Письма в ЖЭТФ, том 89, вып. 2, с. 64 – 69 © 2009 г. 25 января

Генерация в кремнии отраженной второй гармоники, индуцированной постоянным током

О. А. Акципетров [1)], *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 центросимметричного монокристалла кремния. Протекание постоянного электрического тока с поверхностной плотностью $j_{\max} \sim 10^3$ А/см^2 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 центросимметричных 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 центросимметричных полупроводников. Специфика центросимметричных 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 центросимметричной среды определяется малой квадрупольной добавкой к квадратичной восприимчивости и может быть феноменологически описан введением вектора нелинейной поляризации следующего вида: $\mathbf{P}_{2\omega}^{\text{bulk}} \propto \widehat{\chi}^{(2)q,b}\mathbf{E}_\omega\nabla\mathbf{E}_\omega$, где $\widehat{\chi}^{(2)q,b}$ – тензор квадрупольной квадратичной восприимчивости среды, который возникает из-за пространственной дисперсии оптической волны накачки на частоте ω: $\mathbf{E}_\omega = \mathbf{E}_0\exp(i\omega t - i(\mathbf{kr}))$, 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 центросимметричных 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 $\mathbf{P}_{2\omega}^{\text{surf}} \propto \widehat{\chi}^{(2)d,s}\mathbf{E}_\omega\mathbf{E}_\omega$, где $\widehat{\chi}^{(2)d,s}$ – 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 – $\mathbf{P}_{2\omega}^{\text{efish}} \propto \widehat{\chi}^{(3)d,b}(E^{dc})\mathbf{E}_\omega\mathbf{E}_\omega\mathbf{E}^{dc}$, где $\widehat{\chi}^{(3)d,b}(E_{dc})$ – тензор дипольной объемной кубичной восприимчивости среды, не обращающейся в нуль и в центросимметричных 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 – $\mathbf{P}_{2\omega}^{\text{stress}} \propto \widehat{\chi}^{(2)d,s}(\sigma)\mathbf{E}_\omega\mathbf{E}_\omega$, где $\widehat{\chi}^{(2)d,s}(\sigma)$ – тензор квадратич-

[1)] e-mail: aktsip@shg.ru

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

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: $\mathbf{P}_{2\omega}^{\mathrm{current}}(\mathbf{j}) = \widehat{\chi}^{(2)d}(\mathbf{j})\mathbf{E}_\omega\mathbf{E}_\omega$, где $\mathbf{j}$ – плотность тока и $\widehat{\chi}^{(2)d}(\mathbf{j})$ – 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 $\widehat{\chi}^{(2)d}(\mathbf{j})$ в квадратичную восприимчивость. Токоиндуцированный вклад имеет узкий резонанс, соответствующий межзонному переходу электронов в окрестность уровня Ферми. Этот вклад пропорционален плотности тока: $\widehat{\chi}^{(2)d}(\mathbf{j}) \propto |\,\mathbf{j}\,|$, и меняет знак при смене направления протекания тока на противоположное: $\widehat{\chi}^{(2)d}(\mathbf{j}) = -\widehat{\chi}^{(2)d}(-\mathbf{j})$.

Симметрийый 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.

