

# Рост времени жизни фотона и увеличение эффективности процессов комбинационного рассеяния света и генерации второй гармоники в пористом карбиде кремния

Л. А. Головань<sup>1)</sup>, А. А. Соколов, В. Ю. Тимошенко, А. В. Семенов<sup>+</sup>, А. Пастушенко\*, Т. Ничипорук\*,  
В. Лысенко\*

Физический факультет МГУ им. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

<sup>+</sup> Институт монокристаллов НАН Украины, 61001 Харьков, Украина

\* University of Lyon, Nanotechnology Institute of Lyon, UMR CNRS 5270, INSA de Lyon, F-69621, France

Поступила в редакцию 28 января 2015 г.

После переработки 29 апреля 2015 г.

Исследованы процессы комбинационного рассеяния света и генерации второй гармоники в пористых слоях, полученных электрохимическим травлением поликристаллического карбида кремния, которые содержат нанокристаллы с размерами от единиц до сотен нанометров. Установлено, что в слоях пористого карбида кремния эффективности комбинационного рассеяния света и генерации второй гармоники возрастают соответственно в несколько раз и более чем на два порядка величины по сравнению с исходным образцом. При этом эффективность преобразования во вторую гармонику достигает 0.1 % при накачке фемтосекундными импульсами с длиной волны 1240 нм. Оценка времени жизни фотона в слоях пористого карбида кремния с помощью измерения кросс-корреляционных функций дала значение более 2 пс, что указывает на замедление света в данной оптически неоднородной среде за счет многократного рассеяния. Этот эффект в слоях пористого карбида кремния объясняет наблюдаемый рост эффективностей комбинационного рассеяния света и генерации второй гармоники.

DOI: 10.7868/S0370274X15120048

В последнее время исследователи всего мира активно изучают методы изготовления и свойства наноструктур на основе карбида кремния. Интерес к ним обусловлен тем, что они позволяют сочетать уникальные свойства этого материала – разнообразие политипов, широкую запрещенную зону, сравнительно высокую нелинейную восприимчивость, высокую термическую и радиационную стойкость, биосовместимость – и возможности реализовать в наноструктурах квантово-размерный эффект и создать нанокомпозитные среды (см., например, [1]). Одной из таких сред является пористый карбид кремния (por-SiC), который может быть получен с помощью анодного травления [2–4]. В зависимости от условий травления и исходного образца размеры пор и остающихся нанокристаллов карбида кремния варьируются в пределах от единиц нанометров до единиц микрометров.

Оптические свойства por-SiC исследовались в основном с точки зрения описания его эффективной диэлектрической проницаемости в среднем инфра-

красном диапазоне в рамках модели эффективной среды [5] и характеристики сформированных слоев с помощью методов комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции (ФЛ) [3, 6–8]. Нелинейно-оптические свойства por-SiC, в отличие от монокристаллического SiC [9], отдельных наночастиц SiC [10] и наночастиц SiC, внедренных в полимерную матрицу с объемной долей частиц не более 0.5 % [11], практически не изучены.

Стоит отметить, что в пористых полупроводниках в зависимости от их структуры (соотношения размеров пор, нанокристаллов, длины волны и длины когерентности, упорядоченности пор) были зарегистрированы как существенное падение эффективности нелинейно-оптических процессов (генерация второй гармоники в микропористом Si), так и ее заметный рост (более чем на порядок величины для генерации второй и третьей гармоник в мезопористом Si и генерации второй гармоники в макропористом GaP) по сравнению с исходным полупроводниковым материалом (см., например, [12–15]). Последний может быть вызван различными причинами, в числе которых можно назвать оптическую

