

Нелинейное поглощение в нанокристаллах кремния

С.Б.Коровин*, А.Н.Орлов*, А.М.Прохоров*, В.И.Пустовой*,
М.Константаки**, С.Корис**, Э.Коудоумас**

Методом z-сканирования исследовано нелинейное поглощение света в нанокристаллах кремния, помещенных в глицерин. Из экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты нелинейного поглощения как для системы нанокремний в глицерине β_{Si-gl} (фактор объемного заполнения $f = 2 \cdot 10^{-4}$), так и для чистого кремния β_{Si} с гипотетическим фактором объемного заполнения $f \approx 1$. При длине волны лазерного излучения $\lambda = 497$ нм и длительности импульса $\tau = 0.5$ нс $\beta_{Si-gl} = 1.2 \cdot 10^{-8}$ см/Вт, $\beta_{Si} = 7.36 \cdot 10^{-5}$ см/Вт, а для $\lambda = 532$ нм и $\tau = 10$ нс $\beta_{Si-gl} = 5.36 \cdot 10^{-5}$ см/Вт, $\beta_{Si} = 0.25$ см/Вт. Проведен эксперимент с использованием лазера с $\lambda = 540$ нм и $\tau = 20$ пс для двух различных факторов заполнения – $2 \cdot 10^{-4}$ и $3 \cdot 10^{-3}$, и получены коэффициенты нелинейного поглощения $\beta_{Si-gl} = 2 \cdot 10^{-7}$ и $3.6 \cdot 10^{-6}$ см/Вт соответственно. Исследованы также спектры оптического поглощения и комбинационного рассеяния в нанокремнии. Теоретический анализ проведенных экспериментов показал, что оптическое поглощение может быть связано с локализацией фотовозбужденных носителей в зоне проводимости. Локализация возникает при воздействии на электрон сильных статических электрических полей внутри наночастицы.

Ключевые слова: нелинейное поглощение, z-сканирование, кремниевые нанокристаллы, большие статические электрические поля, комбинационное рассеяние, LO- и TO-фононы в кремнии.

1. Введение

Нелинейные оптические свойства наноразмерных полупроводниковых частиц последние несколько лет вызывают большой интерес исследователей [1–6]. Уменьшение размеров полупроводниковых частиц до порядка нескольких нанометров изменяет структуру энергетических зон и чаще всего приводит к увеличению матричного элемента дипольного момента перехода. Это, в свою очередь, является одной из причин высокой нелинейной восприимчивости наноразмерного полупроводника. В связи с этим интенсивно исследуются различные виды кремниевых нанокомпозигов.

В работе [2] был изучен нанокремний, полученный лазерной абляцией кристаллической мишени, а также ионной имплантацией ионов кремния в плавный кварц. Установлено, что максимальная нелинейная восприимчивость $\chi^{(3)}$ наблюдается у наночастиц с диаметром порядка 12 нм, причем в нанокремнии, полученном абляцией, проявляется только индуцированное просветление, а в ионно-имплантированном кремнии – только нелинейное поглощение. Высокая нелинейная восприимчивость, а также индуцированное просветление и нелинейное поглощение наблюдались в нанодисперсном кремнии, полученном в реакции лазерно-стимулированного осаждения из газовой фазы [4–7]. В работе [5] показана явная зависимость нелинейных свойств нанокремния от материала, покрывающего наночастицу. Анализ предыдущих

работ позволяет утверждать, что оптические свойства наноразмерных полупроводников зависят от их размера [2], материала, покрывающего данный нанокристалл [2, 5], зарядового состояния межфазной границы и от расстояния между частицами [2].

В настоящей работе исследуется оптическая нелинейность кремниевых нанокристаллов, введенных в глицерин с очень низким объемным фактором заполнения – таким, что расстояние между отдельными наночастицами заведомо превышает длину волны используемого лазерного излучения.

