

Эффекты оптического ограничения в тонких наноструктурированных пленках карбида кремния

А.А.Борщ, В.Н.Старков, В.И.Волков, В.И.Руденко, А.Ю.Боярчук, А.В.Семенов

Представлены результаты экспериментов по взаимодействию наносекундного лазерного излучения на длинах волн 532 и 1064 нм с тонкими наноструктурированными пленками карбида кремния различных полиморфов. Обнаружен эффект оптического ограничения интенсивности на обеих длинах волн. Показано, что интенсивность ограничения на $\lambda = 532$ нм ($I_{cl} \sim 10^6$ Вт/см²) на порядок меньше интенсивности ограничения на $\lambda = 1064$ нм ($I_{cl} \sim 10^7$ Вт/см²). Обсуждается природа нелинейности, приводящей к эффекту оптического ограничения. Предложен метод определения величины линейного и двухфотонного поглощения в материальных средах.

Ключевые слова: оптическое ограничение, наноструктурированные пленки, карбид кремния, полиморфы.

1. Введение

Эффекты оптического ограничения представляют значительный интерес для нелинейной оптики и оптоэлектроники вследствие возможности их использования для защиты глаз и чувствительных детекторов от интенсивного лазерного излучения, а также для создания оптических переключателей и устройств управления световым излучением в информационных системах оптической связи и вычислительной техники.

Исследования последних пятнадцати лет привели к появлению трех классов нелинейно-оптических (НЛО) материалов, осуществляющих оптическое ограничение на основе механизмов различной природы. Это – обратное насыщенное поглощение, ответственное за оптическое ограничение в наночастицах благородных металлов [1], фуллеренах [2] и фталоцианинах [3], двухфотонное и многофотонное поглощение, ответственное за оптическое ограничение, в основном в полупроводниковых структурах [4, 5], а также нелинейное рассеяние, которое реализуется главным образом в суспензиях поглощающих наночастиц в органических растворителях [6].

Кроме того, имеется значительный цикл работ [7, 8], посвященных исследованию эффектов оптического ограничения в материалах, используемых в космическом пространстве, которые подвергаются длительному воздействию солнечного УФ облучения, рентгеновского и радиоактивного облучения, а также испытывают экстремальные перепады температур, в результате чего происходит не только нарушение функциональных характеристик работы оптических элементов, но и их разрушение.

Целью настоящей работы было экспериментальное исследование возможности наблюдения эффектов оптического ограничения в тонких наноструктурированных пленках различных полиморфов карбида кремния – среде, перспективной для использования при экстремально высоких и низких температурах, при значительных радиационных нагрузках и в химически активной атмосфере [9–11].

2. Эксперимент

Наноструктурированные пленки карбида кремния (SiC) были получены с помощью оригинальной методики прямого осаждения на кварцевой или сапфировой подложке ионов углерода и кремния при относительно низкой (менее 1500 °С) температуре [12]. Данная методика позволяет управлять процессом формирования нанокристаллической пленки и, таким образом, получать образцы с различными полиморфами карбида кремния α -SiC (21R, 27R), β -SiC (3C) и с разной долей кристаллической фазы (от 20% до 100%) [13]. В исследованиях использовались образцы наноструктур разных полиморфов карбида кремния (3C, 21R, 27R), которые обладали различной степенью кристалличности вплоть до полной (100%), и те, что имели только аморфную фазу, а также те, которые подвергались термической обработке отжигом при температуре ~1000 °С с последующим травлением.

Монокристаллический объемный карбид кремния, как известно [14], имеет резкий край фундаментального поглощения в диапазоне энергий квантов 2.4–3.4 эВ в зависимости от полиморфа. Спектры поглощения полученных нами наноструктурированных образцов карбида кремния имеют затянутые «хвосты» состояний в видимой и ближней ИК областях спектра (рис. 1), указывающие на присутствие в запрещенной зоне материала наночастиц с различными локальными уровнями. Это прежде всего поверхностные дефекты развитой поверхности наночастиц, которая сама по себе является дефектом монокристалла, создающим так называемые таммовские уровни. Кроме того, эти состояния в запрещенной зоне могут быть свя-

А.А.Борщ, В.Н.Старков, В.И.Волков, В.И.Руденко, А.Ю.Боярчук. Институт физики НАНУ, Украина, 03028 Киев, просп. Науки, 46; e-mail: borshch@iop.kiev.ua, val@iop.kiev.ua
А.В.Семенов. Институт монокристаллов НАНУ, Украина, 61001 Харьков, просп. Ленина, 60; e-mail: semenov@isc.kharkov.ua

Поступила в редакцию 4 июля 2013 г., после доработки – 30 сентября 2013 г.

