

## Размерный эффект при генерации оптической второй гармоники кремниевыми наночастицами

О. А. Акципетров, В. О. Бессонов, А. А. Никулин<sup>1)</sup>, Ц. Гун<sup>2)</sup>\*, С. Хуан<sup>2)</sup>\*, К. Чень<sup>2)</sup>\*

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

\*State Key Laboratory for Artificial Microstructures and Mesoscopic Physics, Peking University, Beijing 100871, China

Поступила в редакцию 30 ноября 2009 г.

В измеренных при комнатной температуре спектрах интенсивности излучения второй гармоники, генерируемой при отражении от композитного слоя аморфного кремния с включениями кристаллического кремния (нанокристаллитами), обнаружен размерный эффект: при уменьшении среднего размера нанокристаллитов от 100 до 30 нм спектральный пик вблизи 3.3 эВ сдвигается в коротковолновую область на 0.12 эВ, при этом ширина пика возрастает в полтора раза. В качестве возможного механизма этого эффекта обсуждается влияние структурных дефектов на параметры оптических переходов в нанокристаллитах.

Композитные материалы на основе кремниевых наночастиц, помещенных в диэлектрическую матрицу, являются весьма перспективными для применения как в электронике [1], например, для создания элементов флэш-памяти, так и в фотонике [2] – в качестве материалов для светоизлучающих устройств [3], в том числе и для широко обсуждаемых кремниевых лазеров.

В изучении композитных сред одним из центральных является вопрос о влиянии характерного размера наночастиц  $R$  на свойства формируемых ими структур, причем интерес представляет не только область  $R \sim 1 \div 10$  нм, в которой значительны эффекты, обусловленные размерным квантованием электронного спектра наночастиц, но и  $R \sim 10 \div 100$  нм, когда при комнатных температурах размерное квантование становится несущественным и могут доминировать другие размерные эффекты.

Для экспериментального исследования таких эффектов спектроскопия оптической второй гармоники (ВГ) [4] имеет ряд преимуществ по сравнению со спектроскопией оптического поглощения, поскольку обладает гораздо большей чувствительностью к структурной неоднородности нанообъектов. В данной работе методом фемтосекундной спектроскопии ВГ исследована зависимость спектров квадратичного оптического отклика двумерного массива нанокристаллитов кремния от их среднего размера, при изменении последнего в интервале от 10 до 100 нм.

Процедура изготовления образцов состояла из двух этапов [5]. На первом этапе на подложку из

плавленого кварца толщиной 1 мм методом плазменного химического осаждения из газовой фазы напылялись трехслойная структура a-SiN<sub>x</sub>/a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub> (всюду в тексте “a” и “c” обозначают, соответственно, аморфную и кристаллическую фазы). Толщина слоя аморфного кремния  $D$  выбиралась разной для различных образцов и определяла размер будущих наночастиц. Верхний и нижний слой нитрида кремния изготавливались из смеси газов NH<sub>3</sub> и SiH<sub>4</sub> в объемной пропорции 5:1 и имели толщину по 30 нм. Слой нитрида кремния служит защитой от окисления, а также ограничителем размеров кремниевых наночастиц при их образовании. На втором этапе, после дегидрирования в течение 30 мин при температуре 400 °С, образцы отжигались в азотной атмосфере в течение 30 мин при температуре 1100 °С. Согласно морфологическим данным, полученным в [5–7], в среднем слое в результате кристаллизации формируется монослой кремниевых наночастиц (нанокристаллитов) с аморфным кремнием в промежутках между ними (рис.1a и b), причем  $R \approx D$ , где  $R$  – средний размер наночастиц в плоскости монослоя. Измерения проводились для семи образцов с  $D = 10, 20, 30, 40, 50, 70$  и 100 нм. Кроме того, для тестовых измерений использовались две дополнительные серии образцов с такими же значениями толщины слоя аморфного кремния  $D$ : образцы, изготовленные без дегидрирования и отжига, и дегидрированные образцы без последующего отжига.

