

Генерация в кремнии отраженной второй гармоники, индуцированной постоянным током

О. А. Акципетров¹⁾, В. О. Бессонов, А. А. Федянин, В. О. Вальднер⁺

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

⁺Московский институт радиотехники, электроники и автоматики, 119454 Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 декабря 2008 г.

Экспериментально наблюдалась генерация отраженной второй оптической гармоники, индуцированной постоянным током, на поверхности centrosymmetric монокристалла кремния. Протекание постоянного электрического тока с поверхностной плотностью $j_{\max} \sim 10^3$ А/см² приводит к нарушению симметрии электронной функции распределения и индуцирует оптическую вторую гармонику с интенсивностью, соответствующей дипольной квадратичной восприимчивости $\chi^{(2)d}(j_{\max}) \sim 3 \cdot 10^{-15}$ м/В.

PACS: 7.57.Lm, 76.60.–k

Нелинейная оптика поверхности centrosymmetric сред является одной из интенсивно развивающихся областей диагностической нелинейной оптики. Благодаря высокой чувствительности к свойствам поверхности, эффект генерации отраженной второй гармоники (ВГ) используется в качестве удобного метода исследования поверхности твердого тела и твердотельных наноструктур [1]. Важную роль при таких исследованиях играют эффекты генерации ВГ, индуцированной внешними воздействиями. Электроиндуцированная вторая гармоника (ЭВГ) [2] и магнитоиндуцированная вторая гармоника (МВГ) [3] в настоящее время широко используются для исследования электронных и магнитных свойств поверхностей и наноструктур.

Кремний является материалом с хорошо изученными оптическими и нелинейно-оптическими свойствами и поэтому может служить модельным объектом для нелинейно-оптических исследований centrosymmetric полупроводников. Специфика centrosymmetric материалов заключается в том, что тензоры дипольных нелинейных восприимчивостей четного порядка равны нулю в объеме этих сред и, как следствие, объемная дипольная ВГ в них отсутствует [4]. Вклад во вторую гармонику для объема centrosymmetric среды определяется малой квадрупольной добавкой к квадратичной восприимчивости и может быть феноменологически описан введением вектора нелинейной поляризации следующего вида: $\mathbf{P}_{2\omega}^{\text{bulk}} \propto \hat{\chi}^{(2)q,b} \mathbf{E}_\omega \nabla \mathbf{E}_\omega$, где $\hat{\chi}^{(2)q,b}$ – тензор квадрупольной квадратичной восприимчивости среды, который возникает из-за пространственной

дисперсии оптической волны накачки на частоте ω : $\mathbf{E}_\omega = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t - i(\mathbf{k}\mathbf{r}))$, где \mathbf{E}_0 – амплитуда волны и \mathbf{k} – ее волновой вектор.

Однако при наличии поверхности из-за нарушения инверсной симметрии в приповерхностном слое появляется большой дипольный вклад в квадратичную нелинейную восприимчивость. Отмечают три основных механизма нарушения инверсной симметрии в приповерхностном слое centrosymmetric материалов:

1) нарушение инверсной симметрии из-за нарушения трансляционной симметрии (“обрыва”) кристаллографической структуры в приповерхностном слое в направлении нормали к поверхности [5], вклад которого в нелинейную поляризацию среды можно записать в виде $\mathbf{P}_{2\omega}^{\text{surf}} \propto \hat{\chi}^{(2)d,s} \mathbf{E}_\omega \mathbf{E}_\omega$, где $\hat{\chi}^{(2)d,s}$ – тензор поверхностной дипольной квадратичной восприимчивости;

2) нарушение инверсной симметрии электрическим полем, направленным по нормали к поверхности в области пространственного заряда [6], для которого нелинейная поляризация имеет вид $-\mathbf{P}_{2\omega}^{\text{efsh}} \propto \hat{\chi}^{(3)d,b}(E^{dc}) \mathbf{E}_\omega \mathbf{E}_\omega \mathbf{E}^{dc}$, где $\hat{\chi}^{(3)d,b}(E^{dc})$ – тензор дипольной объемной кубической восприимчивости среды, не обращающейся в нуль и в centrosymmetric средах, и \mathbf{E}^{dc} – напряженность статического электрического поля в области пространственного заряда;