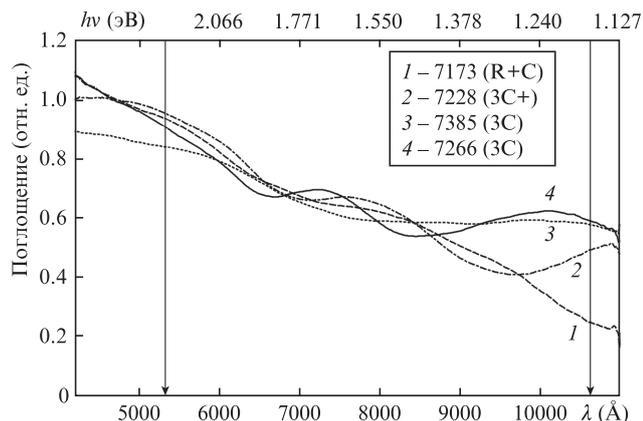


Рис.1. Спектры поглощения тонких наноструктурированных пленок разных политипов карбида кремния. Стрелками здесь и на рис.2 обозначены длины волн, на которых проводился эксперимент.

заны с наличием в наноструктурированных образцах, наряду с основным политипом наноматериалов карбида кремния, некоторого процента других политипов, а также побочных продуктов синтеза. Так, по данным фотоэлектронной спектроскопии [15], наноструктурированные пленки, кроме гетеросвязанных атомов SiC, содержат также гомосвязанные между собой атомы кремния Si-Si и углерода C-C. При этом при температурах подложки 700–950 °С происходит кристаллизация не связанного с углеродом кремния в нанокристаллическую фазу с близкими по размеру карбида кремния кристаллитами. Следует отметить, что широкая полоса поглощения в видимой и ближней ИК областях, наблюдаемая нами в спектрах наночастиц карбида кремния, указывает на то, что концентрация этих состояний очень высока и они могут образовать примесную зону внутри запрещенной зоны.

Термическая обработка синтезированных наноструктурированных пленок карбида кремния отжигом при температуре 1000 °С с последующим травлением приводит к существенному обеднению этих состояний в запрещенной зоне (рис.2).

Исследование оптического ограничения наноструктурированных образцов осуществлялось согласно экспериментальной схеме, представленной на рис.3, с использованием импульсного Nd:YAG-лазера с пассивной модуляцией добротности и длительностью импульсов излучения $\tau \approx 20$ нс на основной длине волны генерации $\lambda = 1064$ нм и на длине волны его второй гармоники $\lambda = 532$ нм.

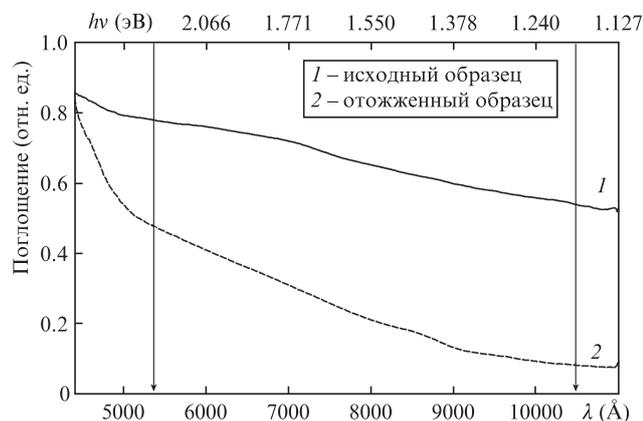


Рис.2. Спектры поглощения наноструктурированной пленки карбида кремния до (1) и после (2) обработки отжигом.