Концентрация кремниевых наночастиц в полученных образцах неизвестна, однако ее можно оценить из спектров линейного пропускания (рис.1c), измеренных при нормальном падении в диапазоне длин волн, который захватывает край полосы фундамен-

<sup>1)</sup> e-mail: nikulin@shg.ru

<sup>2)</sup> Q. Gong, X. Huang, K. Chen

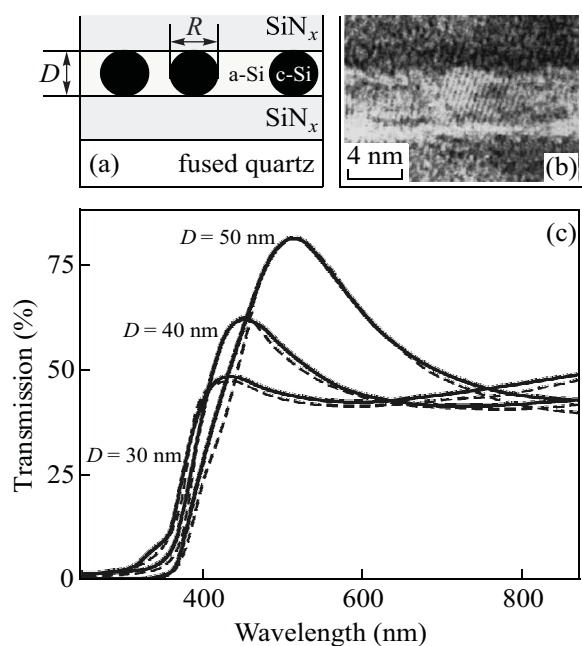


Рис.1. (а) – Схематическое изображение структуры образца с кремниевыми наночастицами. (б) – Изображение поперечного сечения образца, полученное в [5] при помощи просвечивающего электронного микроскопа. (с) – Сплошные линии: измеренные спектры пропускания образцов с  $D = 30, 40$  и  $50$  нм; пунктирные линии: спектры пропускания, рассчитанные методом матриц распространения при  $f = 0.78, 0.80$  и  $0.87$ , соответственно

тального поглощения кристаллического кремния. Исследуемые объекты состоят из нескольких слоев с разными показателями преломления, и спектры пропускания можно аппроксимировать аналитическими зависимостями, описывая распространение света в такой слоистой среде при помощи матриц распространения [8–10]. Средний слой в образцах представляет собой композитную среду из кристаллического и аморфного кремния – веществ с заметно различающимися диэлектрическими проницаемостями, поэтому для композитного слоя была введена эффективная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{\text{eff}}$ . Используя приближение когерентного потенциала для монослоя сферических частиц [11] и пренебрегая эффектами локального поля (в качестве дополнительного упрощения), можно получить следующее уравнение, которое связывает  $\epsilon_{\text{eff}}$  с параметрами композитного слоя:

$$f \frac{\epsilon_c - \epsilon_n}{\epsilon_c + 2\epsilon_n} + (1 - f) \frac{\epsilon_a - \epsilon_n}{\epsilon_a + 2\epsilon_n} = \frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_n}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_n}, \quad (1)$$

где  $f$  – безразмерный фактор поверхностного заполнения для кремниевых нанокристаллитов (доля по-

верхности, занимаемая ими в композитном слое),  $\epsilon_c$ ,  $\epsilon_a$  и  $\epsilon_n$  – значения диэлектрической проницаемости в объеме кристаллического кремния, аморфного кремния и нитрида кремния, соответственно. Уравнение (1) позволяет использовать фактор заполнения  $f$  в качестве подгоночного параметра в процедуре аппроксимации измеренных спектров пропускания расчетными зависимостями (на рис.1с показаны штриховыми линиями) и, следовательно, получить оценки значений  $f$  для исследуемых образцов. Для всех используемых в экспериментах образцов рассчитанные таким образом значения  $f$  лежат в интервале  $0.75 \div 0.90$ , то есть  $\delta/R = f^{-1/2} - 1 \sim 0.1$ , где  $\delta$  – характерная ширина слоя аморфного кремния, разделяющего соседние нанокристаллиты.