<sup>1)</sup>e-mail: golovan@physics.msu.ru

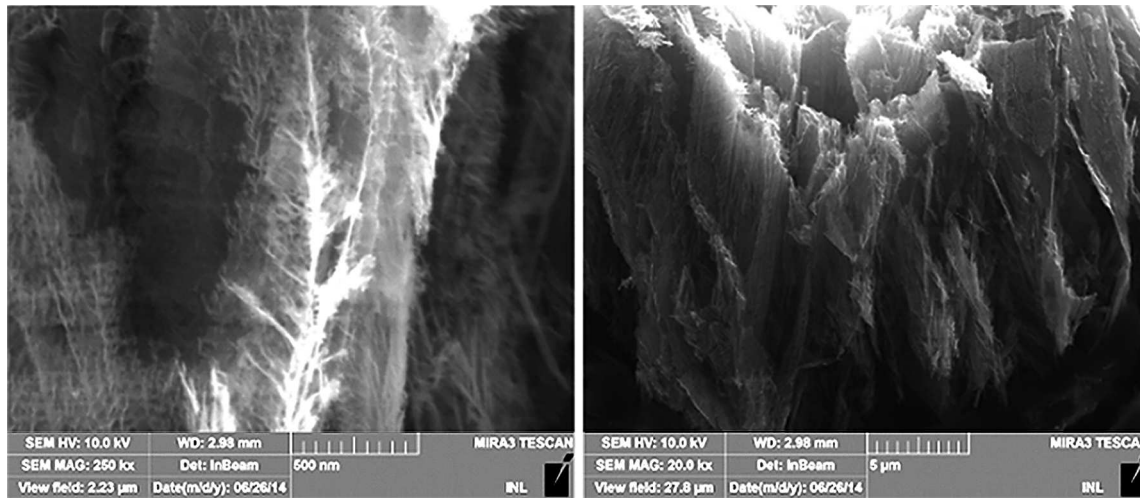


Рис. 1. СЭМ-изображения бокового сечения слоя пор- $\text{SiC}$  с большим (а) и меньшим (б) масштабами

анизотропию, влияние поверхностных состояний, наличие фотонных сред, эффективное упругое рассеяние света.

Для структур пор- $\text{SiC}$ , размер пор в которых составляет сотни нанометров [7], невозможно в видимом диапазоне пользоваться приближением эффективной среды ввиду существенного рассеяния света на слоях пор- $\text{SiC}$ . Вместе с тем эффективное упругое рассеяние света может привести к существенному увеличению времени жизни фотона в пористой среде и, следовательно, к росту эффективности многих оптических процессов, включая комбинационное рассеяние света и генерацию оптических гармоник, как это наблюдалось в пористом  $\text{GaP}$  [13, 16], наночастицах  $\text{SiC}$  [11] и порошках  $\text{BaSO}_4$  [17].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния увеличения времени жизни фотона в пор- $\text{SiC}$  на эффективность таких оптических процессов, как комбинационное рассеяние света (КРС) и генерация второй гармоники (ВГ). Кроме того, чтобы выявить влияние размера нанокристаллов  $\text{SiC}$  на эффективность последнего процесса, было выполнено измерение сигнала ВГ в изученном ранее образце наноструктурированного  $\text{SiC}$  толщиной 5 мкм, полученном методом прямого ионного осаждения [18]. Образец содержал нанокристаллы  $\text{SiC}$  и  $\text{Si}$  размером 10–30 нм в соотношении 80 ат. % и 20 ат. % соответственно.

Спектры КРС были получены на установке MicroRaman LabRAM HR 800 (Horiba Jobin Yvon). В качестве источника возбуждения использовалось фокусированное излучение He-Ne лазера на длине волны 632.8 нм. Для измерения ВГ в качестве источника возбуждения применялся лазер

