

Нелинейная рефракция в нанокристаллических пленках карбида кремния

А. А. Борщ, М. С. Бродин, В. И. Волков¹⁾, В. И. Руденко, В. Р. Ляховецкий, В. А. Семенов*, В. М. Пузиков*

Институт физики НАН Украины, 03028 Киев, Украина

* Институт монокристаллов НАН Украины, 61001 Харьков, Украина

Поступила в редакцию 23 июля 2008 г.

Приводятся результаты исследования нелинейной рефракции в нанокристаллических пленках SiC, полученных методом прямого осаждения ионов углерода и кремния с энергией 100 эВ при температурах подложки от 900 до 1150 °С. Показано, что пленки обладают большой нелинейностью третьего порядка $\chi^{(3)} \sim 10^{-6}$ ед. CGSE ($\lambda = 1064$ нм, $\tau_p = 10$ нс).

PACS: 42.70.Mр, 78.67.Bf

Большой интерес, проявляемый к наноструктурному карбиду кремния (SiC) объясняется исключительными свойствами объемного SiC, такими, как большая ширина запрещенной зоны, высокая механическая и лучевая прочность, термическая стабильность, химическая инертность, высокая радиационная стойкость и др. Поэтому SiC материалы являются перспективными для создания приборов, работающих в экстремальных условиях: при высоких температурах, значительных радиационных нагрузках и в химически активной атмосфере. Особый интерес к полупроводниковым наноструктурам связан с теоретически показанной возможностью усиления нелинейно-оптических восприимчивостей в таких структурах [1, 2] вследствие их пространственного ограничения, что очень важно для их использования в оптоэлектронике.

Нелинейная рефракция в монокристаллическом SiC исследовалась в [3, 4], где было показано, что гексагональный SiC политапа 6H обладает достаточно высокой нелинейностью рефракции ($n_2 \sim 10^{-10}$ ед. CGSE) на длине волны импульсного рубинового лазера при времени релаксации порядка 10^{-12} с. Такая эффективная и быстродействующая нелинейность SiC, как было показано в этих работах, обусловлена внутризонными переходами электронов проводимости.

В наноструктурном SiC исследования нелинейности рефракции, насколько нам известно, не проводились. Следует лишь отметить исследования по генерации второй и третьей гармоник [5, 6].

В данной работе исследовалась нелинейная рефракция в нанокристаллических пленках SiC, полу-

ченных в условиях прямого осаждения ионов углерода и кремния со средней энергией 90–100 эВ и низких температурах подложки от 900 до 1150 °С, при импульсном возбуждении ($\tau_p = 10$ нс) излучением YAG:Nd³⁺ лазера ($\lambda = 1.06$ мкм). Показано существенное усиление нелинейного отклика в нанокристаллическом SiC (четыре порядка) по сравнению с монокристаллическим SiC.

Выращивание пленок выполняли оригинальным методом прямого ионного осаждения, описанного в [7]. Состав и конфигурацию связи между атомами углерода и кремния изучали методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) на спектрометре XPS-800Kratos с MgK α излучением. Спектры калибровали по энергетическому положению линий, полученному в эталонных образцах кристалла SiC ($E_{BC1s} = 283.4$ эВ, $E_{BSi2p} = 100.5$ эВ), Si(100) ($E_{BSi2p} = 99.9$ эВ).

Кристаллическую структуру пленок изучали рентгенодифракционным (РД) методом на дифрактометре ДРОН-2.0 в CuK α излучении с графитовым монохроматором на первичном пучке в режиме симметричного $\theta - 2\theta$ сканирования.

Средний размер кристаллитов SiC оценивался с использованием соотношения Шерера и составлял 6–7 нм.

На рис. 1 приведено изображение поверхности нанокристаллической пленки SiC, где для удобства восприятия контуры микрокристаллов указаны черной линией. В каждом из выделенных нанокристаллов видна ориентация атомных плоскостей. Учитывая масштаб изображения (указан справа), можно судить о размерах частиц карбида кремния. Видно, что в поле зрения микроскопа попали частички с размером от 5 до 8 нм, что соответствует результатам РД метода.