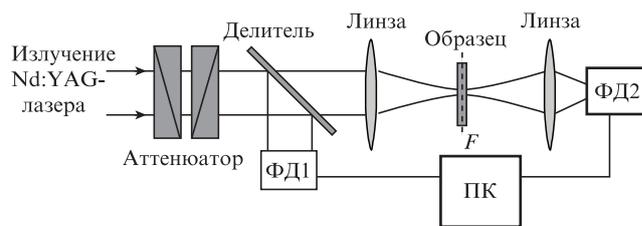


Рис.3. Схема экспериментальной установки.

Одномодовое излучение лазера с помощью линзы с фокусным расстоянием $F = 8.5$ см фокусировалось на образце, выходящее из образца излучение с помощью аналогичной линзы собиралось и направлялось на регистрирующую систему. Входная интенсивность лазерного излучения регулировалась attenuатором, состоящим из пластинки $\lambda/2$ и призмы Глана. Энергии лазерных импульсов на входе и выходе схемы измерялись с помощью автоматизированной многоканальной системы регистрации лазерных импульсов. Усреднение результатов проводилось по 20 импульсам лазера, работающего с частотой следования импульсов 1 Гц.

3. Математическая модель

Для теоретического анализа полученных экспериментальных данных пропускания исследованных образцов следует, в первую очередь, построить математическую модель. Обоснование модели осуществляется, как правило, сравнением результатов вычислительного и физического экспериментов.

Не вызывает существенных возражений предположение о том, что в оптической среде, обладающей линейным поглощением, относительное изменение интенсивности света $\Delta I/I$ в образце вдоль направления распространения z пропорционально изменению расстояния Δz :

$$\Delta I/I = -\alpha_0 \Delta z, \tag{1}$$

где α_0 – коэффициент линейного поглощения.

В полупроводниках, наряду с процессами линейного поглощения α_0 , присутствуют двухфотонное (или двухступенчатое) поглощение β и нелинейное рассеяние γ . Поэтому в соотношении (1) вместо коэффициента α_0 необходимо ввести обобщенный коэффициент экстинкции α , который является функцией локальной интенсивности: $\alpha = \alpha(I)$. Поскольку использованная в исследованиях методика «открытой» апертуры не позволяет регистрировать процессы рассеяния, учет вклада этих процессов в экстинкцию в данных экспериментах не представляется возможным.

Таким образом, обобщенный коэффициент экстинкции может быть предложен в виде

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta(I), \tag{2}$$

где $I = I(z)$ – локальная интенсивность лазерного излучения в Вт/см².

Переходя в соотношении (1) к пределу и учитывая выражение (2), математическую модель можно представить в виде обыкновенного дифференциального уравнения

$$\frac{dI(z)}{dz} = -[\alpha_0 + \beta I(z)]I(z). \tag{3}$$

Постановка задачи для определения интенсивности света в образце вдоль направления распространения завершается заданием краевого условия

$$I(z=0) = I_{in}. \quad (4)$$

Таким образом, сформулирована задача Коши для определения интенсивности света в образце, ее решение получено в аналитическом виде, что позволило, в свою очередь, найти явное выражение зависимости выходной интенсивности $I(z=a) = I_{out}$ от входной интенсивности I_{in} , т.е.

$$I_{out} = \frac{I_{in}}{\exp(\alpha_0 a) - \mu[1 - \exp(\alpha_0 a)]I_{in}}, \quad (5)$$

где $\mu = \beta/\alpha_0$.

Выражение (5) позволяет достаточно уверенно аппроксимировать полученные данные на основе минимизации погрешности приближения экспериментальных данных теоретическими кривыми математического моделирования и, следовательно, получить значения линейного (α_0) и двухфотонного (β) поглощения для всех экспериментальных образцов.

4. Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментального исследования эффектов оптического ограничения интенсивности показали, что в образце карбида кремния, который характеризуется в основном аморфной фазой, эффект оптического ограничения как на основной длине волны генерации неодимового лазера ($\lambda = 1064$ нм), так и на его второй гармонике ($\lambda = 532$ нм) не был обнаружен (рис.4). Аналогичный результат был получен и для образца, который, благодаря дополнительной обработке отжигом, почти на 100% состоял из кристаллической фазы (ЗС) наноразмерного карбида кремния (рис.4).

