

Влияние диффузного светорассеяния на эффективность генерации третьей оптической гармоники и комбинационного рассеяния света в массивах кремниевых нанонитей

С. В. Заботнов^{1,*}, А. В. Колчин¹, Н. Б. Ткаченко¹, Л. А. Осминкина², Д. Е. Преснов^{3,4}, А. А. Елисеев⁵, А. И. Ефимова¹, Л. А. Головань¹, П. К. Кашкаров¹

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
физический факультет*

¹*кафедра общей физики и молекулярной электроники*

²*лаборатория физических методов биосенсорики и нанотераностики,*

³*лаборатория криоэлектроники,*

⁴*Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына,
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2*

⁵*факультет наук о материалах*

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 73

(Статья поступила 25.06.2018; Подписана в печать 26.06.2018)

Показано влияние упругого рассеяния света на эффективность генерации третьей оптической гармоники и комбинационного рассеяния света в массивах кремниевых нанонитей различной толщины. Достигнуто четырех- и двенадцатикратное увеличение сигналов соответственно для данных процессов по сравнению с откликом от монокристаллического кремния. Наблюдаемый рост обусловлен существенным увеличением времени жизни фотона в среде за счет многократного светорассеяния, носящего диффузный характер, начиная с толщин массивов кремниевых нанонитей 2 мкм. Данное предположение хорошо согласуется с данными спектродетекции и измерениями кросс-корреляционных функций в исследуемых образцах.

PACS: 42.25.Dd, 42.25.Fx, 42.65.Ky, 78.30.-j

УДК: 535.015, 535.243

Ключевые слова: кремниевые нанонити, генерация третьей оптической гармоники, комбинационное рассеяние света, спектродетекция, диффузное рассеяние света, кросс-корреляционная интерферометрия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время кремниевые нанонити (КНН) находят широкое применение в биомедицине [1, 2] и сенсорике [3–5], что обуславливает активные исследования фотолюминесцентных [1, 6], электрофизических [3] и оптических свойств [4–8] подобных структур. В частности, большой интерес вызывает возможность локализации света в массивах КНН, приводящая, например, к увеличению эффективности сигнала комбинационного рассеяния света (КРС) [7, 8] по сравнению с откликом от кристаллического кремния (КК). Однако, несмотря на имеющийся задел в данном направлении, многие аспекты данного явления остаются невыясненными. В частности, локализация света подразумевает его многократное рассеяние в среде. В результате значительно увеличивается расстояние, проходимое лучом, по сравнению со случаем отсутствия светорассеяния, за счет чего становится возможным существенное увеличение линейного и нелинейного оптического отклика. Наиболее оптимальные режимы преобразования оптических сигналов реализуются, начиная с определенного расстояния, пройденного лучом в рассеивающей среде. Данное расстояние принято называть транспортной длиной свободного пробега [9, 10], имеющей физический смысл среднего

расстояния, необходимого для того, чтобы направление распространения фотона стало полностью случайным. Сам же характер рассеяния света становится при этом диффузным. Насколько нам известно, исследование массивов КНН в данном контексте до настоящего времени не проводилось.

В настоящей работе поставлена задача выяснить для серии образцов массивов КНН различной толщины влияние светорассеяния с учетом роли диффузной компоненты на эффективность генерации третьей оптической гармоники (ГТГ) и КРС.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Серия массивов КНН была изготовлена методом металл-стимулированного химического травления [11–13] монокристаллических пластин кремния с удельным сопротивлением 12 Ом·см и кристаллографической ориентацией поверхности (100). Перед травлением производилось удаление естественного оксида с поверхности пластин путем их помещения на 1 мин в 49% раствор плавиковой кислоты. Затем производилось осаждение серебряных наночастиц на подготовленную поверхность в течение 30–60 с при помещении пластин в смесь (1:1) водных растворов 0.02 М AgNO₃ и 5 М HF. Непосредственно травление кремниевых пластин с серебряными наночастицами-катализаторами проводилось в растворе 5 М HF и 20% H₂O₂ (10:1) в течение 0.5–50 мин. После травления все образцы промывались дистиллированной водой, высушивались при

*E-mail: zobotnov@physics.msu.ru

комнатной температуре, а затем проводилась очистка сформированных массивов КНН от серебряных наночастиц путем растворения последних в 65% растворе азотной кислоты.

Изучение структурных свойств исследуемых в данной работе образцов проводилось с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss Supra 40.