(Авеста Проект) с излучением на длине волны 1240 нм, генерируемым в кристалле  $\text{Sr}$ -форстерита (длительность импульса 90 фс, частота следования импульсов 80 МГц, энергия импульса, пришедшего на образец, не более 0.7 нДж). Излучение лазера накачки, отраженное дихроичным зеркалом, фокусировалось на образце линзой с фокусным расстоянием 5 мм и числовой апертурой 0.5. Излучение второй гармоники, генерируемое на поверхности образца, собиралось той же линзой и попадало на входную щель спектрометра M266 (Solar LS), снабженного камерами TCD 1304 AP (Toshiba) и G9212 (Hamamatsu). Излучение того же лазера и его вторая гармоника (620 нм) были использованы и для измерения кросс-корреляционных функций лазерного импульса и импульса, рассеянного образцом назад. Для этого применялся интерферометр Майкельсона, одно из зеркал которого совершало периодические колебания с частотой 0.1 Гц. Лазерные импульсы, разделенные полупрозрачным зеркалом на два канала, направлялись на колеблющееся зеркало и на образец. Во втором случае рассеянное излучение собиралось линзой с фокусным расстоянием 14 мм. Отраженные в обоих каналах сигналы совмещались на фотодиоде (InGaAs и GaAs для 1240 и 620 нм соответственно). В результате регистрируемое диодом излучение содержало, помимо постоянной составляющей, сигнал на частоте  $V/\lambda$ , где  $V$  – скорость зеркала, а  $\lambda$  – длина волны. По сути, последний сигнал представлял собой кросс-корреляционную функцию

$$C(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} E_1(t)E_2^*(t - \tau)e^{i\omega\tau} dt,$$

где  $E_1$  и  $E_2$  – амплитуды волн, отраженных от образца и подвижного зеркала соответственно,  $\omega$  – частота излучения,  $\tau$  – время задержки импульсов друг относительно друга [13, 19, 20]. Дополнительную информацию об образце предоставляло измерение спектров полного отражения, включающего в себя как зеркальную, так и диффузную компоненты, с использованием соединенной с монохроматором интегрирующей сферы RTC-060 (Labsphere) и ксеноновой лампы в качестве источника излучения.

Используемые в эксперименте образцы por-SiC были получены методом анодного травления подложки, представлявшей собой пластину поликристаллического SiC (poly-SiC) модификации 3С с удельным сопротивлением  $\sim 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , в спиртовом растворе плавиковой кислоты ( $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$ ). Подложка SiC была изготовлена методом химического осаждения из газовой фазы (изготовитель – компания Rohm and Haas) и обладала химической чистотой  $> 99.9995\%$  SiC. Размер кристаллита составлял около 5 мкм. Процесс травления проходил при плотности тока  $25 \text{ mA}/\text{cm}^2$  в течение 1 ч. Толщина пористого слоя составила 20 мкм. На рис. 1 представлены полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изображения срезов данного образца. Их анализ показал, что образец por-SiC содержит неоднородности самого разного масштаба: от единиц нм (дендритная структура на рис. 1а) до включений c-SiC диаметром порядка нескольких мкм (рис. 1б).

В силу указанных морфологических особенностей образец por-SiC обладал сильным рассеянием света. Спектры полного отражения (рис. 2) показывают, что полное отражение в por-SiC оказы-

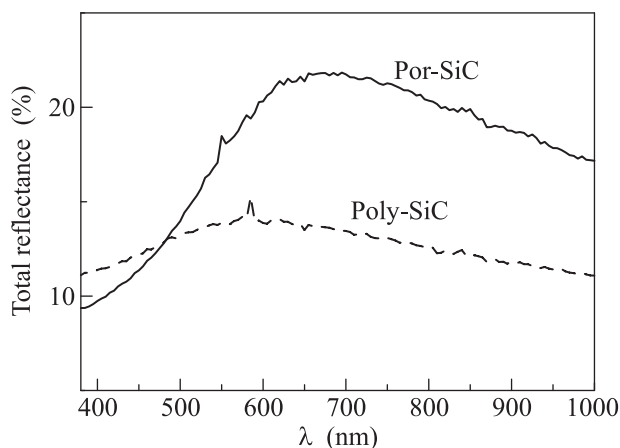


Рис. 2. Спектры полного отражения образца por-SiC (сплошная линия) и исходной подложки poly-SiC (штриховая линия)

вается в два раза выше, чем в исходном poly-SiC, за исключением спектральной области 400–600 нм, в которой происходит резкий спад величины полного отражения, обусловленный поглощением в SiC.