3) нарушение инверсной симметрии при неоднородных поверхностных механических деформациях приповерхностного слоя [7], вклад которого в нелинейную поляризацию имеет вид $-\mathbf{P}_{2\omega}^{\text{stress}} \propto \hat{\chi}^{(2)d,s}(\sigma) \mathbf{E}_\omega \mathbf{E}_\omega$, где $\hat{\chi}^{(2)d,s}(\sigma)$ – тензор квадратич-

¹⁾e-mail: aktsip@shg.ru

ной дипольной восприимчивости, зависящий от тензора напряжений $\hat{\sigma}$.

Кроме этих трех механизмов нарушения инверсной симметрии, связанных, в конечном счете, с нецентросимметричными деформациями кристаллографической структуры элементарной ячейки, существует еще один механизм, который до сих пор экспериментально не исследовался. Электрический ток, текущий через центросимметричный полупроводник, искажает равновесную функцию распределения электронов в полупроводнике, которая в равновесии симметрична в пространстве квазиимпульсов. Таким образом, протекание постоянного тока приводит к нарушению центросимметричности электронной подсистемы. В результате такого нарушения симметрии появляется ранее отсутствовавшая нелинейная поляризация: $\mathbf{P}_{2\omega}^{\text{current}}(\mathbf{j}) = \hat{\chi}^{(2)d}(\mathbf{j})\mathbf{E}_\omega\mathbf{E}_\omega$, где \mathbf{j} – плотность тока и $\hat{\chi}^{(2)d}(\mathbf{j})$ – тензор дипольной квадратичной восприимчивости, индуцированной постоянным током с плотностью \mathbf{j} . В работе [8] была рассмотрена микроскопическая модель генерации токоиндуцированной ВГ (ТВГ) в модельном прямозонном полупроводнике. Расчеты, проведенные на основе формализма матрицы плотности, показали, что несимметричность функции распределения электронов в зоне проводимости приводит к появлению токоиндуцированного вклада $\hat{\chi}^{(2)d}(\mathbf{j})$ в квадратичную восприимчивость. Токоиндуцированный вклад имеет узкий резонанс, соответствующий межзонному переходу электронов в окрестность уровня Ферми. Этот вклад пропорционален плотности тока: $\hat{\chi}^{(2)d}(\mathbf{j}) \propto |\mathbf{j}|$, и меняет знак при смене направления протекания тока на противоположное: $\hat{\chi}^{(2)d}(\mathbf{j}) = -\hat{\chi}^{(2)d}(-\mathbf{j})$.

Симметриый анализ показывает, что в монокристаллах кремния с ориентацией (001) для s -поляризованной волны накачки и s -поляризованной волны второй гармоники (s - s комбинация поляризаций нелинейного взаимодействия) можно выделить две геометрии проведения эксперимента, в одной из которых эффект ТВГ максимален, а в другой – отсутствует. В продольной (разрешенной) геометрии протекания тока, когда вектор поляризации накачки параллелен вектору плотности тока, эффект ТВГ максимален. В поперечной (запрещенной) геометрии протекания тока, когда вектор поляризации волны накачки перпендикулярен вектору плотности тока, эффект ТВГ должен отсутствовать.

В данной работе в центросимметричном монокристалле кремния наблюдалась генерация ТВГ, связанная с нарушением инверсной симметрии постоянным электрическим током, текущим вдоль поверхности.

На рис.1а схематично представлена геометрия эксперимента по наблюдению эффекта генерации ТВГ.

