

## НАНОТЕХНОЛОГИИ В ОПТИКЕ И ЭЛЕКТРОНИКЕ

УДК 535.14

ТЕРАГЕРЦОВЫЙ ОТКЛИК ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ С  
НАНЕСЁННЫМИ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА© А. С. Синько<sup>1,2</sup>, К. А. Молдосанов<sup>3</sup>, П. М. Солянкин<sup>1</sup>,  
И. А. Ожередов<sup>1,2</sup>, А. П. Шкуринов<sup>1,2</sup><sup>1</sup>ИПЛИТ РАН — филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,  
140700, г. Шатура Московской области, ул. Святоозерская, 1<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
119992, Москва, Ленинские горы, 1<sup>3</sup>Кыргызско-Российский Славянский университет,  
720000, Кыргызская Республика, г. Бишкек, ул. Киевская, 44  
E-mail: Sinko-260395@mail.ru

Экспериментально зарегистрированы спектры генерации терагерцового излучения на поверхности кристаллов кремния с разным типом проводимости при возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами при различных температурах. Наблюдаемые особенности в спектрах терагерцовой генерации на поверхности кремния соответствуют энергетической структуре определяющих тип проводимости образца примесных центров. Проведено сравнение с результатами, полученными в случае нанесения на поверхность полупроводника наночастиц золота. Спектральные особенности, регистрируемые при нанесении наночастиц, обсуждаются с привлечением механизма терагерцового переизлучения при двухфононном поглощении.

*Ключевые слова:* терагерцовое излучение, нелинейный отклик поверхности, наночастицы золота, двухфононное поглощение.

DOI: 10.15372/AUT20190508

**Введение.** Развитие лабораторных приложений, связанных с решением задач терагерцовой (ТГц) спектроскопии, требует создания эффективных и компактных источников ТГц-излучения. В основе таких источников чаще всего используются полупроводниковые материалы, к которым предъявляются требования высокой подвижности и малого времени жизни неравновесных носителей заряда. Изучение эффектов генерации ТГц-излучения на поверхности полупроводника при возбуждении лазерными импульсами ведётся с начала 1990-х годов [1]. Принято считать, что процесс генерации ТГц-излучения в этом случае описывается импульсным фототоком и оптическим выпрямлением лазерного излучения [2]. Возникновение фототока может быть обусловлено дрейфом носителей в приповерхностном электрическом поле [3] и диффузией зарядов вглубь полупроводника из-за градиента концентрации фотовозбуждённых носителей (эффект Дембера) [4]. Создание нестационарной поляризации в объёме или на поверхности полупроводникового материала возможно за счёт нелинейной оптической восприимчивости второго и третьего порядка, проявляющейся в присутствии приповерхностного электрического поля [5].

Из-за малой разности значений подвижности носителей заряда и непрямой зонной структуры кремний долгое время считался неэффективным материалом для генерации ТГц-излучения. Работы по взаимодействию электромагнитного излучения с объёмом или поверхностью кремния разного типа проводимости были ограничены в основном видимым или инфракрасным (ИК) диапазоном частот и не затрагивали дальний ИК- и

ТГц-диапазоны спектра [6, 7]. Тем не менее в ряде публикаций сообщалось о результатах использования кремния в качестве источника ТГц-излучения. Так, например, в [8, 9] были описаны эксперименты по регистрации вынужденного излучения ТГц-диапазона, возникающего при переходах между донорными уровнями в кремнии, легированном атомами фосфора (Si:P). При возбуждении излучением CO<sub>2</sub>-лазера при низкой температуре удалось получить узкополосное излучение на длине волны 59 мкм. В [10] также исследовалась генерация ТГц-излучения в кремнии, легированном атомами бора, при температуре 4,4 К была получена генерация излучения в узкой полосе на частоте 8,1 ТГц.

Интерес к генерации ТГц-излучения на примесных уровнях полупроводников не ограничивается вышеприведёнными работами. Исследовались как кремний с различными примесными атомами, так и другие полупроводниковые материалы [11]. Основное внимание при этом уделялось генерации излучения в объёме полупроводника, но не затрагивались эффекты, проявляющиеся при взаимодействии излучения с его поверхностью.