Результаты измерений кросс-корреляционных функций для poly-SiC и por-SiC приведены на рис. 3. В первом случае кросс-корреляционная функция

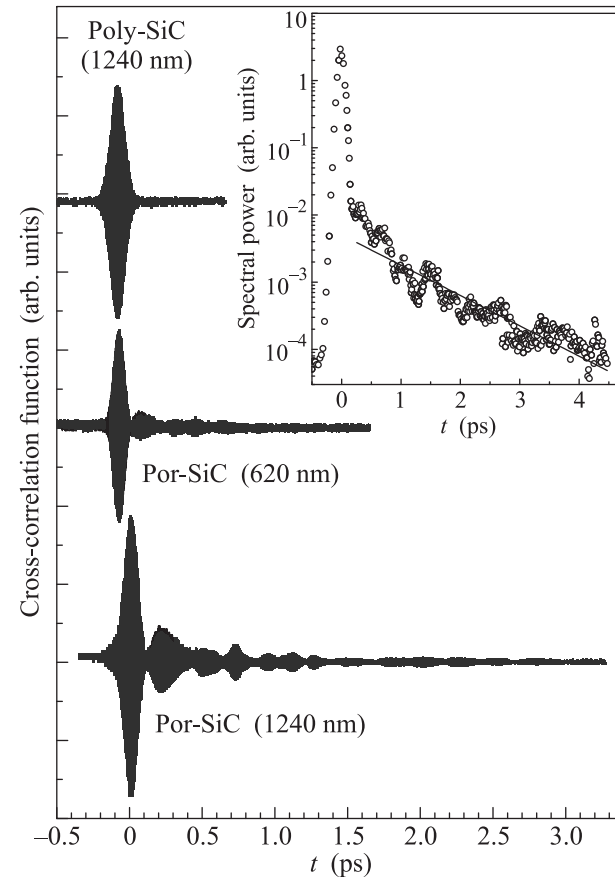


Рис. 3. Кросс-корреляционные функции для poly-SiC (длина волны 1240 нм) и пористого SiC (длины волн 620 и 1240 нм). На вставке показана мощность сигнала на частоте  $V/\lambda$  в зависимости от времени задержки

практически неотличима от автокорреляционной функции фемтосекундного лазерного импульса, т.е. в исходной подложке poly-SiC не происходит увеличения времени жизни фотонов. В отличие от poly-SiC, кросс-корреляционная функция для por-SiC оказывается ненулевой даже при времени задержки свыше 3 пс. Проведенный анализ полученных данных заключался в выделении в кросс-корреляционной функции сигнала на частоте  $V/\lambda$  с помощью быстрого преобразования Фурье в каждый момент времени, построении зависимости мощности этого сигнала (т.е. квадрата модуля амплитуды сигнала на частоте  $V/\lambda$ ) от времени