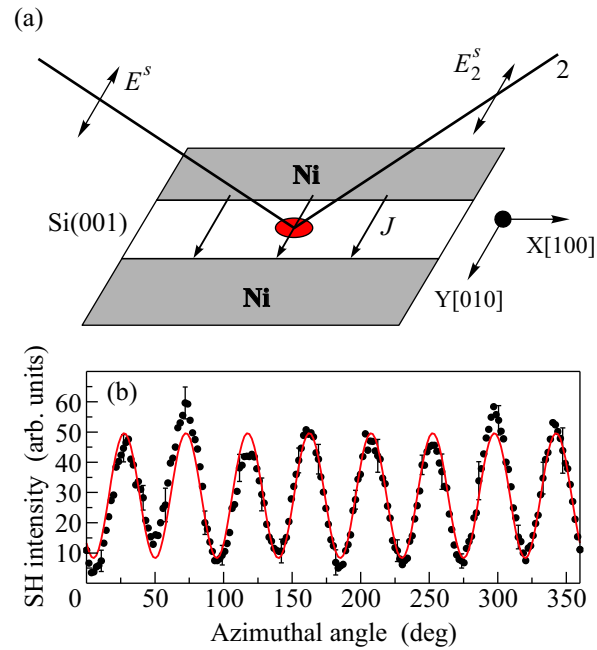


Рис.1. (а) Схема кремниевой структуры с никелевыми электродами и детали нелинейно-оптического эксперимента: E_ω^s and $E_{2\omega}^s$ – s -поляризованные поля волн накачки и ВГ, \mathbf{j} – плотность тока. Система координат соответствует направлениям кристаллографических осей кремния. (б) Азимутальная анизотропная зависимость интенсивности ВГ в s - s -комбинации поляризаций волн накачки и ВГ

В качестве объекта для наблюдения эффекта генерации ТВГ был взят монокристалл кремния p -типа с ориентацией (001) и высокой степенью легирования (концентрация акцепторных примесей $N_a = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). На пластину кремния, покрытую пленкой естественного окисла, при остаточном давлении 10^{-5} торр напылялись никелевые электроды толщиной $300 \pm 30 \text{ нм}$. Зазор между электродами ориентирован вдоль кристаллографической оси X , и его ширина составляет $200 \pm 20 \text{ мкм}$. Далее, для формирования омического контакта между кремнием и никелем производился отжиг этой структуры согласно процедуре, описанной в [9]. Сопротивление контактов полученной структуры металл – полупроводник составило $\sim 0.02 \text{ Ом}$. Измеряемая напрямую температура образца в процессе нелинейно-оптического эксперимента не превышала 40°C . Плотность тока в приповерхностной области толщиной порядка 50 нм , соответствующей глубине проникновения излучения

второй гармоники на длине волны ВГ $\lambda_{2\omega} = 390$ нм, составляла $j_{\max} \simeq 10^3$ А/см².

В качестве излучения накачки использовалось излучение фемтосекундного титан-сапфирового (Ti:Sap)-лазера, перестраиваемого в диапазоне длин волн от 700 до 840 нм, с длительностью импульса 80 фс, частотой повторения 86 МГц и средней мощностью 130 мВт. Излучение фокусировалось в зазор между электродами в пятно диаметром 40 мкм под углом падения 45° . Излучение ВГ выделялось при помощи фильтров ВГ-39 общей толщиной 8 мм и регистрировалось ФЭУ, работающим в режиме счета фотонов.

Нужно отметить, что предлагаемая схема эксперимента по обнаружению ТВГ предполагает также наблюдение побочных эффектов, которые могут маскировать истинно токоиндуцированную ВГ, связанную с нарушением симметрии электронной функции распределения. Такими побочными эффектами, связанными с воздействием постоянного тока в кремнии на генерацию ВГ, могут быть: а) токовый нагрев кремния и соответствующие температурные изменения оптических восприимчивостей; б) появление электроиндуцированного вклада в ВГ за счет тангенциального электростатического поля, возникающего вследствие наложения потенциала к токовым электродам; в) влияние тока на ВГ, индуцированную механическими напряжениями.

Для устранения последнего побочного эффекта все эксперименты проводились в *ss*-комбинации поляризации волн излучений накачки и ВГ, в которой присутствует только анизотропная квадрупольная ВГ от объема кремния (001) [5]. Зависимость интенсивности ВГ от азимутального угла в этом случае имеет вид осциллирующей зависимости с восемью минимумами и максимумами на шумовом пьедестале (рис.1б). Если плоскость падения накачки параллельна одной из кристаллографических осей *X* или *Y* кремния или составляет с ними угол 45° , вклад в) в интенсивность ВГ исчезает. Это значит, что при такой экспериментальной геометрии зануляется (в пределах экспериментальной ошибки) интенсивность ВГ как от поверхности, так и от объема кремния (001), в том числе и ВГ, индуцированная механическими напряжениями.