Для исследования генерации ВГ использовалась экспериментальная установка на основе фемтосекундного титан-сапфирового лазера, перестраиваемого в диапазоне длин волн  $710 \div 840$  нм, с длительностью импульса 80 фс, частотой повторения импульсов 80 МГц и средней мощностью 150 мВт. Все нелинейно-оптические эксперименты проводились в геометрии на отражение, угол падения составлял  $45^\circ$ , излучение фокусировалось на образец в пятно диаметром 30 мкм. Чтобы увести луч накачки, переотраженный от задней стенки тонкой подложки, образец через слой иммерсии помещался на толстую пластину плавяного кварца. Излучение ВГ выделялось при помощи фильтров ВГ-39 и регистрировалось ФЭУ, работающим в режиме счета фотонов. Контроль за флуктуациями мощности и длительности импульса фемтосекундного лазера осуществлялся при помощи канала сравнения с пластиной кристаллического Z-кварца в качестве источника ВГ.

Для выяснения поляризационных и анизотропных свойств сигнала ВГ, генерируемого образцами, был проведен ряд пробных экспериментов. Сигнал ВГ оказался не зависящим ни от положения пятна накачки в плоскости образца, ни от азимутального угла поворота последнего, то есть исследуемые образцы статистически однородны и изотропны в плоскости композитного слоя. Кроме того, было обнаружено, что все регистрируемое излучение ВГ полностью  $p$ -поляризовано и зеркально (отсутствует диффузная компонента – излучения ВГ в направлениях, отличных от зеркального). С учетом этих обстоятельств дальнейшие измерения проводились для зеркального направления и  $p$ - $p$ -комбинации поляризаций излучения накачки и ВГ. Измерения для тестовой части образца – области без композитного слоя – показали полное отсутствие сигнала ВГ от нитрида кремния и плавяного кварца.

На рис.2а представлены спектры интенсивности ВГ, измеренные для пластины монокристаллического