В качестве источника накачки для ГТГ в исследуемых структурах использовался фемтосекундный задающий генератор лазерных импульсов на кристалле хром-форстерита производства ООО «Авеста-проект». Квазинепрерывное излучение лазера (1250 нм, 80 фс, 150 мВт, 80 МГц) фокусировалось на образцы короткофокусной (14 мм) линзой при падении под углом 45° к поверхности. Сигнал третьей гармоники (417 нм) от рассеивающей поверхности массивов КНН собирался линзой с фокусным расстоянием 15 мм и числовой апертурой 0.6, после чего проходил через светофильтры KG3 и CS15 и регистрировался фотоэлектронным умножителем Hamamatsu H7421, работающим в режиме счета фотонов. Измерение кросс-корреляционных функций осуществлялось при использовании того же самого лазера и автоматизированного интерферометра Майкельсона с колеблющимся зеркалом (0.1 Гц) в одном из плеч данного устройства, а вместо второго неподвижного зеркала ставился исследуемый образец. Принцип работы данной системы подробно описан в работах [14, 15].

Измерение спектров диффузного и полного отражения света в диапазоне длин волн 400–2000 нм осуществлялось с помощью спектрофотометра Lambda 950, оснащенного интегрирующей сферой диаметром 15 см. Спектры КРС были измерены при использовании инфракрасного фурье-спектрометра Bruker IFS 66v/S, оснащенного рамановской приставкой FRA 106/S и лазером накачки Coherent Compass 1064–500N, возбуждающим комбинационное рассеяние излучением с длиной волны 1064 нм и мощностью до 100 мВт, чтобы избежать искажений регистрируемой стоковой компоненты КРС из-за нагрева.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ изображений растровой электронной микроскопии (РЭМ) показал, что все нити в сформированных массивах КНН ориентированы по нормали к кремниевой подложке вдоль кристаллографического направления [100] (объяснение см. в [11]). Варьирование времени травления позволило изменять толщину формируемых слоев КНН в пределах 0.2–16 мкм. При этом диаметр нанонитей составил 50–100 нм. Типичное изображение массива КНН представлено на рис. 1.

Все полученные образцы визуально представляли собой матовую шероховатую поверхность и демонстрировали заметное светорассеяние. Спектры полного и диффузного отражения массивов КНН приведены

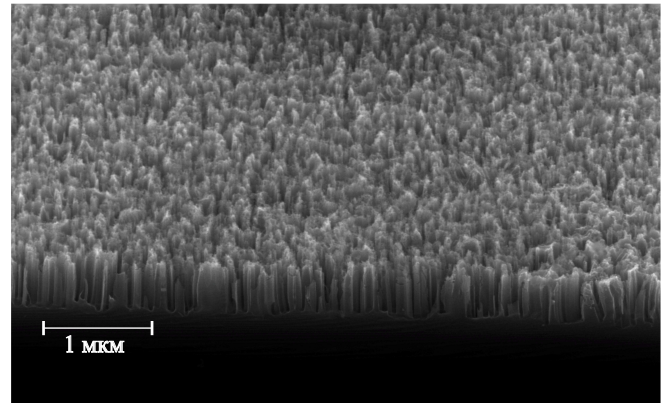


Рис. 1: РЭМ-изображение массива КНН. Время травления — 2 мин, толщина слоя — 0.5 мкм

на рис. 2.

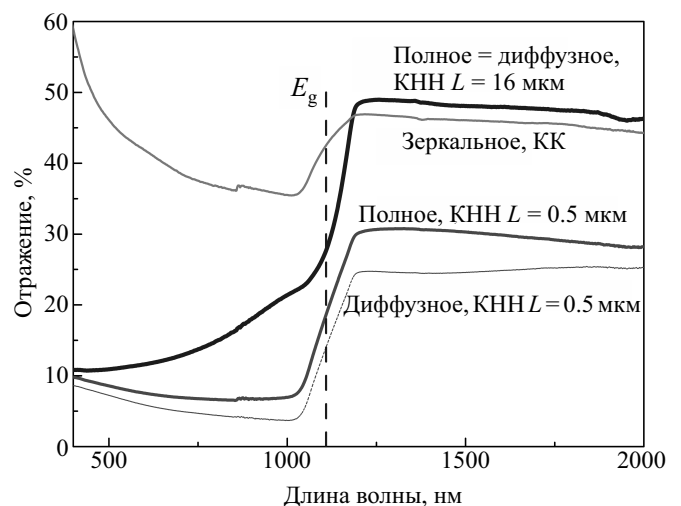


Рис. 2: Спектры полного и диффузного отражения массивов КНН различной толщины L . Для сравнения представлен спектр зеркального отражения исходной полированной пластины КК

