

Конфокальная микроскопия второй гармоники слоистых микроструктур на основе пористого кремния

А. И. Майдыковский¹⁾, Н. М. Нагорский, Т. В. Мурзина, А. А. Никулин, С. А. Магницкий, О. А. Акципетров

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 17 июня 2011 г.

После переработки 1 августа 2011 г.

Методом конфокальной микроскопии оптической второй гармоники исследованы слоистые структуры на основе пористого кремния. Обнаружен линейный рост интенсивности второй гармоники с увеличением пористости слоев. Такой характер зависимости может быть обусловлен пространственными флуктуациями дипольного квадратичного отклика стенок пор.

Пористый кремний (ПК) является объектом интенсивных исследований уже более двадцати лет. Изначально интерес к структурам из ПК был связан с обнаружением в них эффективной люминесценции в видимой области спектра [1]. Впоследствии были обнаружены и другие уникальные электрооптические свойства ПК. Они тем более привлекательны, что процедура изготовления структур из ПК путем электрохимического травления является относительно простой [2]. С конца 90-х годов прошлого века эта методика используется для создания одномерных фотонных кристаллов (ФК) и микрорезонаторов. Контролируемое изменение во времени плотности тока электрохимического травления позволяет формировать структуры из чередующихся слоев ПК с заданной пористостью, т.е. структуры с заданной (в том числе и периодической) пространственной модуляцией эффективного показателя преломления. В фотонных кристаллах на основе ПК наблюдалось многократное усиление эффективности генерации второй и третьей оптических гармоник вблизи края фотонной запрещенной зоны и в окрестности микрорезонаторной моды [3–6].

Вместе с тем природа нелинейно-оптического отклика ПК исследована лишь частично. Поскольку монокристаллический кремний имеет центросимметричную решетку, нелинейно-оптические эффекты четных порядков, такие, как генерация второй гармоники (ВГ), запрещены в электродипольном приближении для объема кристалла. Этим объясняется высокая чувствительность метода генерации ВГ к свойствам поверхности кремния [7, 8]. Пористый кремний представляет собой сеть нанокристаллических участков кремния, разделенных порами, заполненными воздухом или другим веществом, и харак-

теризуется большой площадью внутренних границ раздела. Поэтому закономерно возникает вопрос об относительной величине поверхностного электродипольного, объемных электроквадрупольного и магнитодипольного вкладов [9] в квадратичный оптический отклик структур на основе ПК. В частности, высказывалось предположение о том, что источником генерации ВГ в ФК являются границы раздела между слоями с различной пористостью [5].

В данной работе механизмы генерации ВГ в слоистых структурах на основе мезапористого кремния исследуются с использованием конфокальной микроскопии второй гармоники.

Слоистые микроструктуры были изготовлены методом электрохимического (э/х) травления пластин Si(001) по методике, подробно описанной в [10]. Использовались пластины высоколегированного кремния *p*-типа с удельным сопротивлением 0.002–0.005 Ом·см. При э/х травлении пластина Si(001) служила катодом в двухэлектродной электрохимической ячейке. Анодом являлась платиновая спираль. В качестве электролита использовался 15-процентный раствор плавиковой кислоты в этаноле (массовая пропорция 0.15(HF):0.42(H₂O):0.43(C₂H₅OH)).

Изображение скана исследуемой структуры в оптическом микроскопе показано на рис. 1а. Видно, что рост пор происходит в направлении, перпендикулярном поверхности кремния, что типично для э/х травления пластин Si(001). Средний диаметр пор в слоях с высокой пористостью составляет около 50 нм, в слоях с низкой пористостью – около 5 нм. Изменение пористости от слоя к слою связано исключительно с изменением среднего диаметра пор в слое, число пор остается неизменным для всех слоев. Три слоя высокой пористости, полученные при значениях плотности тока травления $j = 20, 60, 100 \text{ mA/cm}^2$ и соот-