В отличие от данных образцов, во всех остальных образцах наноструктурированного карбида кремния различных политипов, полученных методом прямого ионного осаждения без какой-либо дополнительной обработки, наблюдался отчетливый эффект оптического ограничения интенсивности как на основной длине волны генерации неодимового лазера ($\lambda = 1064$ нм), рис.5, так и на его второй гармонике ($\lambda = 532$ нм), рис.6. Из этих рисунков видно, что интенсивность ограничения $I_{cl} \sim 10^6$ Вт/см² на $\lambda = 532$ нм на порядок меньше интенсивности ограничения на $\lambda = 1064$ нм.

Мы провели анализ полученных экспериментальных данных исследованных нами образцов, в которых наблюдался эффект оптического ограничения интенсивности, с помощью предложенной нами математической модели. Проведя усреднение интенсивности лазерного пучка по гауссову пространственному и временному ($\tau = 20$ нс) профилям [16] и используя выражение (5), мы смогли достаточно надежно аппроксимировать полученные экспериментальные данные результатами математической модели на основе минимизации погрешности приближения, что дало возможность получить значения линейного и нелинейного поглощения для всех экспериментальных образцов. На рис.5, 6 точками обозначены экспериментальные данные – зависимости интенсивности прошедшего излучения I_{out} от интенсивности падающего излуче-

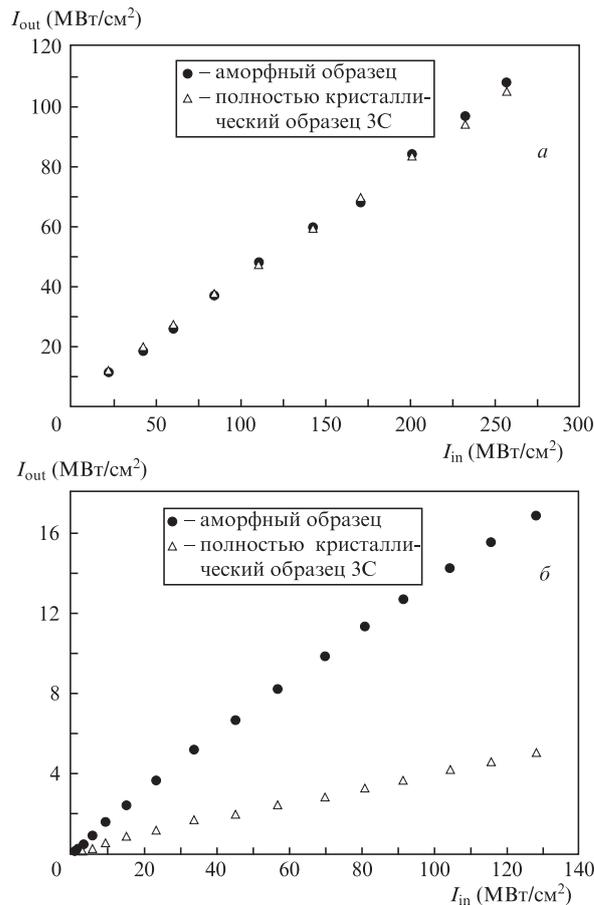


Рис.4. Зависимости интенсивности излучения, прошедшего через образец, от интенсивности падающего излучения, для аморфного и полностью кристаллического образца при $\lambda = 1064$ (а) и 532 нм (б). Точками обозначены экспериментальные данные, их размер по вертикали приблизительно соответствует погрешности измерения.