Величина диффузного отражения в зависимости от толщины образца и длины волны изменяется в пределах от нескольких единиц до 50% процентов. При этом наблюдаются следующие тенденции. С ростом длины волны при переходе через границу запрещенной зоны E_g (~ 1100 нм) в область прозрачности существенно увеличивается величина как зеркального, так и диффузного отражения в связи с уменьшением поглощения в кремнии [16]. С увеличением толщины L массивов КНН существенно уменьшается разница между спектрами полного и диффузного отражения, являющаяся зеркальным отражением. Как видно из рис. 2, если при $L = 0.5$ мкм величина зеркального отражения составляет до 6% в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах, то при $L = 16$ мкм зеркальная компонента пренебрежимо мала. В то же время КК с полиро-

ванной поверхностью имеет только зеркальную компоненту отражения в отсутствие диффузной. Поэтому есть все основания полагать, что рассеяние света в массивах КНН будет существенно изменять эффективность оптических и нелинейно-оптических процессов по сравнению с КК.

Измерения интенсивности сигналов третьей оптической гармоники и КРС в массивах КНН выявили существенное увеличение эффективности данных процессов с ростом толщины образцов (рис. 3,а). В случае КРС анализ проводился относительно стоксовой линии 520 см^{-1} , соответствующей кристаллической фазе кремния [17], при вычете из измеряемого спектра фонового сигнала, возникающего в результате межзонной фотолюминесценции в КНН [8].

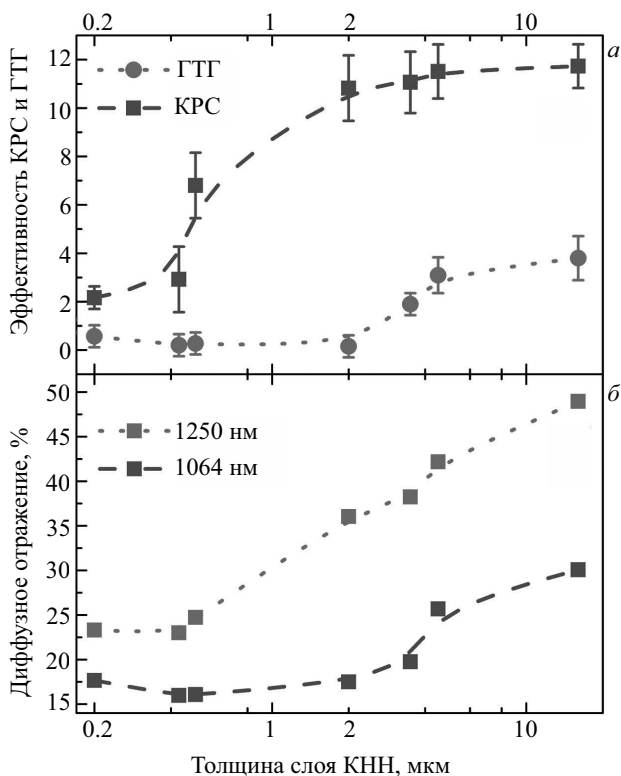


Рис. 3: Зависимости (а) эффективности ГТГ и КРС, (б) диффузного отражения от толщины слоя КНН. Эффективность рассчитывалась как отношение сигнала третьей оптической гармоники или КРС к соответствующему отклику от КК

В случае ГТГ зависимость имеет немонотонный характер: для толщин менее 2 мкм наблюдается спад сигнала по сравнению с КК, более 2 мкм — монотонный рост вплоть до величины, превышающей почти в 4 раза сигнал третьей оптической гармоники для КК. В случае КРС данная зависимость является монотонно возрастающей для всего диапазона исследованных образцов и выходит на насыщение для толщин более 5 мкм, где было зарегистрировано 12-кратное превышение сигнала в массиве КНН по сравнению с откликом от КК.