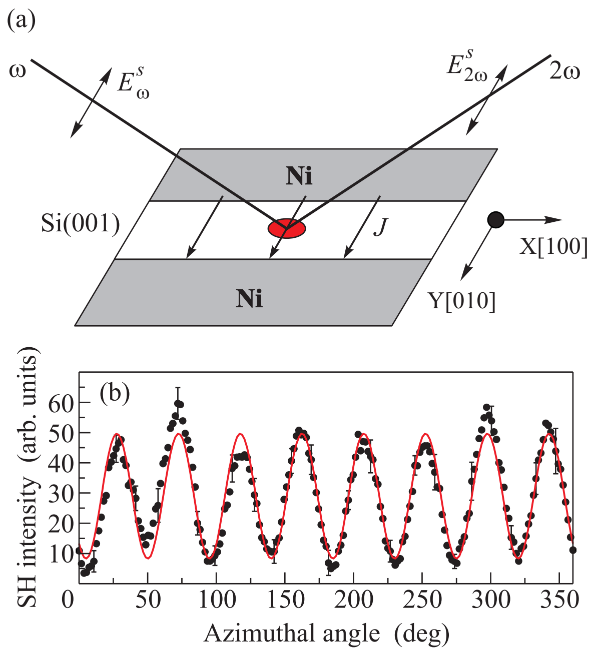

Рис.1. (a) Схема кремниевой структуры с никелевыми электродами и детали нелинейно-оптического эксперимента: E_ω^s and $E_{2\omega}^s$ – s-поляризованные поля волн накачки и ВГ, $\mathbf{j}$ – плотность тока. Система координат соответствует направлениям кристаллографических осей кремния. (b) Азимутальная 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 $N_a = 5 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$). На пластину кремния, покрытую пленкой естественного окисла, при остаточном давлении 10^{-5} торр напылялись никелевые электроды толщиной 300±30 нм. Зазор между электродами ориентирован вдоль кристаллографической оси X, и его ширина составляет 200 ±20 мк. 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 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/см^2.

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 BG-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 поляризаций 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.1b). 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 экспериментальный 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 эффекты от направления протекания тока зависеть не должны. Поэтому эффект генерации ТВГ исследовался нами методом однолучевой интерферометрии ВГ [10] с внешним источником ВГ (эталоном) [11] (рис.2a). В качестве эталона использовалась пленка

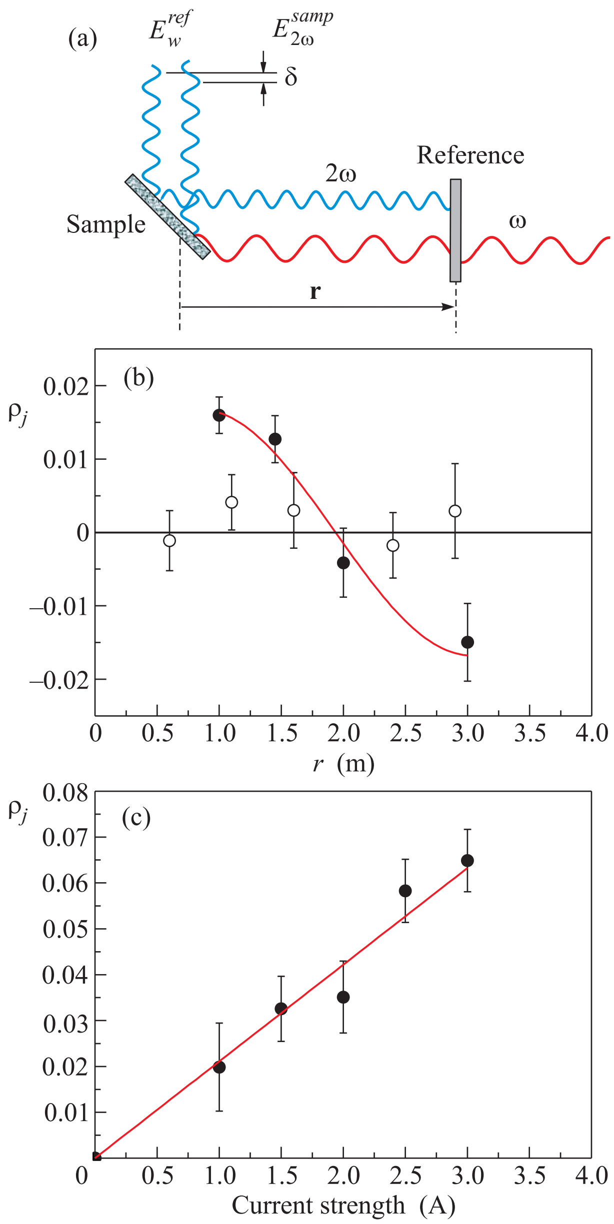

Рис.2. (a) Схема однолучевой интерферометрии ВГ. (b) Интерференционная зависимость токового контраста при длине волны накачки 780 нм в разрешенной геометрии при токе $J = 1$ А (темные точки) и в запрещенной геометрии при токе $J = 4$ А (светлые точки). (c) Зависимость токового контраста от силы тока.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