¹⁾ e-mail: anton@shg.ru

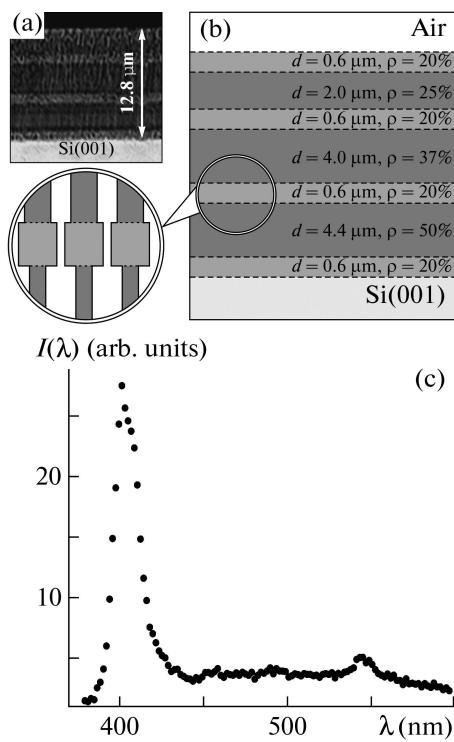


Рис. 1. (а) – Изображение скола исследуемой микроструктуры из ПК в оптическом микроскопе. (б) – Схематическое изображение структуры скола с указанием геометрических параметров слоев ПК. (с) – спектр регистрируемого сигнала

ветствующих временах травления $t = 74, 111, 140$ с, были разделены четырьмя слоями ПК низкой пористости, изготовленными при одинаковых параметрах э/х травления: $j = 5 \text{ mA/cm}^2$, $t = 300$ с. Геометрические параметры слоев – толщина d и пористость ρ (доля объема, занимаемая порами) – приведены на рис. 1б. Значения ρ были определены из дополнительных калибровочных измерений для однородных пластин ПК, полученных при тех же условиях э/х травления. Важно отметить, что поверхность скола была достаточно гладкой на масштабах в единицы микрон, что позволило проводить ее исследование методом конфокальной микроскопии ВГ [11].

На экспериментальной установке конфокальной микроскопии ВГ в качестве накачки использовалось излучение лазера на титанате сапфира с длиной волны 800 нм, длительностью импульса 100 фс, частотой следования импульсов 80 МГц и средней мощностью около 10 мВт. Зондирующее излучение фокусировалось на поверхность образца с помощью объектива Leica PL FLUOTAR L 63x/0.7 в пятно диаметром около 1 мкм при длине перетяжки в сфокусированном пучке менее 3 мкм. Спектр регистрируемого сигна-

ла представляет собой узкий пик с центром на длине волны 400 нм на фоне широкого и слабоинтенсивного сигнала люминесценции ПК (рис. 1с).

Излучение ВГ, отраженное от скола пористой структуры, собиралось тем же объективом, проходило через анализатор, спектрально выделялось с помощью соответствующих фильтров и монохроматора и детектировалось с помощью ФЭУ. На рис. 2 представлено растровое изображение распределения

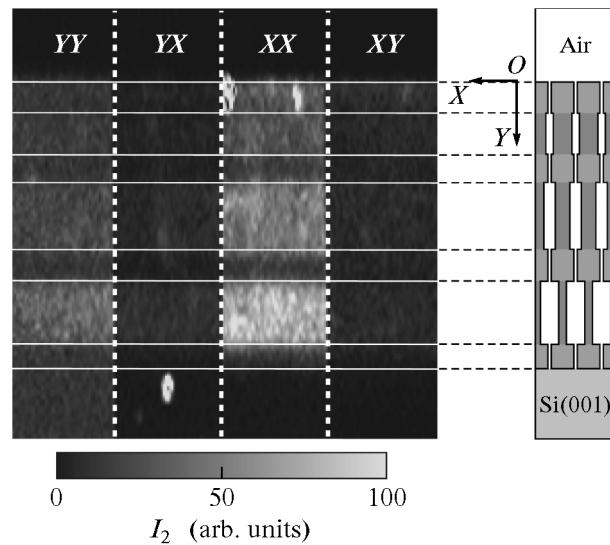


Рис. 2. Распределение интенсивности ВГ от скола слоистой микроструктуры из ПК, полученное методом конфокальной микроскопии ВГ при четырех комбинациях поляризаций излучения накачки и ВГ. На вставке справа схематически изображена структура слоев ПК с различной пористостью и указан способ выбора системы координат XOY