Наблюдаемое на рис. 3,а. увеличение эффективности ГТГ и КРС, по всей видимости, связано с увеличением времени жизни фотона в сильно рассеивающей среде. Данная гипотеза находится в хорошем согласии с поведением зависимостей величин диффузного отражения от толщины массивов КНН для длин волн накачки 1250 нм (ГТГ) и 1064 нм (КРС) (рис. 3,б). Зависимости демонстрируют заметный рост, начиная с 2 мкм.

Несмотря на то, что рассеяние света на длине волн 1250 нм заметно выше, чем на 1064 нм, интенсивность третьей оптической гармоники растет с увеличением толщины образцов заметно слабее по сравнению с сигналом КРС. Данный факт, однако, не противоречит предположению о влиянии упругого рассеяния света в массивах КНН на эффективность неупругого рассеяния и нелинейно-оптических процессов на примере КРС и ГТГ соответственно. Если в случае КРС стоксова компонента рассеяния при возбуждении излучением с длиной волны 1064 нм соответствует 1126 нм и находится в области прозрачности кремния [16], то сигнал третьей оптической гармоники на длине волны 417 нм существенно поглощается.

Дополнительным подтверждением увеличения времени жизни фотона в массивах КНН с ростом их толщины являются результаты измерений кросс-корреляционных функций, представленные на рис. 4. Как видно из данного рисунка, при толщинах образцов, не превышающих 2 мкм, кросс-корреляционная функция является с высокой степенью точности симметричной относительно нулевого времени задержки. Иными словами, такая функция близка по своему виду к автокорреляционной функции, которая представлена в верхней части рис. 4 как измеренная при отражении от неподвижного зеркала вместо образца.

При больших толщинах кросс-корреляционная функция становится ассиметричной и ее длительность увеличивается в несколько раз вплоть до значений ~ 1 пс, что при длительности исходного лазерного импульса 80 фс является прямым подтверждением увеличения времени жизни фотона в исследуемых образцах. Иными словами, толщина слоя КНН, равная 2 мкм, соответствует достижению режима диффузного светорассеяния для исследуемой серии образцов. Однако, следует иметь в виду, что транспортная длина свободного пробега фотона превышает данное значение ввиду того, что распространение луча в среде не является прямолинейным вследствие светорассеяния.

Следует также сказать, что в проведенных экспериментах впервые было показано увеличение сигнала третьей оптической гармоники в массивах КНН по мере роста толщины их слоя и увеличения времени жизни фотонов в них. Ранее наблюдавшиеся увеличения эффективности генерации оптических гармоник [18–20], когерентного антистоксова рассеяния света [21] и самовоздействия света [22] как в одиночных КНН, так и их массивах носили феноменологический характер.

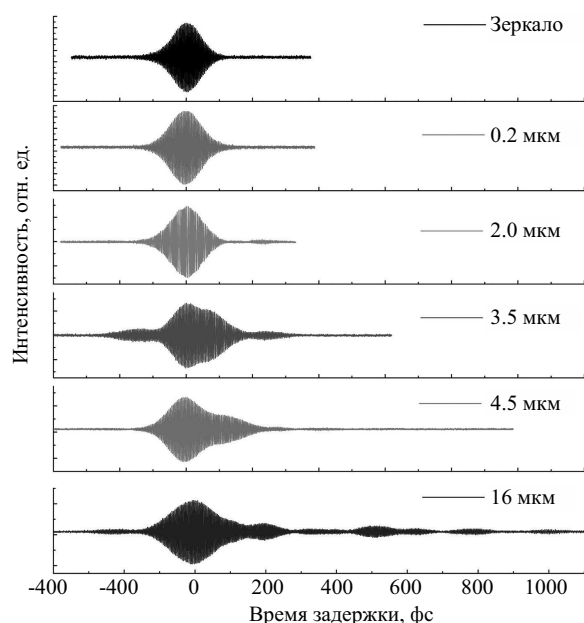


Рис. 4: Кросскорреляционные функции для излучения лазера и излучения, рассеянного массивами КНН различной толщины и отраженного от зеркала для сравнения (сверху)

Для случая КРС нами также впервые было зарегистрировано столь существенное 12-кратное увеличение сигнала в массивах КНН по сравнению с исходным КК. Ранее в работах [8, 23] наблюдался подобный рост, однако сигнал из КНН при этом не превышал более чем в 5 раз отклик от КК. И хотя в данных работах и говорилось, что рост сигнала КРС с увеличением толщины обусловлен локализацией света в массивах КНН, но таких исследований, как измерения диффузного отражения и кросс-корреляционных функций, явно подтверждающих выдвинутую гипотезу, не проводилось. На наш взгляд, зарегистрированного увеличения сигнала КРС в массивах КНН по сравнению с КК более чем на порядок удалось добиться использова-