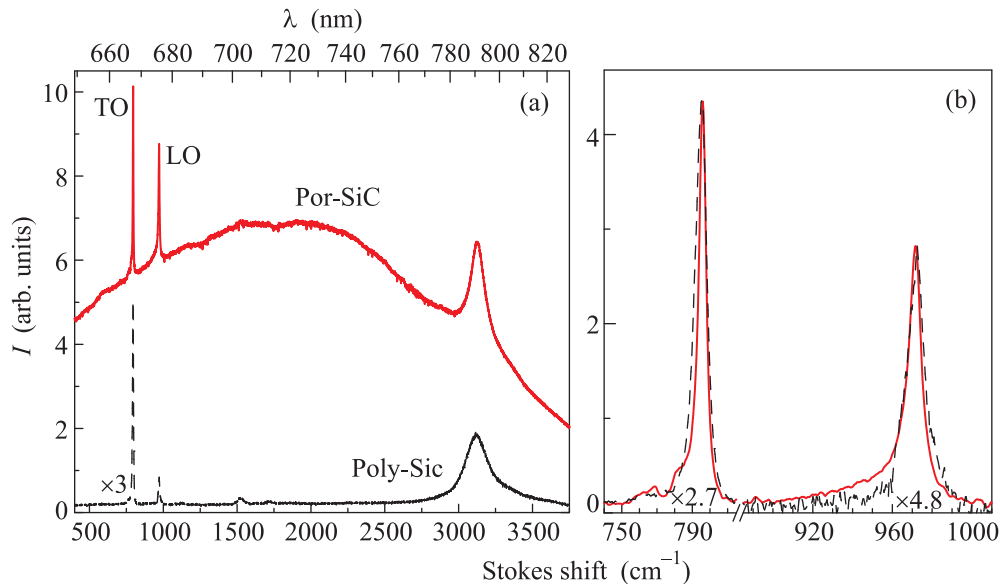


Рис. 4. (а) – Спектры КРС и фотолюминесценции por-SiC (сплошная линия) и poly-SiC (штриховая линия). (б) – Линии КРС por-SiC после вычета фотолюминесцентного пьедестала (сплошная линия) и нормированные на них линии КРС poly-SiC (штриховая линия, коэффициенты увеличения сигнала для каждой из линий указаны внизу)

и усреднении по многим таким зависимостям, полученным для разных точек образца [19, 20]. Как видно из вставки к рис. 3, полученная зависимость включает в себя резкий передний фронт, длительность которого сравнима с длительностью зондирующего фемтосекундного импульса (результат однократного рассеяния на границе образца) и дальнейший медленный спад, обусловленный многократным рассеянием в слое por-SiC. Последний хорошо описывается экспоненциальным законом с постоянной времени, равной 2.2 пс для длины волны 1240 нм и 0.7 пс для длины волны 620 нм. Более короткое время жизни фотона в последнем случае обусловлено, по-видимому, поглощением излучения на длине волны 620 нм дефектными состояниями в запрещенной зоне, возможно возникшими в процессе формирования пористого слоя. Они же ответственны и за спад полного отражения для длин волн менее 650 нм.

Рост времени жизни фотона в por-SiC приводит к увеличению эффективности процесса КРС. На рис. 4а представлены спектры КРС в por-SiC и poly-SiC. Оба образца демонстрируют линии, отвечающие *TO*- и *LO*-фононам в SiC (796 и 972  $\text{cm}^{-1}$  соответственно), а также полосу КРС 3000–3200  $\text{cm}^{-1}$  для воды, адсорбированной как в исходной поликристаллической пластине, так и в пористом слое. Кроме того, por-SiC демонстрирует весьма широкую полосу фотолюминесценции (ФЛ). Стоит отметить, что энергия кванта излучения, возбуждающего ФЛ

(1.96 эВ), меньше ширины запрещенной зоны 3С-SiC (2.4 эВ). Это также указывает на поглощение света и рекомбинацию носителей заряда, обусловленные дефектными состояниями. Сравнение формы линий КРС представлено на рис. 4б, на котором для por-SiC вычтен спектр ФЛ. Видно, что сигналы КРС в por-SiC на частотах *TO*- и *LO*-фононов в 2.7 и 4.8 раз, соответственно, превышают этот сигнал для poly-SiC. Различие в изменениях интенсивностей обеих линий КРС, возможно, связано с разупорядоченной структурой нанокристаллитов, образующих пористый SiC, и нарушением правил отбора в условиях сильного рассеяния излучения. Интенсивность всех пиков КРС и ФЛ линейно меняется с изменением интенсивности возбуждающего излучения. Положения пиков линий КРС в por-SiC и poly-SiC совпадают. Однако, как можно заметить, имеет место уширение низкочастотных крыльев спектральных линий КРС, соответствующих *TO*- и в особенности *LO*-фононам. Этот эффект может быть связан как с квантовым конфайнментом фононов, поскольку por-SiC содержит нанокристаллы диаметром в единицы нм, так и с КРС на поверхностных фононах.