В предлагаемой работе представлены результаты исследования ТГц-излучения, возникающего в результате взаимодействия импульсов фемтосекундной длительности с поверхностью кремния разного типа проводимости, на которую были нанесены золотые частицы размером порядка нескольких нанометров. Полученные спектральные зависимости будут впервые рассмотрены в сравнении с фоновым спектром золотых наночастиц в рамках теоретической модели механизма ТГц-переизлучения в результате двухфононного поглощения.

**Экспериментальные образцы.** Экспериментальные исследования проводились на образцах: кремния, легированного атомами фосфора (*n*-тип), и бора (*p*-тип). Кремний, обладающий электронной проводимостью, был выбран в виде пластины монокристаллического кремния марки КЭФ-7,5 с ориентацией (111) и удельным сопротивлением 7,5 Ом·см (БПКЖ.90.01.000 ТУ), что соответствует концентрации примесных атомов  $5,94 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Кремний с дырочной проводимостью марки КДБ-10000 с ориентацией (111) и удельным сопротивлением 10 кОм·см (БПКЖ.90.01.000 ТУ) соответствует концентрации примесных атомов  $1,32 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ .

Для нанесения наночастиц на поверхность кремниевых пластин применялся метод электронно-лучевого испарения в сверхвысоком вакууме. В качестве материала был выбран порошок золота (99,95 %) фирмы Alfa Aesar, США (номера по реестру CAS 7440-57-5, EINECS 231-165-9).

В результате на поверхности полупроводниковых пластин кремния, обладающего разными типами проводимости, были нанесены наночастицы золота со средним диаметром 5 нм и средним расстоянием между частицами 15 нм. Пример изображения поверхности кремния с нанесёнными наночастицами, полученного на сканирующем электронном микроскопе, представлен на рис. 1.

**Экспериментальная установка.** В качестве источника излучения в экспериментальной установке использовался титан-сапфировый лазер Tsunami (Newport Inc., США), генерирующий импульсное излучение со следующими параметрами: центральная длина волны 797 нм, частота следования импульсов 78 МГц, длительность импульса 100 фс, средняя мощность генерации 1,5 Вт (рис. 2). Для поворота плоскости поляризации излучения применялась комбинация полуволновой пластинки и призмы Глана — Тейлора. Линза с фокусным расстоянием 10 см использовалась для фокусировки лазерного излучения на поверхность образца. Схема регистрации ТГц-излучения состояла из коллимирующего параболического зеркала, плоского металлического зеркала, интерферометра Майкельсона с программно-управляемым подвижным плечом и кремниевого болометра (Infrared Laboratories, США), включенного в схему синхронного детектирования. Для охлаждения образцов до температуры 30 К применялся оптический вакуумный криостат на основе криорефрижератора замкнутого цикла. Охлаждение производилось в условиях вакуума

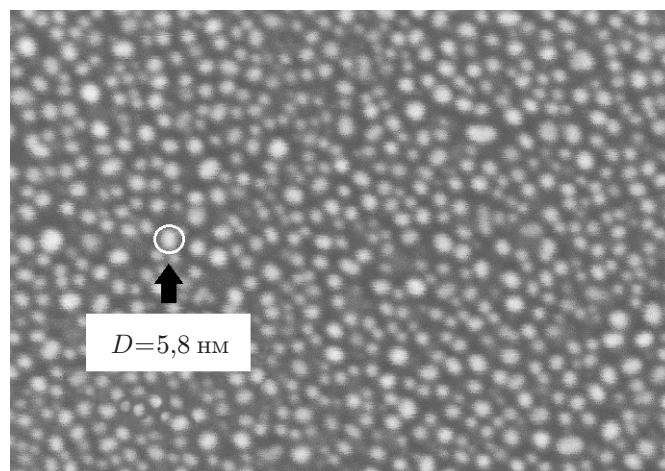


Рис. 1. Изображение частиц золота на поверхности Si(111) *n*-типа, полученное на сканирующем электронном микроскопе