2. Методика эксперимента

Наночастицы были получены в ИОФ РАН в лаборатории Г.П.Кузьмина путем разложения моносилана (SiH_4) в фокусе излучения непрерывного CO_2 -лазера. По данным дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии частицы имеют сферическую форму и размеры 10–40 нм, обладают кристаллической структурой и покрыты тонким слоем естественного окисла [7]. В качестве вязкой жидкости был выбран глицерин, способный создать однородную взвесь нанокристаллов кремния в объеме; показатель преломления глицерина, близкий к показателю преломления стекла, позволяет исключить паразитные отражения на границах раздела сред. Объемный фактор заполнения (отношение объема кремния к объему глицерина) $f = 2 \cdot 10^{-4}$. Среда помещалась между двумя плоскопараллельными стеклянными пластинами, толщина слоя D равнялась 120 мкм.

Для исследования нелинейного оптического поглощения была использована стандартная методика z-сканирования [8], в которой пропускание образцом лазерного излучения измеряется в зависимости от положения образца относительно «точки» фокусировки излучения $z = 0$

*Центр естественно-научных исследований при Институте общей физики РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

**Foundation for Research and Technology – Hellas (FORTH), Institute of Electronic Structure and Laser, Heraklion 71110, Crete, Greece

(т.е. от интенсивности излучения на образце). Диаметр лазерного пучка перед линзой с фокусным расстоянием 40 см был равен 3 мм. Измерения проводились на длинах волн лазерного излучения 497 нм (длительность импульса $\tau = 0.5$ пс), 540 нм ($\tau = 20$ пс) и 532 нм ($\tau = 10$ нс). Спектры оптического пропускания кремниевых нанокристаллов в глицерине изучались с помощью двойного монохроматора ДФС-24. Для изучения спектров комбинационного рассеяния использовались He-Ne-лазер с $\lambda = 632.8$ нм мощностью порядка 15 мВт и тот же монохроматор.

3. Экспериментальные результаты

Экспериментальные кривые нелинейного пропускания глицерина с нанокристаллами кремния для двух максимальных интенсивностей лазерного излучения с длиной волны 497 нм и длительностью лазерного импульса 0.5 пс представлены на рис.1. Следует отметить, что качественное поведение нелинейного поглощения идентично для всех трех указанных выше длин волн и длительностей импульса. На графике z -сканирования кривая нелинейного поглощения существенно отличается от симметричной кривой, для которой применимы расчетные модели данного метода. При интенсивности излучения 29 ГВт/см² наблюдается самоиндуцированное просветление. При интенсивности 43 ГВт/см² видно, как просветление сменяется нелинейным поглощением, поэтому стандартная методика определения коэффициента нелинейного поглощения для данного образца не годится. В связи с этим нелинейное пропускание лазерного излучения исследуемых образцов было измерено в широком диапазоне интенсивностей. При малых интенсивностях лазерного излучения наблюдается только просветление, с увеличением интенсивности возникают два участка с линейной зависимостью (различным наклоном) прошедшей энергии от падающей, соответствующие, по-видимому, различным режимам нелинейного поглощения образца. Расчет коэффициента нелинейного поглощения производился по формулам из работы [8].

Были получены коэффициенты нелинейного поглощения: $\beta_{\text{Si-gl}}$ для системы кремний в глицерине с фактором объемного заполнения $f = 2 \cdot 10^{-4}$ и β_{Si} для гипотетической системы с $f \approx 1$. При $\lambda = 497$ нм и $\tau = 0.5$ пс $\beta_{\text{Si-gl}} = 1.2 \cdot 10^{-8}$ см/Вт, $\beta_{\text{Si}} = 7.36 \cdot 10^{-5}$ см/Вт, а при $\lambda = 532$ нм и $\tau = 10$ нс $\beta_{\text{Si-gl}} = 5.36 \cdot 10^{-5}$ см/Вт, $\beta_{\text{Si}} = 0.25$ см/Вт. Эксперимент с использованием лазерного излучения с $\lambda = 540$ нм и $\tau = 20$ пс при факторах заполнения

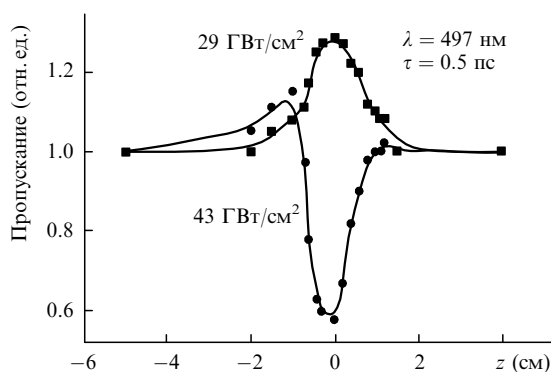


Рис.1. Экспериментальные кривые z -сканирования (открытая апертура) для двух интенсивностей излучения в воздухе при $z = 0$.

