 86 МГц и средней мощностью 130мВт, фокусировалось на образец в пятно диаметром 20 мкм. Для контроля флуктуаций мощности излучения и длительности импульса часть излучения лазера отводилась в канал сравнения с пластиной кристаллического Z-кварца в качестве источника ВГ. Учитывая, что наблюдаемая ВГ генерируется в приповерхностном слое толщиной 50нм, можно считать, что в исследуемой области кремний растянут однородно. Во всех экспериментах одна из кристаллографических осей кремния всегда лежала в плоскости падения излучения накачки.

На рис.1а представлены спектральные зависимости интенсивности ВГ, измеренные для свободной и подверженной двусной деформации пластины кремния в *pp*-комбинации поляризаций излучений накачки и ВГ. Глубина деформации составляла 100 мкм, что соответствует величине напряжения 350 МПа. В обоих спектрах наблюдается резонансный пик в области энергии фотона ВГ 3.33 эВ, которая соответствует энергии прямых переходов в окрестности точек E'_0 и E_1 зонной структуры кремния. Видно, что под действием механических напряжений изменяется форма спектральной линии и интенсивность ВГ.

На рис.1с изображены зависимости интенсивности ВГ от величины двусной деформации, измеренные при различных энергиях фотона ВГ. Масштаб интенсивности ВГ каждой зависимости приведен к общей оси для расположения кривых в порядке возрастания угла наклона. Максимально достижимая глубина деформации, при которой еще не возникало разрушение пластины кремния, составила 170 мкм (580 МПа). Зависимости имеют по большей части линейный характер. При этом наблюдается сильная, вплоть до смены знака, зависимость угла наклона этих линий от энергии фотона ВГ. Для энергии фотона ВГ 3.34 эВ, которая соответствует прямым переходам в окрестности критических точек E'_0 и E_1

зонной структуры кремния, сигнал ВГ не зависит от прилагаемого механического напряжения.

Наблюдаемые эффекты могут быть связаны как с модификацией зонной структуры кремния под воздействием механических напряжений [25], и, в частности, с изменением энергии переходов в критических точках E'_0 и E_1 , так и с изменением электроиндуцированной ВГ, индуцируемой электрическим полем в области пространственного заряда. Электрическое поле, в свою очередь, может изменяться вследствие перераспределения и изменения концентрации зарядов в приповерхностном слое кремния и зарядовых ловушек в оксиде кремния под действием внешних механических напряжений. Для определения природы наблюдаемого эффекта были проведены эксперименты с приложением одноосных напряжений вдоль кристаллографических осей.

На рис.2 представлены зависимости интенсивности ВГ от времени, измеренные по модуляционной мето-

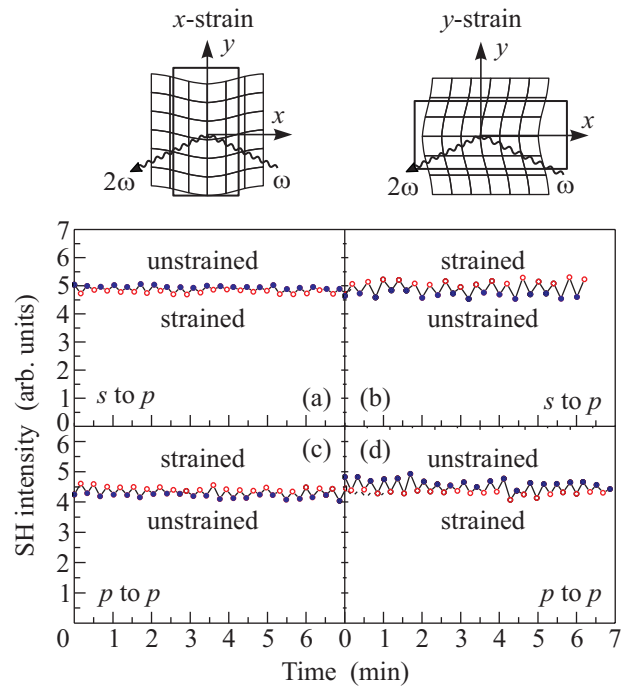


Рис.2. Интенсивность ВГ как функция времени при модуляционной методике приложения одноосного напряжения. Полные кружки – интенсивность ВГ в свободной пластине кремния, пустые кружки – в механически напряженной. (а) *sp* – комбинация поляризаций, *x*-растяжение, (б) *sp* – комбинация поляризаций, *y*-растяжение, (с) *pp* – комбинация поляризаций, *x*-растяжение, (д) *pp* – комбинация поляризаций, *y*-растяжение. Все измерения проводились при длине волны накачки 734 нм (3.37 эВ – соответствующая энергия фотона ВГ)