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

$I_{2\omega}(j,r) \sim (\mathbf{E}_{2\omega}^{\mathrm{sample}}(j,r) + \mathbf{E}_{2\omega}^{ref}(r))^2$, где $\mathbf{E}_{2\omega}^{\mathrm{sample}}(j,r)$ и $\mathbf{E}_{2\omega}^{\mathrm{ref}}(r)$ – 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

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

где $I_{2\omega}^{+}(j,r)$ и $I_{2\omega}^{-}(j,r)$ – интенсивности ВГ при протекании тока в противоположных направлениях; $E_{2\omega}^{\mathrm{samp}}(j)$, $E_{2\omega}^{\mathrm{ref}}$, – соответствующие действительные амплитуды полей ВГ от образца и эталона. Разность фаз между волнами ВГ $\delta = 2\pi r/L + \Phi^{\mathrm{ref}} + \Phi^{\mathrm{samp}}$, где r – расстояние от эталона до образца; Φ^{samp} и Φ^{ref} – фазы полей ВГ; $L = \lambda_\omega(2\Delta n)^{-1}$ – 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 показано 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), $\rho_j \propto E_{2\omega}^{\mathrm{samp}}(j) \propto \widehat{\chi}^{(2)d}(\mathbf{j})$. Следовательно, из линейной зависимости ρ_j следует линейная зависимость токоиндуцированной квадратичной восприимчивости $\widehat{\chi}^{(2)d}(\mathbf{j})$ 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.3b 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

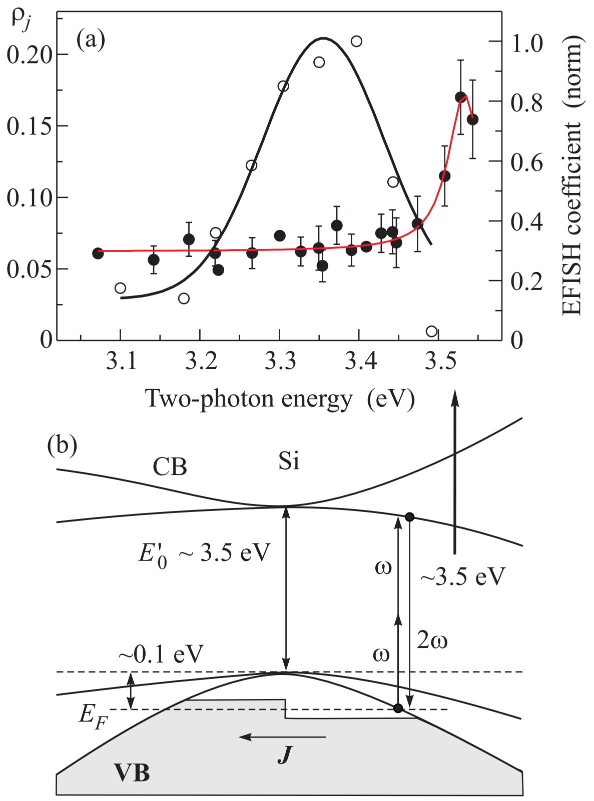

Рис.3. (a) Спектральная зависимость токового контраста, измеренная при токе $J = 4$ А (темные точки) и спектральная зависимость ЭВГ из работы [13] (светлые точки). Сплошные линии – результаты аппроксимации лоренцевой формой линии. (b) Схема зонной структуры высоколегированного кремния p-типа. Электрический 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 $I_{2\omega}(E_{\text{driv}})$, 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 $E_{\text{driv}} \approx 1$ 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 поле 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 $I_{2\omega}(E_{\text{driv}})/I_{2\omega}(E_{SCR}) \propto \propto [E_{\text{driv}}/E_{SCR}]^2 \sim 10^{-8} \div 10^{-10}$, 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 центросимметричном монокристалле кремния. Постоянный электрический ток с поверхностной плотностью $j_{\max} \sim 10^3$ А/см^2 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.