¹⁾ e-mail: volkov@iop.kiev.ua

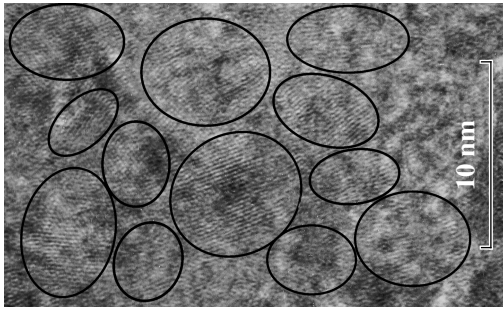


Рис.1. Микрофотография поверхности нанокристаллической пленки SiC

Типичный спектр поглощения полученных пленок приведен на рис.2. Тонкой линией показано спек-

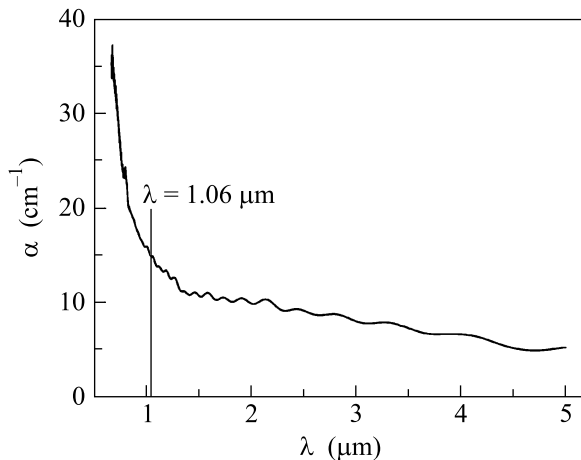


Рис.2. Спектр поглощения нанокристаллической пленки SiC толщиной 3 мкм. Тонкой линией показано спектральное положение длины волны излучения YAG:Nd³⁺-лазера

тральное положение энергии кванта возбуждения лазерного излучения (1.17 эВ).

Структурные особенности пленок SiC были изучены в работе [8], из которой следует, что средний размер нанокристаллов SiC в пленке, а также содержание кристаллической фракции SiC зависят от температуры подложки. При увеличении температуры подложки в области 700–1000 °С доля кристаллической фазы растет от 20 до 80%. Размер кристаллитов увеличивается от 5 до 10 нм. Кроме того, при температурах 900–1000 °С растет нанокристаллическая пленка карбида кремния кубической модификации α -SiC(3C) с содержанием $\sim 80\%$ кристаллической фазы со средним размером кристаллитов 5–7 нм, а при температуре 1000–1150 °С образуется нанокристаллическая пленка карбида кремния ромбоэдрической модификации α -SiC(21R) и (27R) с содержанием $\sim 80\%$ кристаллической фазы со средним размером кристаллитов 7–10 нм.

Нелинейная рефракция в нанокристаллических пленках SiC измерялась современными методами нелинейной оптики (вырожденное четырехволновое смешение, метод нелинейной линзы или самовоздействие лазерных пучков, Z-scan). В качестве источника излучения служил одномодовый по поперечному индексу импульсный YAG:Nd³⁺-лазер ($\lambda = 1064$ нм, $\tau_p = 10$ нс, $E_p = 1$ мкДж, TEM₀₀).

Экспериментально показано, что наноструктурные пленки SiC проявляют самофокусирующие свойства, то есть нелинейное изменение показателя преломления $\Delta n > 0$. При этом коэффициент нелинейности показателя преломления в нанокристаллических пленках β -SiC(3C) политапа достигал величины $n_2 = 1.7 \cdot 10^{-5}$ ед. CGSE, а соответствующая ему действительная часть нелинейной восприимчивости составляла $\chi^{(3)} = 3.5 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSE, что свидетельствует о большой нелинейности исследуемых структур, превышающей на четыре порядка нелинейность объемных монокристаллов SiC. Кубический характер нелинейно-оптического отклика нанокристаллических пленок SiC подтверждается люксдифракционной характеристикой (зависимость интенсивности первого порядка дифракции от интенсивности записывающего излучения), представленной на рис.3.