Еще более заметен рост эффективности генерации ВГ в por-SiC по сравнению с poly-SiC, который превышает два порядка величины. Эффективность преобразования излучения во вторую гармонику составила 0.1%. Обращает на себя внимание форма спектра для por-SiC, характеризующаяся наличием резких пиков и провалов. Подобная фор-

ма спектра кардинально отличается от случая подложки poly-SiC, а также от случая тонкопленочного нанокристаллического образца SiC, использованного для сравнения (см. рис. 5). Отметим, что эффектив-

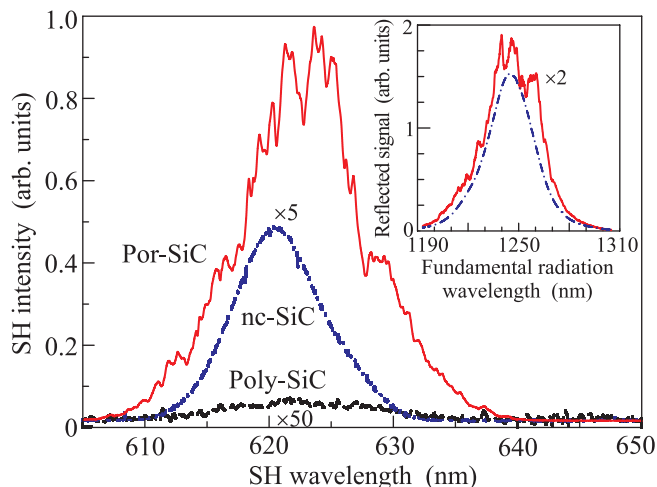


Рис. 5. Спектры ВГ por-SiC (сплошная линия) и poly-SiC (штриховая линия), а также наноструктурированного SiC, полученного методом прямого ионного осаждения (штрихпунктирная линия). На вставке – спектры отражения por-SiC (сплошная линия) и наноструктурированного SiC (штрихпунктирная линия)

ность генерации ВГ в последнем на порядок ниже, чем в por-SiC. Локальные экстремумы в спектре ВГ для por-SiC обусловлены локальными экстремумами в спектре отражения излучения накачки (которые, в свою очередь, объясняются интерференцией волн; см. вставку к рис. 5), рассеянного на неоднородностях образца в фокальном пятне диаметром около 10 мкм. Действительно, изменение длин волн приводит к изменению фаз рассеянных волн. Ввиду конечного числа рассеивателей и их размеров, сравнимых с длиной волны, в образце будут возникать спеклы, обусловленные частично конструктивной или деструктивной интерференцией рассеянных волн. В нанокристаллическом SiC размеры неоднородностей намного меньше, что практически исключает возможность возникновения экстремумов в спектре отражения. Типичные размеры нанокристаллов в por-SiC меньше, чем длина когерентности для процесса генерации ВГ  $\lambda/4\Delta n \sim 5$  мкм, где  $\Delta n = n_2 - n_1$ ,  $n_1$  и  $n_2$  – показатели преломления на основной частоте лазерного излучения и частоте ВГ. В таких условиях в оптически неоднородной среде сигнал ВГ прямо пропорционален длине взаимодействия [15, 21]. Полученные нами результаты указывают на то, что рост эффективности генерации ВГ в por-SiC по срав-

нению с poly-SiC по порядку величины соответствует различию времени жизни фотона в poly-SiC и por-SiC. В первом случае для геометрии “на отражение” время жизни фотона можно оценить как время распространения света в слое вещества, формирующем отраженный сигнал,  $\lambda/2c \sim 2$  фс, тогда как для por-SiC оно составляет 2.2 пс. Это и обуславливает рост сигнала ВГ более чем на два порядка величины.

В заключение отметим, что в проведенных нами измерениях впервые обнаружен существенный рост времени жизни фотона в por-SiC. Данный рост хорошо согласуется с наблюдавшимся в экспериментах увеличением эффективности генерации ВГ более чем на два порядка величины. Достижимая в эксперименте относительно высокая эффективность преобразования инфракрасного излучения накачки в сигнал ВГ может иметь практическое значение при разработке тонкопленочных преобразователей частоты и визуализаторов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 13-02-90424 и 15-29-01185) и Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект # Ф53.2/096).