тодике. Зависимости представляют собой значения интенсивности ВГ, измеренной поочередно для механически напряженной (светлые точки) и свободной (темные точки) пластины кремния. Одноосное механическое напряжение прикладывается в двух схемах (рис.2): ось растяжения параллельна оси x (x -растяжение) и оси y (y -растяжение). Величина растяжения составляла 150 МПа, длина волны излучения накачки – 734 нм, что соответствует энергии фотона ВГ 3.37 эВ. Измерения были проведены в pp и sp комбинациях поляризаций для двух схем прикладываемого механического напряжения. Как видно из графиков, изображенных на рис.2, в зависимости от взаимной ориентации оси деформации и вектора поляризации излучения накачки одноосное растяжение может как увеличивать, так и уменьшать интенсивность ВГ. Величина изменения также разная.

Рассмотрим два возможных механизма влияния механических напряжений на генерацию ВГ в кремнии. Первый, “прямой” механизм связан с модификацией объемной квадрупольной нелинейной восприимчивости $\hat{\chi}^{(2)Q}$ и поверхностной дипольной нелинейной восприимчивости $\hat{\chi}^{(2)s}$ под действием деформаций в силу модификации кристаллографического потенциала и изменения величин матричных элементов дипольных моментов, определяющих нелинейно-оптические восприимчивости. Феноменологически связь между тензором нелинейной восприимчивости и тензором механических напряжений σ можно описать через пьезооптический тензор \hat{P} [26]:

$$\Delta \hat{\chi}_{ijk}^{(2)s} = \hat{P}_{ijklm} \sigma_{lm}, \quad (1)$$

где $\Delta \hat{\chi}^{(2)s}$ – добавка в $\hat{\chi}^{(2)s}$, индуцированная механическими напряжениями. Добавка в объемную квадрупольную восприимчивость будет выражаться через пьезооптический тензор с шестью индексами. Наличие добавки приведет к появлению зависящего от прикладываемого напряжения поля ВГ: $\mathbf{E}_{2\omega}^{\text{strain}} \propto \Delta \hat{\chi}^{(2)} \mathbf{E}_{\omega} \mathbf{E}_{\omega}$, где \mathbf{E}_{ω} – поле излучения накачки. Поскольку измеряемая в эксперименте интенсивность ВГ представляет собой квадрат суммы интерферирующих между собой полей ВГ, то вклад механических напряжений в сигнал ВГ будет определяться перекрестным членом, линейным по полю $\mathbf{E}_{2\omega}^{\text{strain}}$. Амплитуда и относительная фаза этого поля определяются сверткой тензора напряжений и высокорангового тензора \hat{P} (уравнение (1)), компоненты которого могут иметь разные знаки и фазы. В зависимости от ориентации прикладываемого механического напряжения и геометрии эксперимента, в генерацию ВГ будут давать вклад разные компоненты пьезооптического тензора. Это приведет к тому, что индуци-

рованная механическим напряжением добавка в ВГ будет разная по знаку и величине, что и наблюдается в эксперименте.

Второй, “непрямой” механизм состоит в том, что под действием деформации количество зарядов и зарядовых ловушек в естественном оксиде кремния может изменяться, что выразится в появлении дополнительного электростатического поля \mathbf{E}_0 в приповерхностном слое, направленного по нормали к поверхности кремния. Наличие этого поля приведет к появлению электроиндуцированной ВГ, то есть дополнительному вкладу в ВГ: $\mathbf{E}_{2\omega}^{\text{efsh}} \propto \hat{\chi}^{(3)} \mathbf{E}_{\omega} \mathbf{E}_{\omega} \mathbf{E}_0$, где $\hat{\chi}^{(3)}$ – тензор кубичной восприимчивости кремния. Для кремния (001) этот электроиндуцированный вклад изотропен в плоскости поверхности, то есть не зависит от азимутального угла поворота образца, и, следовательно, должен быть одинаков в обеих геометриях создаваемой деформации. В pp -комбинации поляризаций для разных геометрий одноосного напряжения вклад в ВГ имеет разный знак, при этом величина изменения интенсивности ВГ одинакова (6–8%). Это означает, что влиянием механических напряжений на электроиндуцированную составляющую ВГ можно пренебречь, то есть изменения в сигнале в ВГ вызваны модификацией структуры кремния под действием растягивающих сил. Такой вывод справедлив только для исследуемого в данной работе низколегированного кремния. В случае кремния с высоким уровнем легирования количество зарядов и зарядовых ловушек в приповерхностном слое может быть на несколько порядков величины больше, поэтому изменение электроиндуцированной ВГ под действием механических напряжений может стать существенным, что требует отдельных экспериментальных исследований.