$f = 2 \cdot 10^{-4}$ и $3 \cdot 10^{-3}$ дал коэффициенты нелинейного поглощения $\beta_{\text{Si-gl}} = 2 \cdot 10^{-7}$ и $3.6 \cdot 10^{-6}$ см/Вт соответственно. Таким образом, увеличение фактора заполнения наночастиц кремния в глицерине в 15 раз приводит к увеличению $\beta_{\text{Si-gl}}$ в 18 раз. Полученный нами коэффициент нелинейного поглощения $\beta_{\text{Si-gl}} = 3.6 \cdot 10^{-6}$ см/Вт при довольно низком факторе заполнения $3 \cdot 10^{-3}$ сравним с коэффициентами нелинейного поглощения для хорошо известных CdS и пористого кремния [3], что делает нанокристаллы кремния перспективными для создания приборов по ограничению интенсивности проходящего лазерного излучения.

По нашим измерениям, в нанокристаллах кремния мнимая часть диэлектрической проницаемости составляет ~ 10 ($\lambda \approx 500$ нм). Следовательно, при оценке коэффициента нелинейного поглощения в используемых нами формулах [8] нужно брать более низкую интенсивность, чем интенсивность падающей на образец световой волны. Это приводит к выводу о том, что реальное β больше измеренного. Отметим, что о существенном увеличении оптической нелинейности третьего порядка диэлектриков с полупроводниковыми микровкраплениями ранее сообщалось в [9].

4. Дополнительные исследования и анализ экспериментальных результатов

Для того чтобы понять механизмы, приводящие к просветлению среды и к высокой оптической нелинейности, были проведены дополнительные исследования, связанные с изучением взаимодействия лазерного излучения с электронной и фононной подсистемами нанокристаллов кремния. Исследовались спектры оптического поглощения и комбинационного рассеяния.

4.1. Оптическое поглощение

Спектр поглощения нанокристаллов кремния в диапазоне длин волн 300–700 нм существенно отличается от спектра поглощения кристаллического кремния. Спектры поглощения нанопудры и нанокремния в глицерине были получены ранее [5, 7]. На длине волны $\lambda = 497$ нм их коэффициент линейного поглощения $\alpha = 1.85 \cdot 10^5$ см⁻¹ в двадцать раз превышал коэффициент поглощения кристаллического кремния. На спектральной кривой поглощения (рис.2) в области энергии 3.18 эВ присутствовал ярко выраженный пик. Можно предположить, что в нанокристаллах кремния он связан с особыми точками в функции электронной плотности (особенностями Ван-

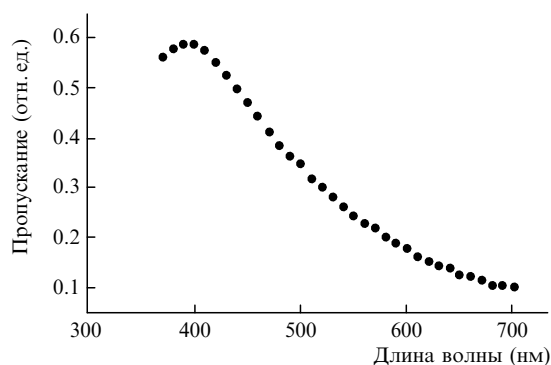


Рис.2. Экспериментальная зависимость оптического поглощения частицами нанокристаллического кремния в глицерине от длины волны.