Особенно важен учет маскирующей роли тепловых эффектов (эффекты а) в нашей классификации). Поскольку токоиндуцированная квадратичная восприимчивость меняет свой знак при смене направления протекания тока на противоположное, то фаза волны ТВГ должна быть чувствительна к направлению протекания тока, в то время как тепловые эф-

фекты от направления протекания тока зависеть не должны. Поэтому эффект генерации ТВГ исследовался нами методом однолучевой интерферометрии ВГ [10] с внешним источником ВГ (эталон) [11] (рис.2а). В качестве эталона использовалась пленка

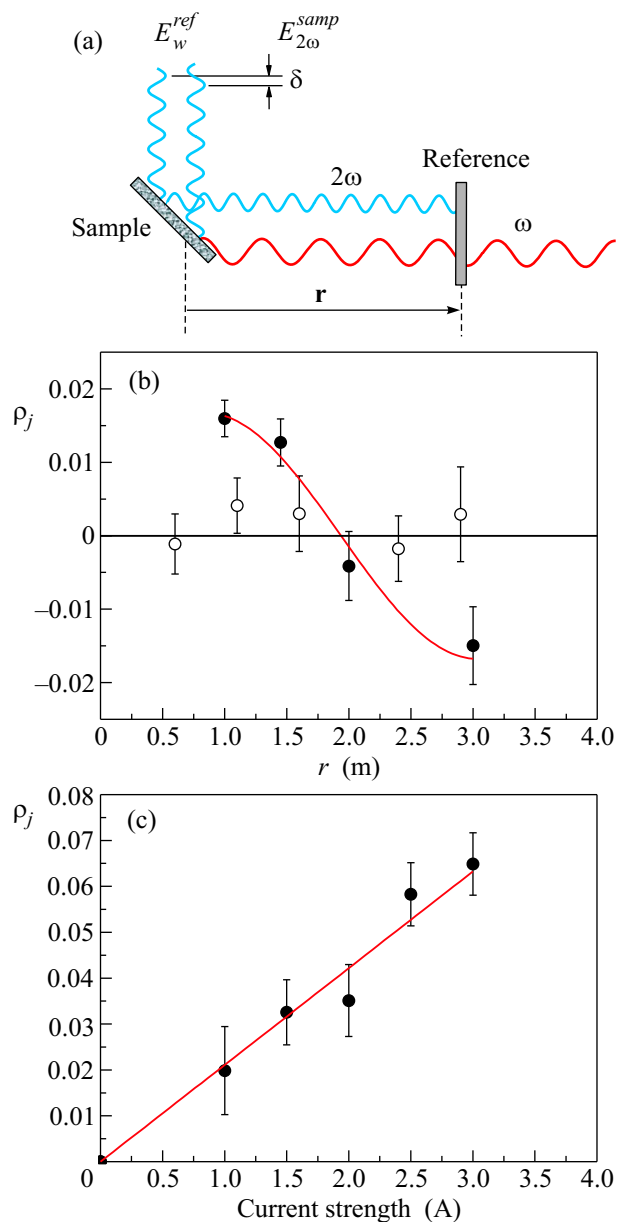


Рис.2. (а) Схема однолучевой интерферометрии ВГ. (б) Интерференционная зависимость токового контраста при длине волны накачки 780 нм в разрешенной геометрии при токе $J = 1$ А (темные точки) и в запрещенной геометрии при токе $J = 4$ А (светлые точки). (с) Зависимость токового контраста от силы тока. Длина волны накачки – 780 нм

оксида олова 30 нм на стеклянной подложке. Суммарная интенсивность полей ВГ от образца и эталона