нию для металл-стимулированного химического травления 20% раствора перекиси водорода вместо использованных в упомянутых работах 30%. Меньшая концентрация H_2O_2 , уменьшила скорость травления, что, вероятнее всего, в результате привело к увеличению удельной поверхности КНН и, соответственно, сечения рассеяния структуры в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе впервые доказано влияние упругого рассеяния в массивах КНН, носящего диффузный характер, на эффективность процессов ГТГ и КРС. Показано, что при превышении толщины исследуемых образцов значения 2 мкм наблюдается монотонное увеличение сигнала в обоих процессах вплоть до 4 раз в случае ГТГ и 12 для КРС по сравнению с откликом от исходной подложки КК. Одновременно наблюдается увеличение величины диффузного отражения с ростом толщины образцов для длин волн 1250 (до 50%) и 1064 нм (до 30%), соответствующих накачке для ГТГ и КРС. Эффективное светорассеяние приводит к существенному увеличению времени жизни фотона в среде, обуславливающему рост КРС и нелинейно-оптического отклика в проведенных экспериментах. Наблюдаемые закономерности подтверждаются данными измерений кросс-корреляционных функций в массивах КНН.

Полученные результаты могут быть использованы для проектирования структур фотоники на основе кремния, например, оптических сенсоров, где необходимы как максимально возможный отклик на внешнее воздействие, так и спектральная селекция регистрируемого сигнала.

Авторы благодарят М. М. Холодова и В. А. Георгобиани за помощь в выполнении работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-29-01185 офи_м).

- [1] Tolstik E., Osminkina L. A., Akimov D., Gongalsky M. B., Kudryavtsev A. A., Timoshenko V. Yu., Heintzmann R., Sivakov V., Popp J. *Int. J. Mol. Sci.* 2016. **17**. Art. 1536.
- [2] Zimmerman J. F., Parameswaran R., Murray G., Wang Y., Burke M., Tian B. *Sci. Adv.* 2016. **2**, N 12. Art. 1601039.
- [3] Schütt J., Ibarlucea B., Illing R., Zörgiebel F., Pregl S., Nozaki D., Weber W. M., Mikolajick T., Baraban L., Cuniberti G. *Nano Lett.* 2016. **16**. P. 4991.
- [4] Qin L., Zhang C., Li R., Li X. *Opt. Lett.* 2017. **42**, N 7. P. 1225.
- [5] Li M., Liu Y., Chen Y., He J.-J. *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. **680**. Art. 012004.
- [6] Gonchar K. A., Zubairova A. A., Schleusener A., Osminkina L. A., Sivakov V. *Nanoscale Res. Lett.* 2016. **11**. Art. 357.
- [7] Буньков К. В., Головань Л. А., Гончар К. А., Тимошенко В. Ю., Кашкаров П. К., Кулмас М., Сиваков В. *ФТП.* 2013. **47**, № 3. С. 329.
- [8] Osminkina L. A., Gonchar K. A., Marshov V. S., Bunkov K. V., Petrov D. V., Golovan L. A., Talkenberg F., Sivakov V. A., Timoshenko V. Yu. *Nanoscale Res. Lett.* 2012. **7**. Art. 524.
- [9] Lagendijk A. *Current Trends in Optics*, Ch. 4. London: Academic, 1994.
- [10] Lagendijk A., Rivas J. G., Imhof A., Schuurmans F. J. P., Sprink R. *Photonic Crystals and Light Localization in the 21st Century* (ed. C. M. Soukoulis). P. 447. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [11] Sivakov V. A., Bronstrup G., Pecz B., Berger A., Radnoczi G. Z., Krause M., Christiansen S. H. *J. Phys. Chem. C.* 2010. **114**. P. 3798.