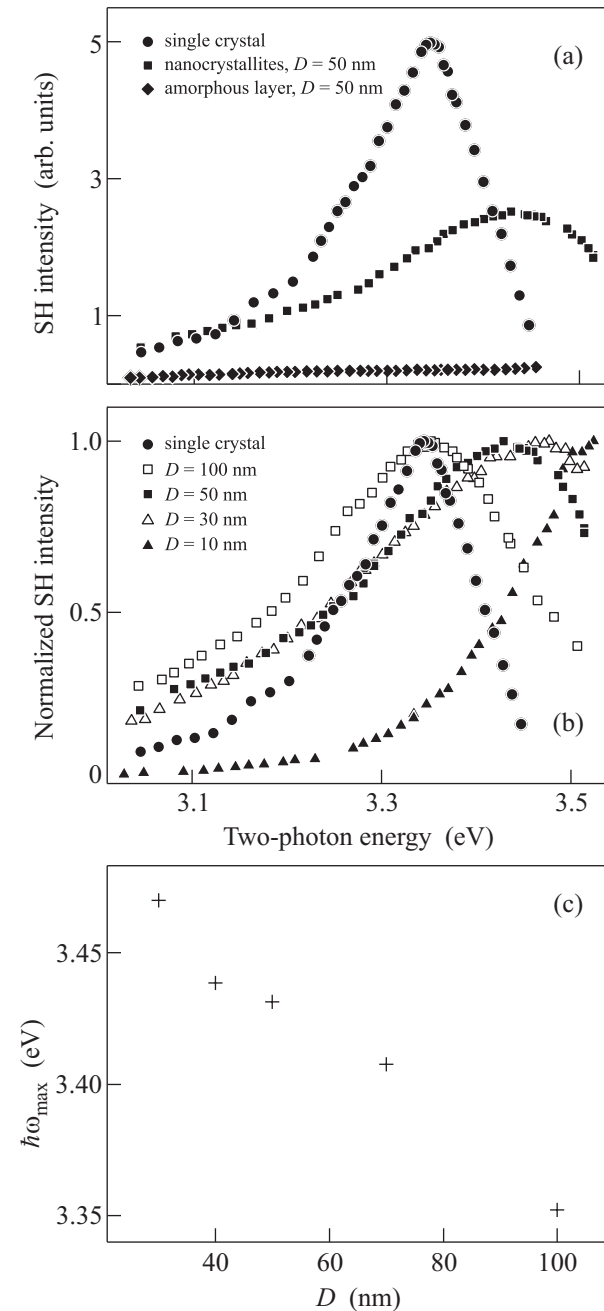


Рис.2. (а) – Спектры интенсивности излучения ВГ от монокристалла, нанокристаллитов и аморфного кремния. (б) – Нормированные на максимальное значение спектры интенсивности ВГ для образцов с различными значениями толщины композитного слоя  $D$ . (с) – Зависимость энергии  $\hbar\omega_{\max}$ , соответствующей максимуму спектра интенсивности ВГ, от величины  $D$

го кремния, дегидрированного образца с  $D = 50$  нм, не подвергнутого отжигу, и отожженного образца с

$D = 50$  нм. Для последнего спектральный максимум близок к значению резонансной энергии 3.34 эВ в спектре ВГ от монокристаллического кремния, что свидетельствует о наличии сформировавшейся кристаллической фазы. Кроме того, для образца, подвергнутого отжигу, интенсивность сигнала ВГ на порядок больше, чем для образца без отжига, то есть практически весь сигнал ВГ генерируется кремниевыми нанокристаллитами, образовавшимися в процессе отжига.

На рис.2б изображены нормированные спектры интенсивности ВГ, измеренные для образцов с  $D = 10, 30, 50, 100$  нм, и пластины кристаллического кремния. При уменьшении  $D$  от 100 до 30 нм спектральный пик вблизи 3.3 эВ сдвигается в коротковолновую область на 0.12 эВ, при этом ширина пика возрастает в полтора раза. Для образцов с  $D = 20$  и 10 нм спектральный максимум выходит за пределы области перестройки титан-сапфирового лазера и в исследуемом спектральном диапазоне наблюдается только монотонный рост интенсивности ВГ с увеличением энергии. Зависимость положения спектрального максимума от  $D$  представлена на рис.2с.

При комнатной температуре для значений толщины слоя кремния в диапазоне  $30 \div 100$  нм можно пренебречь эффектами, связанными с размерным квантованием движения носителей поперек слоя. Поэтому естественно связать наблюдаемый размерный эффект с другими механизмами. При интерпретации экспериментальных результатов учтем, что в исследуемом спектральном диапазоне отклик монокристаллического кремния определяется близкими друг к другу по частоте прямыми межзонными переходами в окрестности критических точек  $E'_0$  и  $E_1$  [12]. Резонансные вклады в зависимость линейной восприимчивости  $\chi_1$  от частоты  $\omega$  имеют вид

$$\chi_{1,a} \propto \ln(\omega - \omega_a + i\gamma_a) \quad (\text{точка } E'_0), \quad (2)$$

$$\chi_{1,b} \propto (\omega - \omega_b + i\gamma_b)^{-1} \quad (\text{точка } E_1), \quad (3)$$