$I_{2\omega}(j, r) \sim (\mathbf{E}_{2\omega}^{\text{sample}}(j, r) + \mathbf{E}_{2\omega}^{\text{ref}}(r))^2$, где $\mathbf{E}_{2\omega}^{\text{sample}}(j, r)$ и $\mathbf{E}_{2\omega}^{\text{ref}}(r)$ – комплексные амплитуды полей ВГ от образца и эталона, соответственно, содержит перекрестный член, который меняет свой знак при смене направления протекания тока на противоположное, и является гармонической функцией r – положения эталона относительно образца. Таким образом, в качестве характеристики токоиндуцированной ВГ может быть введена величина, называемая токовым контрастом интенсивности ВГ, которая определяется выражением

$$\rho_j = \frac{I_{2\omega}^+(j, r) - I_{2\omega}^-(j, r)}{I_{2\omega}^{\text{ref}}} \propto 4E_{2\omega}^{\text{ref}} E_{2\omega}^{\text{sample}}(j) \cos[\delta], \quad (1)$$

где $I_{2\omega}^+(j, r)$ и $I_{2\omega}^-(j, r)$ – интенсивности ВГ при протекании тока в противоположных направлениях; $E_{2\omega}^{\text{sample}}(j)$, $E_{2\omega}^{\text{ref}}$, – соответствующие действительные амплитуды полей ВГ от образца и эталона. Разность фаз между волнами ВГ $\delta = 2\pi r/L + \Phi^{\text{ref}} + \Phi^{\text{sample}}$, где r – расстояние от эталона до образца; Φ^{sample} и Φ^{ref} – фазы полей ВГ; $L = \lambda_{2\omega}(2\Delta n)^{-1}$ – период интерференционной картины, в которой $\Delta n = n(2\omega) - n(\omega)$.

Таким образом, все эксперименты проводились: 1) методом интерферометрии ВГ с внешним референсным источником для исключения побочных тепловых эффектов и 2) в *ss*-комбинации поляризаций волн накачки и ВГ, при азимутальной ориентации образца в минимуме кристаллографического сигнала, для исключения побочного влияния тока на механические напряжения и на объемный квадрупольный вклад в интенсивность ВГ. Последнее условие автоматически выполнялось для разрешенной и запрещенной геометрий протекания тока. Для каждой экспериментальной точки измерялся сигнал при протекании тока в противоположных направлениях, после чего вычислялся токовый контраст ρ_j .

На рис.2b темными точками показана экспериментальная зависимость токового контраста от расстояния между эталоном и образцом для разрешенной геометрии ТВГ. Сплошная линия – результат аппроксимации осциллирующей частью выражения (1) при $L = 4.8$ см, что соответствует дисперсии воздуха $\Delta n = n(2\omega) - n(\omega)$ для длины волны накачки 780 нм [12]. Наличие интерференционной картины, а также неравенство нулю токового контраста говорит о чувствительности фазы волны ВГ, индуцированной током, к направлению протекания тока – то есть о генерации ТВГ. Из интерференционной картины было определено положение эталона, при котором токовый контраст имел максимальное значение. Дальнейшие эксперименты проводились при таком положении эталона. Светлыми точками на рис.2b пока-

зано отсутствие эффекта генерации ТВГ в запрещенной геометрии протекания тока: токовый контраст в пределах экспериментальной ошибки равен нулю. На рис.2с приведена зависимость токового контраста ρ_j от плотности тока j , имеющая линейный характер. Согласно выражению (1), $\rho_j \propto E_{2\omega}^{\text{sample}}(j) \propto \hat{\chi}^{(2)d}(j)$. Следовательно, из линейной зависимости ρ_j следует линейная зависимость токоиндуцированной квадратичной восприимчивости $\hat{\chi}^{(2)d}(j)$ от плотности тока j , что совпадает с теоретическими предсказаниями в работе [8].

Остается еще один побочный эффект, который может маскировать обнаружение ТВГ. В случае, когда ток течет вдоль поверхности кремния, помимо ТВГ, может существовать еще один вклад в ВГ, определяемый тангенциальным электрическим полем E_{driv} , которое создает ток в зазоре. Этот вклад может проявляться в виде электроиндуцированной ВГ, имеющей ту же симметрию, что и токоиндуцированная ВГ.