1. J. Fan and P. K. Chu, *Silicon Carbide Nanostructures: Fabrication, Structure, and Properties*, Springer (2014).
2. S. Rysy, H. Sadowski, and R. Helbig, *J. Sol. State Electrochem.* **3**, 437 (1999).
3. T. L. Rittenhouse, T. K. Hossain, J. Lindsay, A. Marcus, P. W. Bohn, and I. Adesida, *J. Appl. Phys.* **95**, 490 (2004).
4. Yu. Zakharko, J. Botsoa, S. Alekseev, V. Lysenko, J.-M. Bluet, O. Marty, V. A. Skryshevsky, and G. Guillot, *J. Appl. Phys.* **107**, 013503 (2010).
5. J. E. Spanier and I. P. Herman, *Phys. Rev. B* **61**, 10437 (2000).
6. M. M. Rodriguez, J. M. Rivas, A. D. Cano, T. V. Torchyńska, J. P. Gomez, G. G. Gasga, S. J. Sandoval, and M. Mynbaeva, *Microelectronics J.* **39**, 494 (2008).
7. N. Naderi, M. R. Hashim, K. M. A. Saron, and J. Rouhi, *Semicond. Sci. Tech.* **28**, 025011 (2013).
8. Н. И. Березовская, Ю. Ю. Бачериков, Р. В. Конакова, О. Б. Охрименко, О. С. Литвин, Л. Г. Линец, А. М. Светличный, *ФТП* **48**, 1028 (2014).
9. J. Chen, Z. H. Levine, and J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B* **50** 11514 (1994).
10. Yu. Zakharko, T. Nychporuk, L. Bonacina, M. Lemiti, and V. Lysenko, *Nanotechnology* **24**, 055703 (2013).
11. D. A. Sidorov-Biryukov, I. Bugar, J. Kovac, L. Fornarini, M. Carpanese, M. Avella, M. E. Errico, D. Chorvat,

- Jr., J. Kovac, Jr., R. Fantoni, D. Chorvat, and A. M. Zheltikov, *Appl. Phys. B* **78**, 73 (2004).
12. L. A. Golovan and V. Yu. Timoshenko, *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **8**, 223 (2013).
13. V. A. Mel'nikov, L. A. Golovan, S. O. Konorov, D. A. Muzychenko, A. B. Fedotov, A. M. Zheltikov, V. Yu. Timoshenko, and P. K. Kashkarov, *Appl. Phys. B* **79**, 225 (2004).
14. L. A. Golovan, G. I. Petrov, G. Y. Fang, V. A. Melnikov, S. A. Gavrilov, A. M. Zheltikov, V. Yu. Timoshenko, P. K. Kashkarov, V. V. Yakovlev, and C. F. Li, *Appl. Phys. B* **84**, 303 (2006).
15. S. Faez, P. M. Johnson, D. A. Mazurenko, and A. Lagendijk, *JOSA B* **26**, 235 (2009).
16. Л. А. Головань, В. А. Мельников, С. О. Коноров, А. Б. Федотов, С. А. Гаврилов, А. М. Желтиков, П. К. Кашкаров, В. Ю. Тимошенко, Г. И. Петров, Л. Ли, В. В. Яковлев, *Письма в ЖЭТФ* **78**, 229 (2003).
17. В. Н. Нокр, J. N. Bixler, M. T. Cone, J. D. Mason, H. T. Beier, G. D. Noojin, G. I. Petrov, L. A. Golovan, R. J. Thomas, V. A. Rockwell, and V. V. Yakovlev, *Nat. Comm.* **5**, 4356 (2014).
18. И. В. Миргородский, Л. А. Головань, В. Ю. Тимошенко, А. В. Семенов, В. М. Пузиков, *ФТП* **48**, 731 (2014).
19. P. M. Johnson, A. Imhof, V. P. J. Bret, J. G. Rivas, and A. Lagendijk, *Phys. Rev. E* **68**, 016604 (2003).
20. К. П. Бестемьянов, В. М. Гордиенко, А. А. Иванов, А. Н. Коновалов, А. А. Подшивалов, *Квант. электроника* **34**, 666 (2004).
21. M. Baudrier-Raybaut, R. Naïdar, P. Kurecek, P. Lemasson, and E. Rosencher, *Nature* **432**, 374 (2004).