где  $\omega_{a,b}$  – частоты переходов и  $\gamma_{a,b}$  – константы затухания. Будем считать, что аналогичным образом описываются резонансные вклады в спектральную зависимость квадратичной восприимчивости, и учтем, что при генерации ВГ нелинейная (квадратичная по полю накачки) поляризация индуцирует своим полем линейный отклик среды на удвоенной частоте. Тогда вблизи резонанса на удвоенной частоте для спектра интенсивности ВГ может быть записано следующее выражение:

$$I_{2\omega}^{\sigma} \propto \left| \prod_{m=1,2} [1 + a_{m,\sigma} A_{\sigma}(2\omega) + b_{m,\sigma} B_{\sigma}(2\omega)] \right|^2, \quad (4)$$

$$A_{\sigma}(\omega) = \ln \left( \frac{\omega - \omega_{a,\sigma} + i\gamma_{a,\sigma}}{\Omega} \right),$$

$$B_{\sigma}(\omega) = \frac{\Omega}{\omega - \omega_{b,\sigma} + i\gamma_{b,\sigma}},$$

где  $\Omega$  – фиксированный масштабный множитель,  $a_{m,\sigma}$  и  $b_{m,\sigma}$  – безразмерные комплексные константы,  $\sigma = M, N$ , здесь и далее индексы  $M$  и  $N$  обозначают величины, относящиеся к монокристаллу и нанокристаллитам кремния, соответственно, а индексы 1 и 2 – величины, характеризующие соответственно линейный и квадратичный отклики. Следует отметить, что вследствие выбранных приближений выражение (4) инвариантно относительно перестановки индексов  $1 \leftrightarrow 2$ , из-за чего в спектре ВГ невозможно однозначно разделить линейный и квадратичный вклады: спектры для наборов значений  $\{a_{1,\sigma} = p, b_{1,\sigma} = q, a_{2,\sigma} = r, b_{2,\sigma} = s\}$  и  $\{a_{1,\sigma} = r, b_{1,\sigma} = s, a_{2,\sigma} = p, b_{2,\sigma} = q\}$  оказываются одинаковыми.

Результаты аппроксимации спектров ВГ выражением (4) представлены на рис.3а. В случае монокристаллического образца (кривая 1) для параметров  $\omega_{a,M}, \omega_{b,M}, \gamma_{a,M}$  и  $\gamma_{b,M}$  взяты экспериментальные значения из работы [12], коэффициенты  $a_{m,M}$  и  $b_{m,M}$  предполагаются вещественными и играют роль подгоночных параметров. Для образцов с нанокристаллитами (кривые 2–4) значения  $a_{m,N}$  и  $b_{m,N}$  выбраны совпадающими соответственно с  $a_{m,M}$  и  $b_{m,M}$ ; введением дополнительных условий  $\omega_{a,N} = \omega_{b,N} + \omega_{a,M} - \omega_{b,M}$  и  $\gamma_{a,N} = \gamma_{b,N} + \gamma_{a,M} - \gamma_{b,M}$  число подгоночных параметров уменьшено до двух:  $\omega_{b,N}$  и  $\gamma_{b,N}$ . Отметим, что из-за увеличения  $\gamma_{a,N}$  и  $\gamma_{b,N}$  сдвиг частот  $\omega_{a,N}$  и  $\omega_{b,N}$  на величину  $\Delta$  приводит к сдвигу спектрального максимума на величину, заметно меньшую, чем  $\Delta$ . Таким образом, как для монокристаллического образца, так и для образцов с нанокристаллитами выражение (4) воспроизводит измеренные спектры ВГ при значениях параметров, “привязанных” к измеренным в [12] параметрам переходов  $E'_0$  и  $E_1$  в монокристаллическом кремнии.

Возможный механизм размерной зависимости  $\omega_{\mu,N}$  и  $\gamma_{\mu,N}$  ( $\mu = a, b$ ) заключается в следующем. Ограничивающие нанокристаллиты поверхности (то есть границы раздела с-Si/a-Si и с-Si/a-SiN<sub>x</sub>) нерегулярны на микроуровне. Кроме того, естественно предположить, что и в объеме нанокристаллитов имеются структурные дефекты. При рассмотрении квантовомеханической задачи об оптических переходах