интенсивности ВГ в слоистой ПК-структуре. Сканирование было проведено для одного и того же участка ПК-структуры. Для измерений были выбраны четыре комбинации поляризаций излучения накачки и ВГ: XX , XY , YX и YY , где запись AB (при $A = X, Y$, $B = X, Y$) означает, что вектор напряженности электрического поля в волне накачки параллелен оси OA , а в волне на частоте ВГ – оси OB в фиксированной в плоскости скола системе координат XOY (вставка на рис. 2) с осями OX и OY , ориентированными, соответственно, перпендикулярно и параллельно направлению роста пор. Из рис. 2 следует, что при различных комбинациях поляризаций излучения накачки и ВГ наблюдаются существенно различные уровни сигнала ВГ.

На рис. 3 для четырех комбинаций поляризаций приведены зависимости интенсивности ВГ от коор-

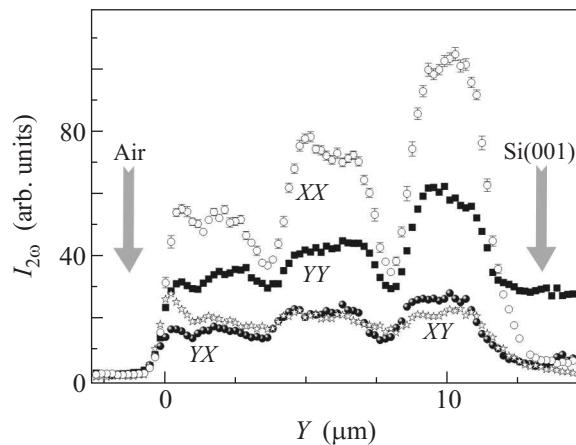


Рис. 3. Зависимость интенсивности ВГ от координаты сканирования скола вдоль направления роста пор. Началу отсчета координаты соответствует внешняя граница раздела воздух/кремний

динаты Y , измеряемой в направлении роста пор. На графиках отчетливо видна пространственная модуляция величины $I_{2\omega}$, соответствующая чередованию слоев с разной пористостью. Наибольшие значения интенсивности ВГ, а также контраста зависимости $I_{2\omega}(Y)$ наблюдаются для XX -геометрии, когда векторы напряженности электрического поля как в волне накачки, так и в волне на частоте ВГ перпендикулярны стенкам пор. Кроме того, уровни сигнала ВГ, регистрируемые в XX - и YY -геометриях, заметно превосходят соответствующие значения, измеренные для комбинаций со скрещенными поляризациями – XY и YX . Таким образом, в излучении ВГ доминирует компонента, линейно поляризованныя в направлении, совпадающем с направлением поляризации волны накачки.

На рис. 4 представлены зависимости $I_{2\omega}(\rho)$. Уровень сигнала ВГ от каждого слоя с заданной пористостью определялся путем усреднения по всему массиву данных, полученных сканированием в пределах соответствующего слоя. Для всех комбинаций поляризаций величина $I_{2\omega}$ линейно возрастает с увеличением пористости.

При интерпретации полученных экспериментальных данных следует учесть, что излучение ВГ эффективно генерируется в макроскопическом объеме, локализованном под внешней границей скола – в пределах перетяжки сфокусированного пучка накачки. Поэтому, пренебрегая краевыми эффектами, можно считать фрагмент структуры, участвующий в генерации ВГ, макроскопически центросимметричным. Естественно предположить, что в этом случае излучение ВГ порождено дипольным квадратичным откликом стенок пор. Шероховатость стенок пор про-

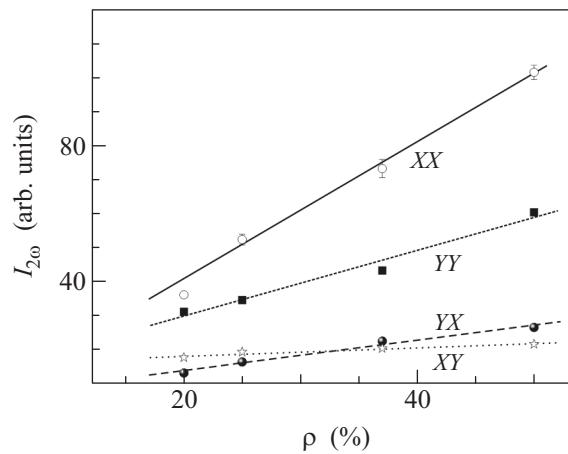


Рис. 4. Зависимость интенсивности ВГ от пористости слоев ПК. Точки – эксперимент, прямые линии – аппроксимация экспериментальных данных линейными зависимостями