Проведенный анализ показывает, что измерение зависимостей интенсивности ВГ от прикладываемого одноосного механического напряжения для различных взаимных ориентаций вектора поляризации излучения накачки и оси деформации позволяет однозначно отделить “прямой” механизм генерации ВГ, индуцированной механическими напряжениями, от “непрямого” механизма, связанного с генерацией изотропной электроиндуцированной ВГ. Спектроскопия интенсивности ВГ, индуцированной одноосным механическим напряжением, позволит исследовать изменения в зонной структуре кремния под действием деформации. В частности, расщепление вырожденных зон на подзоны выразится в появлении новых междузонных оптических переходов, которые с разной интенсивностью будут участвовать в генерации ВГ в зависимости от поляризации излучения накачки

и направления оси одноосной деформации. Это позволит различать близкие спектральные особенности в зонной структуре кремния, неразрешимые стандартными методами оптической спектроскопии при комнатной температуре.

Таким образом, в данной работе экспериментально наблюдалась генерация второй оптической гармоники, индуцированной внешним механическим растяжением поверхности кремния (001). Экспериментально показано, что наблюдаемая добавка в ВГ связана с изменениями в зонной структуре кремния под воздействием механических напряжений. Обнаружены изменения в спектре интенсивности ВГ, измеренного в диапазоне энергий фотона ВГ 3.0–3.5 эВ, которые связаны с модификацией зонной структуры кремния в окрестности критических точек E'_0 и E_1 под воздействием механического растяжения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 06-02-39013-ГФЕН-а, # 07-02-92113, # 07-02-00513).

1. I. Goroff and L. Kleinman, *Phys. Rev.* **132**, 1080 (1963).
2. M. Li, Z. Gu, and J. Wang, *Phys. Rev. B* **42**, 5714 (1990).
3. H. Pollak and M. Cardona, *Phys. Rev.* **172**, 816 (1968).
4. T. Ebner, K. Thonke, R. Sauer et al., *Phys. Rev. B* **57**, 15448 (1998).
5. M. Chandrasekhar, M. H. Grimsditch, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **18**, 4301 (1978).
6. D. Papadimitriou and W. Richter, *Phys. Rev. B* **72**, 075212 (2005).
7. U. Gerhardt, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 401 (1965).
8. P. Etchegoin, J. Kircher, M. Cardona, and C. Grein, *Phys. Rev. B* **45**, 11721 (1992).
9. G. W. Gobeli and E. O. Kane, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 142 (1965).
10. E. O. Kane, *Phys. Rev.* **178**, 1368 (1969), and references therein.
11. Z. H. Levine, H. Zhong, S. Wei et al., *Phys. Rev. B* **45**, 4131 (1992).
12. H. Ibach, *Surf. Sci. Rep.* **29**, 193 (1997).
13. G. Lupke, *Surf. Sci. Rep.* **35**, 75 (1999).
14. W. Daum, H.-J. Krause, U. Reichel, and H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1234 (1993).
15. T. F. Heinz, M. M. T. Loy, and W. A. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 63 (1985).
16. J. I. Dadap, N. M. Rassel, Z. Xu et al., *Phys. Rev. B* **56**, 13367 (1997).
17. J. I. Dadap, X. F. Hu, M. H. Anderson et al., *Phys. Rev. B* **53**, 7607R (1996).
18. Y. R. Shen, *Nature (London)* **337**, 519 (1989).
19. T. F. Heinz, in *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena*, Eds. H.-E. Ponath, G. I. Stegeman, North-Holland, Amsterdam, 1991, pp. 355–416.
20. J. F. McGilp, *Phys. Stat. Sol. A* **175**, 153 (1999).
21. G. Erley and W. Daum, *Phys. Rev. B* **58**, R1734 (1998).
22. T. V. Dolgova, A. A. Fedyanin, O. A. Aktsipetrov et al., *Phys. Rev. B* **66**, 033305 (2002).
23. O. A. Aktsipetrov, A. A. Fedyanin, A. V. Melnikov et al., *Phys. Rev. B* **60**, 8924 (1999).
24. S. V. Govorkov, V. I. Emel'yanov, N. I. Koroteev, *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 1117 (1989).
25. P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **36**, 4821 (1987).
26. P. Etchegoin, J. Kircher, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **47**, 10292 (1993).