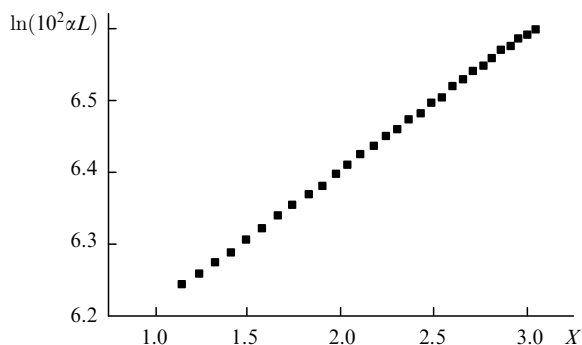


Рис.3. Экспериментальная зависимость $\ln(10^2\alpha L)$ от $X = (1/\lambda_0 - 1/\lambda)^{3/2} \cdot 10^{4.5} \text{ нм}^{-3/2}$.

Хова) при 3.31 и 3.41 эВ [10], но смещен (по сравнению с объемным кремнием) в красную область. Были рассмотрены модели [10, 11], описывающие переходы из валентной зоны в зону проводимости с учетом и без учета электрон-дырочного взаимодействия, с локализованных состояний дефектов в запрещенной зоне в зону проводимости и из валентной зоны на локализованные состояния в зоне проводимости. Ни одна из рассмотренных моделей не дала удовлетворительного описания экспериментальной кривой.

Для объяснения поведения спектров поглощения нанокристаллов кремния в глицерине была привлечена модель внутренней эмиссии в электрическом поле (эффект Зинера), описывающая поглощение излучения электронами, возбуждаемыми глубоко в зону проводимости полупроводника. При этом поглощение света определяется межзонным туннелированием электронов в полупроводнике, находящемся в однородном электрическом поле. Бугеровский коэффициент поглощения α пропорционален $\exp[-\gamma(\omega_0 - \omega)^{3/2}/E]$ [11], где $\gamma = 4(2\mu\hbar)^{1/2}/3e$; μ – приведенная масса электрона; \hbar – постоянная Планка; E – напряженность статического электрического поля; ω_0 – частота перехода в особой точке, формально соответствующей дну «зоны проводимости» нанокристаллического кремния; e – заряд электрона; ω – частота излучения. На рис.3 изображен результат обработки экспериментальных данных – зависимость $\ln(10^2\alpha L)$ от $(1/\lambda_0 - 1/\lambda)^{3/2} \times 10^{4.5} \text{ нм}^{-3/2}$, где λ_0 – длина волны перехода в особой точке. Наклон полученной прямой соответствует присутствующему внутри наночастиц статическому электрическому полю высокой напряженности ($E \approx 2.8 \cdot 10^7 \text{ В/см}$).

4.2. Комбинационное рассеяние света

Симметрия кристаллической решетки кремния O_h определяет правила отбора при комбинационном рассеянии (КР) света на фононах. Разрешенными в КР являются два фонона – ТО и ЛО, имеющие динамическую симметрию $\Gamma^{(25+)}$ в точке Γ зоны Бриллюэна [12]; при этом они трижды вырождены по энергии и не могут быть разрешены в эксперименте ни при какой геометрии рассеяния. Геометрия рассеяния назад задавалась направлением распространения и поляризацией падающего и рассеянного лучей [12]. В нашем эксперименте поляризация падающего на образец луча оставалась постоянной, а анализатор в рассеянном излучении устанавливался либо параллельно $[-xzzx]$, либо перпендикулярно $[-xzyx]$ поляризации падающего луча.

На рис.4 представлены экспериментальные кривые для КР света на ТО–ЛО-фононной моде: верхняя кривая

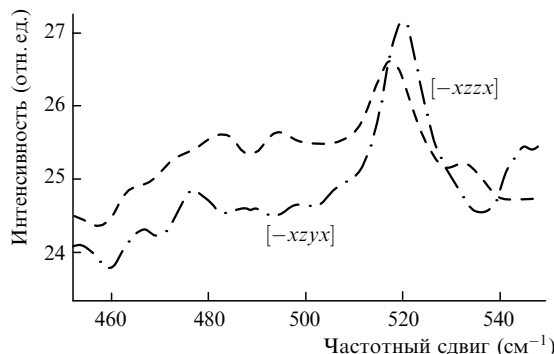


Рис.4. Спектры комбинационного рассеяния света на нанокристаллах кремния для двух различных геометрий.

соответствует геометрии рассеяния $[-xzzx]$, а нижняя кривая – геометрии $[-xzyx]$. Наблюдался сдвиг пика КР на 3 см^{-1} при двух взаимно перпендикулярных положениях анализатора. Мы полагаем, что этот пик соответствует рассеянию на оптических фононах в частице с измененной симметрией кристаллической решетки.