ния I_{in} для исследованных образцов наноструктурированного карбида кремния при $\lambda = 1064$ нм (рис.5) и $\lambda = 532$ нм (рис.6). Кривые на этих рисунках являются результатом математического моделирования. В табл.1 представлены основные параметры исследованных нами образцов, а также значения α_0 и β , полученные на основе минимизации погрешности аппроксимации эксперимен-

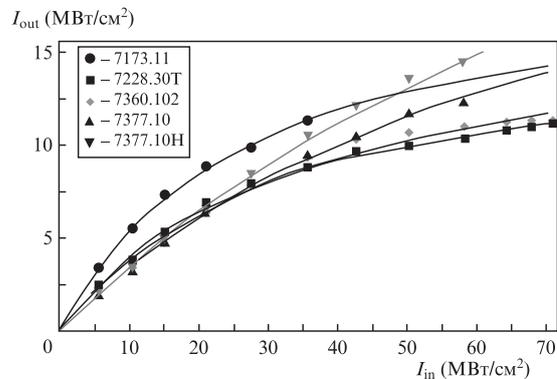


Рис.5. Зависимости интенсивности прошедшего излучения от интенсивности падающего излучения для образцов различных политипов наноструктурированного карбида кремния при $\lambda = 1064$ нм. Точками обозначены экспериментальные данные, их размер по вертикали приблизительно соответствует погрешности измерения, кривые – результаты математического моделирования.

Табл.1.

Номер образца	Политип	λ_{ex} (нм)	Толщина (мкм)	α (см ⁻¹)	β (см/кВт)	Относительная погрешность (%)
7173.11	27R+3C	1064	0.67	4247	0.6593	1.7
		532		56905	0.8904	4.1
7228.10	3C	1064	1.0	33546	0.5383	5.0
		532		34092	0.6482	2.5
7228.30T	3C	1064	1.0	6039	0.4625	2.1
		532		23946	0.2241	3.5
7266.11	3C	1064	1.0	7185	0.09642	4.4
		532		33847	0.5561	1.3
7360.102	3C	1064	0.4	18098	0.9548	4.6
		532		72613	0.2745	3.6
7377.10	21R+3C	1064	0.55	17199	0.3823	1.5
		532		70904	0.7863	2.1
7377.10H	3C	1064	0.5	19435	0.2769	2.2
		532		93468	0.99395	2.6
7000	-	1064	1.4	4993	-	Аморфный образец
		532		14188	-	
7300.11	3C	1064	0.4	18098	-	100%-ная кристалличность
		532		72613	-	

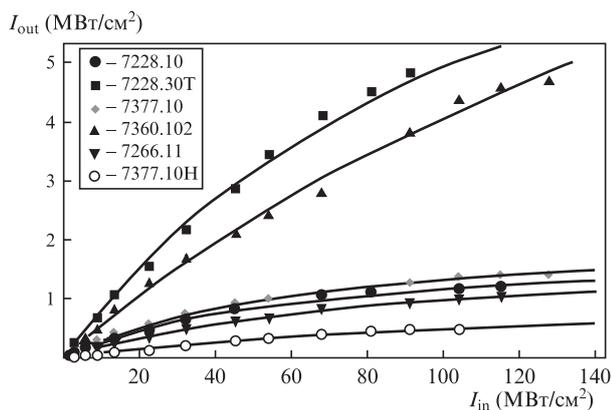


Рис.6. Зависимости интенсивности прошедшего излучения от интенсивности падающего излучения для образцов различных поли типов наноструктурированного карбида кремния при $\lambda = 532$ нм. Точками обозначены экспериментальные данные, их размер по вертикали приблизительно соответствует погрешности измерения, кривые – результаты математического моделирования.

тальных данных результатами математического моделирования.

Для подтверждения справедливости предложенной нами математической модели и точности определения коэффициентов линейного и нелинейного поглощения было проведено независимое измерение линейного и нелинейного поглощения в некоторых наших образцах с помощью известной методики z -сканирования [4], при использовании которой пропускание образцом лазерного излучения измеряется в зависимости от положения образца относительно точки фокусировки излучения $z = 0$ (т.е. от интенсивности излучения на образце). Диаметр лазерного пучка перед линзой с $F = 14$ см был равен 2 мм. Измерения проводились на длинах волн лазерного излучения 1064 и 532 нм при длительности импульсов $\tau = 20$ нс. Типичные экспериментальные кривые (z -сканы), по-