является в случайных локальных отклонениях формы поперечного сечения пор от центросимметричной. Она приводит к пространственным флуктуациям дипольного квадратичного отклика [12], который для отдельной поры может быть охарактеризован удельной величиной – дипольным моментом единицы длины поры $\mathbf{D}_{2\omega}$, индуцируемым на удвоенной частоте. Регулярная составляющая у квадратичного дипольного отклика отсутствует: $\langle \mathbf{D}_{2\omega} \rangle = 0$, где угловые скобки обозначают статистическое усреднение по всевозможным реализациям формы поперечного сечения поры. Соответствующий вклад в интенсивность ВГ $I_{2\omega}$ пропорционален $\langle |\mathbf{D}_{2\omega}|^2 \rangle$. Предположим, что характерные размеры шероховатости на стенке поры много меньше ее среднего радиуса R и не зависят от последнего (т.е. не зависят от параметров э/х травления). Тогда величина “некомпенсированного” дипольного момента $\mathbf{D}_{2\omega}$, возникающего для нецентросимметричной реализации поперечного сечения поры, растет линейно с ростом R , откуда $\langle |\mathbf{D}_{2\omega}|^2 \rangle \propto R^2$. Считая, что удельные дипольные моменты любых двух пор статистически независимы, для слоя с концентрацией пор n и пористостью ρ получим:

$$I_{2\omega} \propto n \langle |\mathbf{D}_{2\omega}|^2 \rangle \propto nR^2 \propto \rho.$$

Следовательно, наблюдаемый в эксперименте линейный рост сигнала ВГ с увеличением пористости объясняется тем, что нелинейно-оптические источники имеют флуктуационную электродипольную природу и локализованы на стенках пор, причем вклады от различных пор взаимно некогерентны. Этот вывод качественно согласуется с результатами, полученны-

ми из сравнительного анализа генерации второй и третьей гармоник в фотонно-кристаллических микрорезонаторах на основе ПК с порами, заполненными сегнетоэлектриком [13].

Авторы признательны О.В. Лебедеву и Ф.Ю. Сычеву за помощь в изготовлении микроструктур пористого кремния. Работа выполнена при поддержке гранта СВР.ЕАР.СЛГ 984276, гранта РФФИ # 10-02-01089 и программы Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-4895.2010.2.

1. V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux et al., *Appl. Phys. Lett.* **61**, 943 (1992).
2. A. J. Leggett, *Rev. Mod. Phys.* **47**, 331 (1975).
3. M. Falasconi, L. C. Andreani, A. M. Malvezzi et al., *Surf. Sci.* **481**, 105 (2001).
4. O. A. Aktsipetrov, A. V. Melnikov, Yu. N. Moiseev et al., *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1191 (1995).

5. T. V. Dolgova, A. I. Maidikovski, M. G. Martemyanov et al., *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2725 (2002).
6. T. V. Dolgova, A. I. Maidikovsky, M. G. Martemyanov et al., *JETP Lett.* **75**, 15 (2002).
7. J. I. Dadap, B. Doris, Q. Deng, and M. C. Downer, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 18 (1994).
8. J. I. Dadap, N. M. Russel, Z. Xu et al., *Phys. Rev. B* **56**, 13367 (1997).
9. И. Р. Шен, *Принципы нелинейной оптики*, М.: Наука, 1989; Y.R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley-Interscience, N.Y., 2002.
10. O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1 (2000).
11. S. I. Bozhevolnyi, A. Maidikovski, B. Vohnsen, and V. Zwicker, *J. Appl. Phys.* **90**, 6357 (2001).
12. O. A. Aktsipetrov, I. M. Baranova, E. M. Dubinina et al., *Phys. Lett. A* **117**, 239 (1986).
13. T. V. Murzina, I. A. Kolmychek, A. I. Maidikovski et al., *Optics Lett.* **33**, 2581 (2008).