Однако два следующих экспериментальных факта подтверждают, что наблюдаемый эффект является в чистом виде токоиндуцированной ВГ.

Во-первых, в работе [13] был исследован спектр электроиндуцированной ВГ в кремнии (001) и было показано, что максимум интенсивности ЭВГ достигается при энергии фотона ВГ 3.35 эВ. Измеренный в данной работе спектр ТВГ демонстрирует значительное различие в спектральных зависимостях ЭВГ и ТВГ. Это говорит о том, что наблюдаемый эффект не является электроиндуцированным.

На рис.3а представлены спектральные зависимости токового контраста, измеренного в данном эксперименте, и нормированного коэффициента ЭВГ из работы [13]. Отсутствие в спектре токового контраста резонанса в районе 3.35 эВ, соответствующего объемному двухфотонному резонансу прямых переходов в кремнии, свидетельствует о том, что наблюдаемый эффект не является ни кристаллографическим, ни электроиндуцированным. Наличие узкого резонанса в районе 3.53 эВ качественно согласуется с результатами теоретической модели генерации ТВГ в полупроводниках [8]. На рис.3б схематически показана зонная структура кремния в окрестности критической точки E'_0 прямых переходов. В случае кремния *p*-типа, функция распределения для дырок аналогична функции распределения электронов, рассмотренной в модельных расчетах в работе [8]. Для высоколегированного кремния *p*-типа, который использовался в данном эксперименте, локальный уровень Ферми при комнатной температуре лежит в валентной зоне и, согласно оценке, находится на ~ 0.1 эВ ниже ее верхнего края при $k=0$. Следовательно, в спектре

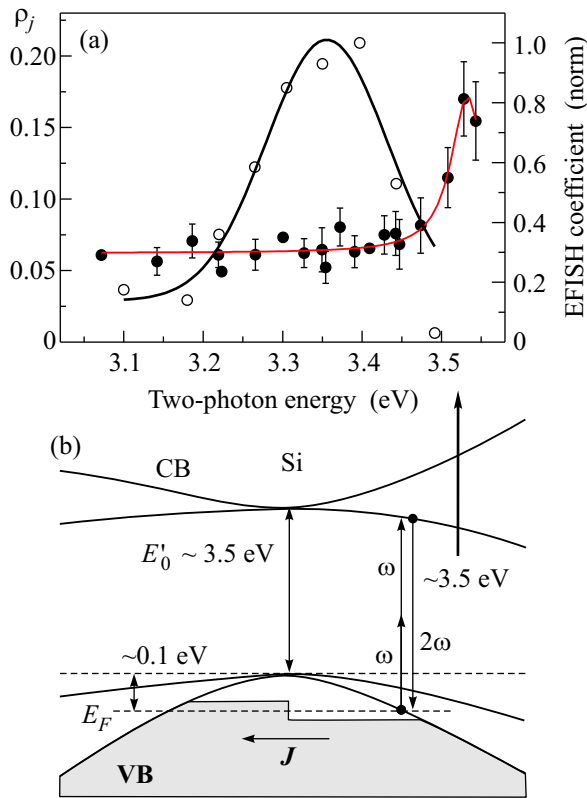


Рис. 3. (а) Спектральная зависимость токового контраста, измеренная при токе $J = 4$ А (темные точки) и спектральная зависимость ЭВГ из работы [13] (светлые точки). Сплошные линии – результаты аппроксимации лоренцевой формой линии. (б) Схема зонной структуры высоколегированного кремния p -типа. Электрический ток J искажает функцию распределения электронов, что схематически изображено в виде ступеньки в валентной зоне. Стрелками указаны электронные переходы с поглощением и испусканием фотонов накачки и ВГ

ТВГ можно ожидать узкого резонанса в окрестности 3.5 эВ, что и наблюдается в эксперименте.