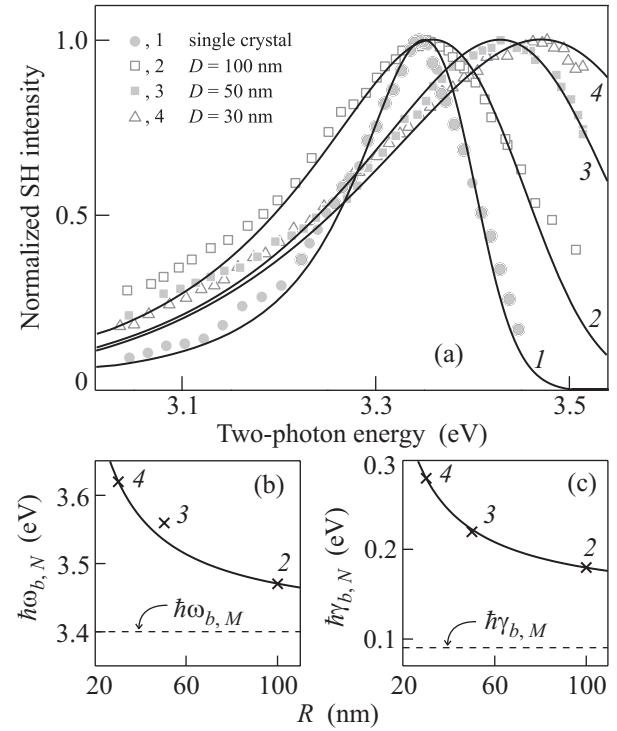


Рис.3. (а) – Точки: измеренные спектры ВГ (те же, что и на рис.2б); сплошные линии: аппроксимация экспериментальных зависимостей выражением (4) при  $a_{1,M} = a_{1,N} = 0.10$ ,  $b_{1,M} = b_{1,N} = 1.00$ ,  $a_{2,M} = a_{2,N} = 1.00$ ,  $b_{2,M} = b_{2,N} = 0.11$ ,  $\hbar\Omega = 1$  эВ,  $\hbar\omega_{a,M} = 3.32$  эВ,  $\hbar\omega_{b,M} = 3.40$  эВ,  $\hbar\gamma_{a,M} = 0.07$  эВ,  $\hbar\gamma_{b,M} = 0.09$  эВ,  $\hbar\omega_{a,N} = \hbar\omega_{b,N} - 0.08$  эВ,  $\hbar\gamma_{a,N} = \hbar\gamma_{b,N} - 0.02$  эВ и значениях  $\hbar\omega_{b,N}$  и  $\hbar\gamma_{b,N}$ , указанных соответственно на (b) и (c). (b) и (c) – Точки: значения соответственно  $\hbar\omega_{b,N}$  и  $\hbar\gamma_{b,N}$ , при которых были рассчитаны кривые 2–4 на рисунке (а) (цифра рядом с точкой соответствует номеру кривой); сплошные линии: аппроксимация размерных зависимостей  $\hbar\omega_{b,N}$  и  $\hbar\gamma_{b,N}$  выражением (5) при  $\hbar c_{\omega} = 3.41$  эВ,  $\hbar d_{\omega} = 6.43$  эВ/нм и  $\hbar c_{\gamma} = 0.14$  эВ,  $\hbar d_{\gamma} = 4.29$  эВ/нм

дах в нанокристаллите учет обоих факторов означает появление в одноэлектронном гамильтониане системы дополнительного статического возмущения  $W = V_S + V_B$ , где операторы  $V_S$  и  $V_B$  описывают взаимодействие электронов соответственно с поверхностными и объемными дефектами. Согласно [13], в условиях стационарного резонансного отклика на внешнее монохроматическое поле дополнительное статическое возмущение приводит к сдвигу частоты перехода и увеличению константы затухания. Можно показать, что поправки к этим величинам, появляющиеся в присутствии возмущения  $V_B$ , не зависят от среднего размера нанокристаллитов  $R$ , в то время как поправки, связанные с  $V_S$ , пропорцио-