Известно, что статические механические напряжения и электрическое поле могут изменить симметрию кристаллической решетки кремния [12, 13]. В нашем случае статические механические напряжения отсутствуют, поэтому естественно предположить наличие внутри наночастицы или в ее приповерхностной области сильного электрического поля, которое должно заметным образом изменить симметрию кристаллической решетки. При этом не только снимается вырождение ТО–ЛО-фононной моды по энергии, но и вследствие увеличения жесткости решетки по направлению постоянного электрического поля возникает сдвиг частоты фононов в синюю область. Сдвиг в синюю область спектра и расщепление пика КР, как мы полагаем, свидетельствуют о наличии внутри нанокристалла кремния сильного статического электрического поля.

В эксперименте мы наблюдали эволюцию спектров КР в ходе воздействия на образец нанокристаллов кремния излучения He–Ne-лазера. После длительного (порядка нескольких часов) облучения был зафиксирован сдвиг пика в область 522 см^{-1} . Заметим, что интенсивность лазерного излучения была недостаточно велика (не превышала 15 мВт) для того, чтобы сильно нагреть образец и вызвать структурные изменения в кристаллической решетке нанокристалла или инициировать какие-либо фотохимические реакции. Отсутствие необратимой химической реакции доказывается также тем, что после пребывания в течение нескольких часов в темноте образец всегда возвращается в начальное состояние. Возможным объяснением такого поведения нанокристаллов кремния является перезарядка дефектов на границе полупроводника под действием лазерного излучения. Выявление природы этих дефектов требует дополнительных исследований.

4.3. Локализация электродов

При исследовании спектров оптического поглощения и КР в нанокристаллах кремния, помещенных в глицерин, было выявлено, что особенности поведения среды в оптическом диапазоне частот, а также фононные аномалии могут быть объяснены наличием сильного статического электрического поля внутри кремниевой частицы. Напряженность этого поля достигает $(2 - 3) \cdot 10^7 \text{ В/см}$.

Возможный механизм возникновения электрического поля внутри нанокристаллов кремния рассмотрен нами в [4]. В этой работе рассчитывалась напряженность внутреннего электрического поля, создаваемого эквидистантно расположенными на поверхности сферической частицы диполями. Диполи возникают при переходе электрона с кремния на кислород. Следует отметить, что большая напряженность постоянного электрического поля ($E \sim 10^8$ В/см) вблизи слабо окисленной поверхности кремния наблюдалась ранее при изучении штарковского сдвига линии поглощения адсорбированных на этой поверхности молекул красителя [14].

Известно [10], что сильные электрические поля, приложенные к полупроводнику, приводят к динамической пространственной локализации возбужденных в зону проводимости полупроводника электронов (к блоховским осцилляциям). Электрон в зоне проводимости начинает ускоряться в электрическом поле. В сильных полях это приводит к тому, что в импульсном пространстве обратных векторов электрон движется в пределах нескольких зон и, как следствие, пространственно локализован. Мы оценили размеры области пространственной локализации электронов в приближении параболической зоны проводимости. Оказалось, что напряженность электрического поля $E = 2.5 \cdot 10^7$ В/см приводит к локализации электрона в пределах одного периода кристаллической решетки кремния, т.е. в области с размерами около 0.5 нм. Из данной оценки следует, что вычисленное статическое электрическое поле внутри наночастицы ($E = 2.8 \cdot 10^7$ В/см) способно удержать электрон вблизи рожденной дырки в валентной зоне.

С учетом корреляции относительного движения электрона и дырки коэффициент линейного поглощения α при прочих равных условиях увеличивается настолько, насколько увеличивается плотность вероятности нахождения электрона на месте дырки по сравнению с состоянием, описываемым плоской волной. Для учета кулоновского взаимодействия электрона и дырки представляется естественным ввести (вслед за Эллиотом [15]) в выражение для α весовой коэффициент, равный отношению плотности вероятности нахождения локализованного электрона в определенной точке координатного пространства к плотности вероятности нахождения электрона, описываемого блоховской волной, в той же точке. Это отношение зависит от размеров области локализации и может оказаться очень большим. В связи с этим неудивительным становится тот факт, что коэффициент поглощения в нанокристаллах в двадцать раз превышает α в объемном кристаллическом кремнии.