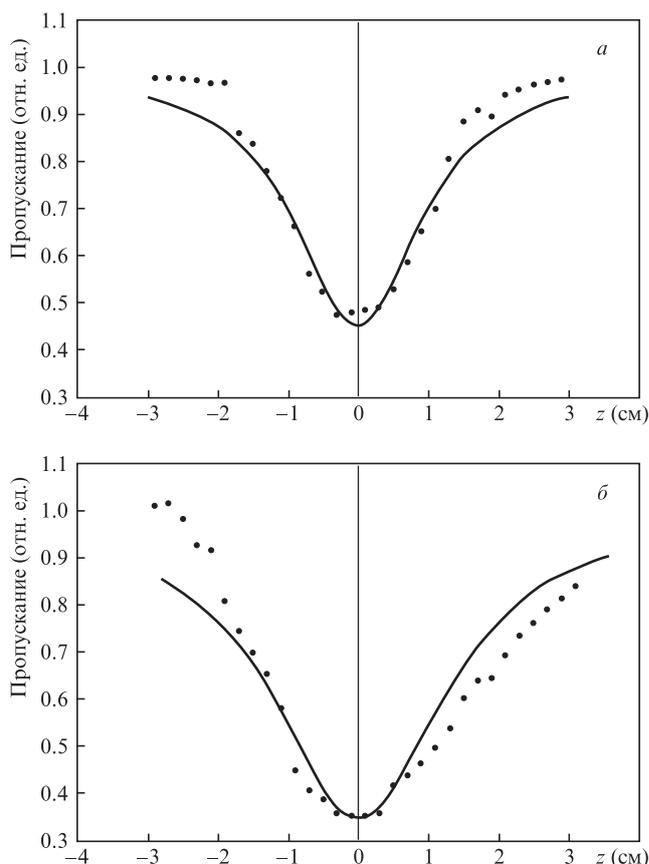


Рис.7. Экспериментальные кривые z -сканирования образца 7377.10H (открытая апертура) для $\lambda = 1064$ нм (а) и $\lambda = 532$ нм (б).

лученные для одного из исследованных нами образцов (№ 7377.10H), представлены на рис.7. Коэффициенты линейного и нелинейного поглощения для образца № 7377.10H, полученные из этого эксперимента, таковы:

$\alpha_0 = 19359 (\pm 10\%) \text{ см}^{-1}$, $\beta = 0.2588 (\pm 15\%) \text{ см/кВт}$ для $\lambda = 1064 \text{ нм}$ и $\alpha_0 = 93630 (\pm 10\%) \text{ см}^{-1}$, $\beta = 0.9533 (\pm 15\%) \text{ см/кВт}$ для $\lambda = 532 \text{ нм}$. При минимизации погрешности аппроксимации экспериментальных данных результатами математического моделирования (см. табл.1) $\alpha_0 = 19435 \text{ см}^{-1}$, $\beta = 0.2769 \text{ см/кВт}$ для $\lambda = 1064 \text{ нм}$ и $\alpha_0 = 93468 \text{ см}^{-1}$, $\beta = 0.99395 \text{ см/кВт}$ для $\lambda = 532 \text{ нм}$, что вполне согласуется со значениями, полученными экспериментально.

Таким образом, подтверждена справедливость предложенной нами математической модели и предложен метод определения линейного и нелинейного поглощения в материальных средах.

Проведенный анализ показал, что нелинейное поглощение, приводящее к эффекту оптического ограничения интенсивности, связано с уровнями, находящимися в запрещенной зоне материала наночастиц карбида кремния, которые отсутствуют в образцах с аморфной фазой и в значительной мере подавлены в образцах с почти 100%-ной кристаллической фазой. Эти уровни, очевидно, могут принимать участие в двухступенчатом поглощении в качестве как основных состояний, из которых носители могут двухступенчато забрасываться в зону проводимости, так и промежуточных. К этому нелинейному поглощению следует добавить и поглощение излучения на возбужденных неравновесных носителях, которое также будет нелинейным, поскольку концентрация этих носителей возрастает квадратично с интенсивностью. В пользу двухступенчатого механизма нелинейного поглощения говорят и данные измерения самого коэффициента нелинейного поглощения β . Действительно, в случае двухфотонного механизма поглощения коэффициент нелинейности на $\lambda = 532 \text{ нм}$ всегда должен быть больше, чем на $\lambda = 1064 \text{ нм}$, в силу большей энергии фотонов на $\lambda = 532 \text{ нм}$, а значит, и большего энергетического диапазона возбуждаемых уровней. В случае же двухступенчатых переходов такое условие не является обязательным, т.к. при этом важной становится концентрация промежуточных локальных состояний в определенной области запрещенной зоны. Действительно, как видно из табл.1, в образцах №7228.30Т и №7360.102 нелинейное поглощение β на $\lambda = 1064 \text{ нм}$ значительно больше, чем на $\lambda = 532 \text{ нм}$.