- [12] Sivakov V. A., Voigt F., Berger A., Bauer G., Christiansen S. H. *Phys. Rev. B*. 2010. **82**. Art. 125446.
- [13] Huang Z., Geyer N., Werner P., De Boor J., Gusele U. *Adv. Mater.* 2011. **23**. P. 285.
- [14] Golovan L. A., Melnikov V. A., Bestem'yanov K. P., Zobotnov S. V., Gordienko V. M., Timoshenko V. Yu., Zheltikov A. M., Kashkarov P. K. *Appl. Phys. B*. 2005. **81**. P. 353.
- [15] Кашкаров П. К., Головань Л. А., Заботнов С. В., Мельников В. А., Круткова Е. Ю., Коноров С. О., Федотов А. Б., Бестемьянов К. П., Гордиенко В. М., Тимошенко В. Ю. и др. *ФТТ*. 2005. **47**, № 1. С. 153.
- [16] Philipp H. R., Taft E. A. *Phys. Rev.* 1960. **120**, N 1. P. 37.
- [17] Голубев В. Г., Давыдов В. Ю., Медведев А. В., Певцов А. Б., Феоктистов Н. А. *ФТТ*. 1997. **39**. С. 1348.
- [18] Jung Y., Tong L., Tanaudommongkon A., Cheng J.-X., Yang C. *Nano Lett.* 2009. **9**. P. 2440.
- [19] Khorasaninejad M., Swillam M. A., Pillai K., Saini S. S. *Opt. Lett.* 2012. **37**. P. 4194.
- [20] Wiecha P. R., Arbouet A., Kallel H., Periwal P., Bar-on T., Paillard V. *Phys. Rev. B*. 2015. **91**. Art. 121416.
- [21] Golovan L. A., Gonchar K. A., Timoshenko V. Yu., Petrov G. I., Yakovlev V. V. *Laser Phys. Lett.* 2012. **9**. P. 145.
- [22] Huang Z. P., Wang R. X., Jia D., Maoying L., Humphrey M. G., Zhang C. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. **4**. P. 1553.
- [23] Гончар К. А., Осминкина Л. А., Сиваков В., Лысенко В., Тимошенко В. Ю. *ФТП*. 2014. **48**, № 12. С. 1654.

Diffuse light scattering effect on third-harmonic generation and Raman scattering efficiency in silicon nanowire arrays

S. V. Zobotnov^{1,a}, A. V. Kolchin¹, N. B. Tkachenko¹, L. A. Osminkina², D. E. Presnov^{3,4}, A. A. Eliseev⁵, A. I. Efimova¹, L. A. Golovan¹, P. K. Kashkarov¹

Lomonosov Moscow State University,

¹*Faculty of Physics, Department of General Physics and Molecular Electronics*

²*Laboratory of Physical Methods of Biosensorics and Nanotheranostics*

³*Laboratory of Cryoelectronics*

⁴*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics*

⁵*Faculty of Material Science*

Moscow, 119991, Russia

E-mail: ^azobotnov@physics.msu.ru

An elastic light scattering effect on third-harmonic generation and Raman scattering in silicon nanowire arrays of different thicknesses was shown. The four- and twelvefold signal increase correspondingly for these processes in comparison with the response from monocrystalline silicon is reached. The observed growth is caused by photon lifetime increase in the medium due to multiple diffuse light scattering which take place from 2 μm thickness of the silicon nanowire arrays. This assumption well agrees with spectrophotometric data and cross-correlation function measurements in the studied samples.

PACS: 42.25.Dd, 42.25.Fx, 42.65.Ky, 78.30.-j.

Keywords: silicon nanowires, third-harmonic generation, Raman scattering, spectrophotometry, diffuse light scattering, cross-correlation interferometry.

Received 25 June 2018.

Сведения об авторах

1. Заботнов Станислав Васильевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-46-57, e-mail: zobotnov@physics.msu.ru.
2. Колчин Александр Валерьевич — студент; тел.: (495) 939-46-57, e-mail: avkolchin@physics.msu.ru.
3. Ткаченко Никита Борисович — студент; тел.: (495) 939-46-57, e-mail: gevev34@mail.ru.
4. Осминкина Любовь Андреева — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: smile1111@mail.ru.
5. Преснов Денис Евгеньевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-39-87, e-mail: denis-presnov@yandex.ru.
6. Елисеев Андрей Анатольевич — канд. хим. наук, доцент; тел.: (495) 939-59-31, e-mail: eliseev@inorg.chem.msu.ru.
7. Ефимова Александра Ивановна — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-15-66, e-mail: elimova@vega.phys.msu.ru.
8. Головань Леонид Анатольевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-46-57, e-mail: golovan@physics.msu.ru.
9. Кашкаров Павел Константинович — доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой; тел.: (495) 939-21-93, e-mail: kashkarov@physics.msu.ru.