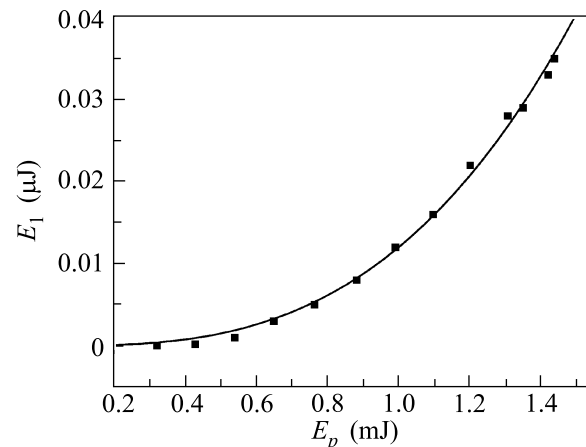


Рис.3. Зависимость энергии лазерного импульса, дифрагированного в первый порядок, от энергии записывающего импульса. Точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимация с помощью кубической функции $y = a \cdot x^3$

Усиление нелинейно-оптического отклика в нанокристаллической пленке SiC может быть обусловлено эффектом квантоворазмерного ограничения. В этом случае, с одной стороны, возрастает сила осциллятора, а с другой, напряженность локального электрического поля световой волны внутри наночастицы.

Все это, как показывает теория [9], приводит к тому, что нелинейно-оптическая восприимчивость третьего порядка $\chi^{(3)}$ в случае квантового ограничения определяется соотношением a_B^3/R^3 , где a_B – боровский радиус электронно-дырочной пары, а R – радиус наночастицы. То есть нелинейно-оптическая восприимчивость третьего порядка имеет кубическую зависимость от обратной величины радиуса нанокристалла. Учитывая то, что размер наночастиц в пленке достигает 5–7 нм, а боровский радиус экситона в карбиде кремния составляет, по разным оценкам, от 3 до 5 нм, можно утверждать, что в исследуемых нами нанокристаллических пленках SiC выполняется условие слабого квантового ограничения, когда $R \geq a_B$.

Кроме того, поскольку нанокристаллическая пленка карбида кремния имеет очень развитую поверхность раздела между нанокристаллами SiC, появляется большое количество дефектных поверхностных центров, в том числе мелких доноров, которые являются источником электронов проводимости. Это подтверждается измерениями спектров поглощения (рис. 2) исследованных образцов нанокристаллических пленок карбида кремния. В отличие от монокристаллических образцов, данные спектры имеют сильно затянутый край поглощения. Электроны проводимости при возбуждении лазерным излучением участвуют во внутризонных переходах. При этом изменяется их эффективная масса, подвижность, а также тип рассеяния носителей. Эти процессы могут дать существенный вклад в нелинейность полупроводниковых наноструктур [10]. Следует отметить, что время релаксации данного вида нелинейности определяется временем релаксации носителей в зоне проводимости и может достигать значений 10^{-12} – 10^{-14} с.

Таким образом, с помощью методики прямого осаждения ионов углерода и кремния со средней

энергией 90–100 эВ при низких температурах подложки от 900 до 1150 °С получены нанокристаллические пленки SiC.

Исследование нелинейной рефракции в полученных структурах показали существенное усиление нелинейного отклика в нанокристаллическом SiC (четыре порядка) по сравнению с монокристаллическим SiC (коэффициент нелинейности показателя преломления n_2 достигает значения $1.7 \cdot 10^{-5}$ ед. CGSE, а соответствующая ему действительная часть нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)}$ составляет $3.5 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSE).

1. R. W. Schoenlein, D. M. Mittleman, J. J. Shiang et al., *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1014 (1993).
2. Y. Li, M. Takata, and A. Nakamura, *Phys. Rev. B* **57**, 9193 (1998).
3. А. А. Борщ, М. С. Бродин, В. И. Волков, *ЖЭТФ* **72**, 938 (1977).
4. А. А. Борщ, О. М. Бурин, В. В. Овчар и др., *ФТТ* **31**, 116 (1989).
5. I. V. Kityk, M. Makovska-Janusik, A. Kassiba et al., *Optical Materials* **13**, 449 (2000).
6. S. O. Konorov, D. A. Sidorov-Biryukov, I. Bugar et al., *Appl. Phys. B* **78**, 73 (2004).
7. А. В. Семенов, А. В. Лопин, В. М. Пузиков, *Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **9**, 99 (2004).
8. A. V. Semenov, V. M. Puzikov, M. V. Dobrotvorskaya et al., *Thin Solid Films* **516**, 2899 (2008).
9. L. Banyai, Y. Z. Hu, M. Lindberg et al., *Phys. Rev. B* **38**, 8142 (1988).
10. А. А. Борщ, М. Бродин, and В. Волков, *Refractive nonlinearity of wide-band semiconductors and applications*, Harwood Academic Publishers, Chur, London, Paris, New-York, Melbourne, 1990.