Очевидно, что увеличение коэффициента оптического поглощения – не единственный эффект, к которому приводит локализация электронов. Нам не известно об исследованиях локализации электронов в электрическом поле в трехмерных объектах типа нанокристаллитов. В то же время у полупроводниковых сверхрешеток локализация носителей заряда приводит к эффекту индуцированной прозрачности [16] и к высокому коэффициенту нелинейного поглощения [17].

5. Заключение

Измеренные высокие коэффициенты нелинейного поглощения β нанокристаллов кремния, введенных в глицириновую матрицу, говорят о том, что данная среда является перспективной для создания приборов нелинейной оптики с быстрыми временами переключения. Изучены оптические процессы, происходящие в такой среде. Обсужден механизм, ответственный за оптическое поглощение, высокую нелинейную восприимчивость и индуцированное просветление среды. Пока остается без ответа вопрос о том, насколько оправданно в данном случае применение математической модели, используемой для сплошной среды.

По нашему мнению, наиболее вероятным является присутствие внутри нанокристаллов кремния сильного статического электрического поля [4]. Вопрос же о том, чем вызваны такие большие поля – двойным электрическим слоем, возникающим вследствие ухода электронов из центра кремниевого нанокристалла на дефекты в окисле на поверхности этого нанокристалла, протонированием кремниевого нанокристалла за счет неполного разложения моносилана (исходного продукта для получения нанокристаллов) или существованием между кремнием и окислом промежуточной области – требует дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность В.И.Красовскому и В.Д.Шигорину за полезные обсуждения статьи. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 00-02-17160-а).

1. Wang J., Jiang H., Wang W., Zheng J. *Phys.Rev.Letts*, **69**, 3252 (1992).
2. Vijayalakshmi S., George M.A., Grebel H. *Appl.Phys.Letts*, **70**, 708 (1997).
3. Днепровский В.С., Караванский В.А., Климов В.И., Маслов А.П. *Письма в ЖЭТФ*, **57**, 394 (1993).
4. Korovin S.B., Pustovoi V.I., Orlov A.N. *Proc.SPIE*, **4070**, 472 (1999).
5. Korovin S.B., Pustovoi V.I., Krinetskii B.B, Fadeeva S. *Proc.SPIE*, **4070**, 465 (1999).
6. Korovin S.B., Krasovskii V.I., Pustovoi V.I. *Proc.SPIE*, **4070**, 479 (1999).
7. Kuz'min G.P., Karasev M.E., Khokhlov E.M., Kononov N.N., Korovin S.B., Plotnichenko V.G., Polyakov S.N., Pustovoi V.I., Tikhonovitch O.V. *Proc.SPIE*, **4070**, 200 (1999).
8. Sheik-Bahae M., Said Ali A., Wei T.-H., Hagan D.J., van Stryland E.W. *IEEE J.Quantum Electron.*, **26**, 760 (1990).
9. Rustagi K.S., Flytzanis Ch. *Optics Letts*, **9**, 344, (1984).
10. Seraphin B.O., Bottka N. *Phys.Rev.*, **145**, 628 (1966).
11. Ансельм А.И. *Введение в теорию полупроводников* (М., Наука, 1978, с. 445).
12. Бирман Дж. *Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел* (М., Мир, 1978, т. 2, с. 247 – 249, с. 320).
13. Anastassakis E., Filler A., Burstein E. In: *Light scattering spectra of solids* (Berlin – Heidelberg – New York, Springer Verlag, 1969, p. 421).
14. Зайцев В.Б., Жидомирова С.Г., Плотников Г.С. *Хим.физ.*, **9**, 485 (1990).
15. Elliot R.J. *Phys.Rev.*, **108**, 1384 (1957).
16. Ignatov A.A., Romanov Yu.A. *Phys.Stat.Sol.(b)*, **73**, 327 (1976).
17. Schneider H., Kujiwara K., Grahn H.T. *Appl.Phys.Letts*, **56**, 605 (1990).