Еще одним подтверждением токовой (а не полевой) природы наблюдаемого эффекта является сравнение интенсивности ЭВГ $I_{2\omega}(E_{driv})$, ожидаемой при прикладываемых в нашем эксперименте электрических полях, и интенсивности ТВГ $I_{2\omega}(j)$, измеренной в эксперименте. Такое сравнение показывает, что последняя, как минимум, на 2 порядка больше. Напряженность электрического поля между электродами, характерная для наших образцов и экспериментальных условий, составляет $E_{driv} \approx 1$ В/см. В то же время, типичная величина электрического поля в экспериментах, по наблюдению электроиндуцированной ВГ, $E^{dc} \approx 10^5$ В/см [13]. Поскольку интенсивность ЭВГ при таком электростатическом по-

ле в условиях эксперимента в работе [13] по порядку величины соответствует интенсивности кристаллографической p -поляризованной ВГ от поверхности кремния (001), то в качестве оценки ее интенсивности $I_{2\omega}(E^{dc})$ можно взять интенсивность отраженной p -поляризованной ВГ, измеренной для наших образцов. Отсюда, для интенсивности ТВГ, которая может быть пересчитана из токового контраста ρ_j , соотношение $I_{2\omega}(j)/I_{2\omega}(E_{SCR}) \sim 5 \cdot 10^{-6}$. Для интенсивности ЭВГ $I_{2\omega}(E_{driv})$, ожидаемой в нашем эксперименте, это соотношение имеет вид $I_{2\omega}(E_{driv})/I_{2\omega}(E_{SCR}) \propto [E_{driv}/E_{SCR}]^2 \sim 10^{-8} \div 10^{-10}$, что на 2 порядка меньше, чем для интенсивности наблюдаемой ТВГ.

Сравнивая интенсивности сигналов ТВГ и отраженной ВГ от кристаллического кварца, дипольная квадратичная восприимчивость которого хорошо известна [14], можно оценить максимальное значение токоиндуцированной квадратичной восприимчивости в наших условиях: $\chi^{(2)d}(j_{max}) \sim 3 \cdot 10^{-15}$ м/В.

В заключение, результаты можно суммировать следующим образом. В работе экспериментально наблюдалась генерация токоиндуцированной второй гармоники в centrosymmetric монокристалле кремния. Постоянный электрический ток с поверхностной плотностью $j_{max} \sim 10^3$ А/см² индуцирует оптическую вторую гармонику, соответствующую дипольной квадратичной восприимчивости $\chi^{(2)d}(j_{max}) \sim 3 \cdot 10^{-15}$ м/В. Наблюдение токоиндуцированного эффекта открывает перспективы для развития новых методов исследования полупроводниковых устройств, позволяющих измерять направления и плотности токов в приповерхностных областях полупроводниковых приборов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 06-02-39013 и # 07-02-92113).

1. Y. R. Shen, *Nature (London)* **337**, 519 (1989).
2. S. H. Lee, R. K. Chang, and N. Bloembergen, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 167 (1967).
3. Ru-Pin Pan, H. D. Wei, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. B* **39**, 1229 (1989).
4. Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York, 1984.
5. H. W. K. Tom, T. F. Heinz, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1983 (1983).
6. J. I. Dadap, X. F. Hu, M. H. Anderson et al., *Phys. Rev. B* **53**, 7607R (1996).
7. W. Daum, H.-J. Krause, U. Reichel, and H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1234 (1993).
8. J. B. Hurgin, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1113 (1995).

9. A. Singh and W. S. Khokle, Proc. of the IEEE **75**, 852 (1987).
10. G. Berkovic, Y. R. Shen, G. Marowsky, and R. Steinhoff, J. Opt. Soc. Am. B **6**, 205 (1989).
11. J. I. Dadap, J. Shan, A. S. Weling et al., Opt. Lett. **24**, 1059 (1999).
12. O. A. Aktsipetrov, E. D. Mishina, T. V. Misuryaev et al., Surf. Sci. **402-404**, 576 (1998).
13. O. A. Aktsipetrov et al. Phys. Rev. B **60**, 8924 (1999).
14. R. J. Pressley, Edit., *Handbook of lasers with selected data on optical technology*, Chemical Rubber Co. Cleveland, 1971.