нальны  $R^{-1}$  (при этом предполагается, что средние концентрации дефектов на границах и в объеме частиц, а также радиусы корреляции случайных потенциалов  $V_B$  и  $V_S$  не зависят от  $R$ ). Это означает, что размерные зависимости  $\omega_{b,N}$  и  $\gamma_{b,N}$  имеют вид

$$Q_{b,N} = c_Q + \frac{d_Q}{R}, \quad Q = \omega, \gamma, \quad (5)$$

где  $c_Q$  и  $d_Q$  – вещественные константы. На рис.3б и 3с представлены результаты аппроксимации выражением (5) размерных зависимостей для рассчитанных значений  $\omega_{b,N}$  и  $\gamma_{b,N}$ . Интересно отметить, что  $\omega_{b,N}(R \rightarrow \infty) = c_\omega \approx \omega_{b,M}$ , в то время как  $\gamma_{b,N}(R \rightarrow \infty) = c_\gamma > \gamma_{b,M}$ . Такое расхождение между  $\gamma_{b,N}(R \rightarrow \infty)$  и  $\gamma_{b,M}$  не может быть вызвано избыточной концентрацией дефектов в объеме нанокристаллитов по сравнению с монокристаллическим образцом, поскольку наличие избыточного, по сравнению с монокристаллом, возмущения  $V_B$  приводило бы к не зависящему от  $R$  дополнительному сдвигу  $\omega_{b,N}$  и, следовательно, к несовпадению  $\omega_{b,N}(R \rightarrow \infty)$  и  $\omega_{b,M}$ . Естественно связать дополнительное увеличение  $\gamma_{b,N}$  с неоднородным уширением, которое обусловлено флуктуациями макроскопических параметров, характеризующих структуру композитного слоя (размера частиц, их формы и др.). Вместе с тем, отсутствие некогерентной (диффузной и деполяризованной) компоненты в излучении ВГ позволяет предположить, что в наблюдаемом размерном эффекте неоднородное уширение не играет доминирующей роли.

В заключение следует подчеркнуть, что предложенный механизм остается гипотезой, нуждающейся в дополнительной проверке, поскольку ответ на вопрос о знаках, которые имеют обусловленные возмущением  $W$  сдвиги частот оптических переходов  $E'_0$  и  $E_1$ , требует более детальных расчетов, на количественном уровне учитывающих структуру энергетических зон в кремнии.

Авторы признательны Т.В. Долговой и А.А. Федянину за полезные обсуждения и И.В. Соболевой за помощь в численных расчетах. Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований #04-02-39022 ГФЕН, #07-02-92113 ГФЕН, #08-02-01020 и программы Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-1619.2008.2.

1. S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi et al., Appl. Phys. Lett. **68**, 1377 (1996).
2. S. Vijayalakshmi, Y. Zhang, H. Grebel et al., Appl. Phys. Lett. **78**, 1754 (2001).
3. L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni et al., Nature (London) **408**, 440 (2000).
4. J. I. Dadap, N. M. Rassel, Z. Xu et al., Phys. Rev. B **56**, 13367 (1997).
5. L. Zhang, K. Chen, L. Wang et al., J. Phys.: Condens. Matter. **14**, 10083 (2002).
6. M. Dai, K. Chen, X. Huang et al., J. Appl. Phys. **95**, 640 (2004).
7. K. Chen, K. Chen, P. Han et al., Intern. J. Nanoscience **5**, 919 (2006).
8. М. Борн, Э. Вольф, *Основы оптики*, М.: Наука, 1970; M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford, 1968.
9. D. S. Bethune, J. Opt. Soc. Am. B **6**, 910 (1989).
10. N. Hashizume, M. Ohashi, T. Kondo, and R. Ito, J. Opt. Soc. Am. B **12**, 1894 (1995).
11. B. N. J. Persson and A. Liebsch, Phys. Rev. B **28**, 4247 (1983).
12. P. Lautenschlager, M. Carriga, L. Viña, and M. Cardona, Phys. Rev. B **36**, 4821 (1987).
13. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов*, М.: Наука, 1979.