Таким образом, представленные результаты показывают, что нелинейное поглощение, приводящее к оптическому ограничению интенсивности, наиболее вероятно связано с двухступенчатым возбуждением носителей заряда с локальных уровней в запрещенной зоне в зону проводимости и с поглощением на возбуждаемых неравновесных носителях.

5. Выводы

Представленные результаты показывают, что в наноструктурированных пленках широкозонных полупроводников карбида кремния возникает оптическая нелинейность в видимом и ближнем ИК диапазонах, приводящая к эффекту оптического ограничения проходящей интенсивности. Нелинейность обусловлена нелинейной фотогенерацией носителей с локальных дефектных уровней, находящихся в запрещенной зоне материала, в зону проводимости и последующим поглощением излучения на возбуждаемых неравновесных носителях.

Описанные эффекты, наблюдаемые в наноструктурированных пленках карбида кремния, являются перспективными при создании оптических переключателей и ограничителей излучения и могут быть использованы в экстремальных условиях высоких и низких температур, при значительных радиационных нагрузках и в химически активной атмосфере.

1. Ganeev R.A., Rysanyansky A.V., Kamalov S.R., Kodyrov M.K., Usmanov T. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, 1602 (2001).
2. Tutt L.W., Kost A. *Nature*, **356**, 225 (1992).
3. Fuqua P.D., Mansour K., Alvarez D., Marder S.R., Perry J.W., Dunn B. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **1758**, 499 (1992).
4. Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T., Hagen D.J., Van Stryland E.W. *IEEE J. Quantum Electron.*, **26**, 760 (1990).
5. Hagen D.J., Van Stryland E.W., Wu Y.Y., Wei T.H., Sheik-Bahae M., Said A., Kamjou Mansour, Young J., Soileau M.J. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **1105**, 103 (1989).
6. Vicent D. *Nonlinear Opt.*, **21** (1–4), 413 (1999).
7. Townsend J.A., Hansen P.A., McClelland M.W., de Groh K.K., Banks B.A. *High Perform. Polym.*, **11**, 1 (1999).
8. Chen Y., Gin Y., Doyle J., He N., Zhuang K., Bai J., Blau W.J. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **7**, 1268 (2007).
9. Борщ П.Г., Борщ А.А., Бродин М.С., Волков В.И., Тарашенко Д.Т. А.с.№528802. *БИ* №9, 223 (1977).
10. Борщ А.А., Бродин М.С., Волков В.И., Тарашенко Д.Т. *Квантовая электроника*, **4** (3), 646 (1977).
11. Андриевский Р.А. *Успехи химии*, **78**, 889 (2009).
12. Семенов А.В., Лапин А.В., Пузиков В.М. *Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **9**, 99 (2004).
13. Семенов А.В., Скорик С.Н., Лопатин А.В., Пузиков В.М., Баумер В.Н., Матейченко П.В. *Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **7**, 58 (2010).
14. *Semiconductors: Physic of Group IV Elements and III-V Compounds*. Ed. by O.Madelung, M.Schulz, H.Weiss ((Landolt-Bornstein New Series, Vol. 17. Berlin: Springer, 1982).
15. Semenov A.V., Puzikov V.M., Dobrotvorskaya M.V., Fedorov A.G., Lopin A.V. *Thin Solid Films*, **516**, 2899 (2008).
16. Борщ А.А., Бродин М.С., Крупа Н.Н., Лукомский В.П., Писаренков В.Г., Петропавловский А.И., Черный В.В. *ЖЭТФ*, **75**, 82 (1978).