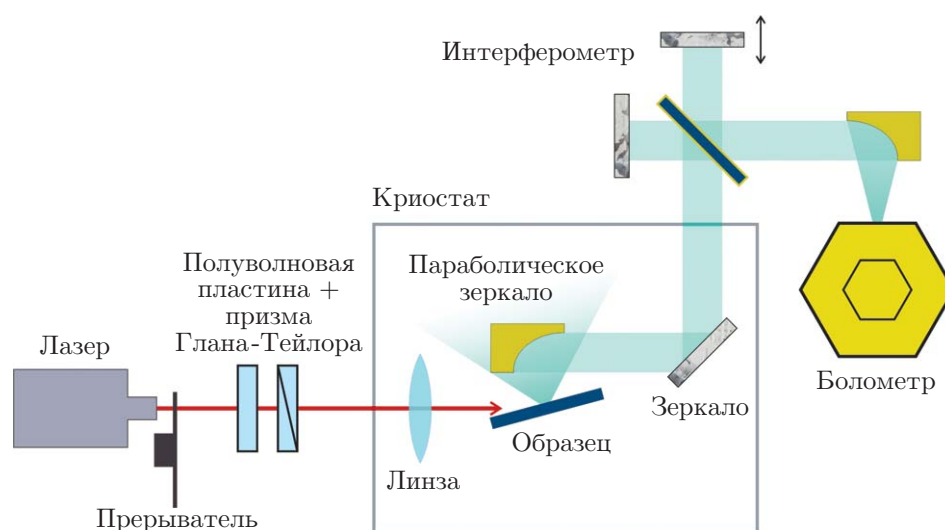


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для регистрации спектра излучения

10 мПа. В выбранной геометрии угол падения лазерного излучения на поверхность образца составлял  $75^\circ$ . Регистрация генерируемого ТГц-излучения осуществлялась в направлении нормали к поверхности в телесном угле  $38^\circ$ , определяемом числовой апертурой коллимирующего параболического зеркала.

Зависимость мощности ТГц-излучения, генерируемого с поверхности кремния, обладающего дырочной проводимостью, от мощности возбуждающего лазерного излучения представлена на рис. 3. Она носит монотонный характер и с хорошей точностью аппроксимируется квадратичной функцией. Это позволяет сделать вывод о нелинейной зависимости регистрируемого ТГц-сигнала от интенсивности возбуждающего импульсного излучения. Кроме того, в функции аппроксимации присутствует линейное слагаемое, которое далее будет объяснено через линейные механизмы генерации ТГц-излучения.

**Исследование спектров ТГц-излучения.** В предварительной серии экспериментов были исследованы спектры излучения, генерируемого на поверхности кремниевых пластин разного типа проводимости, а также на поверхности пластины с нанесёнными наночасти-

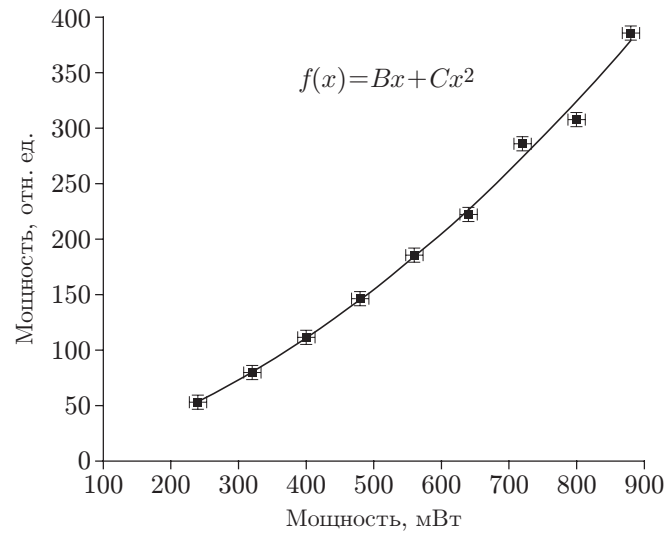


Рис. 3. Зависимость интегрального сигнала с поверхности кремния  $p$ -типа от мощности возбуждающего импульсного излучения

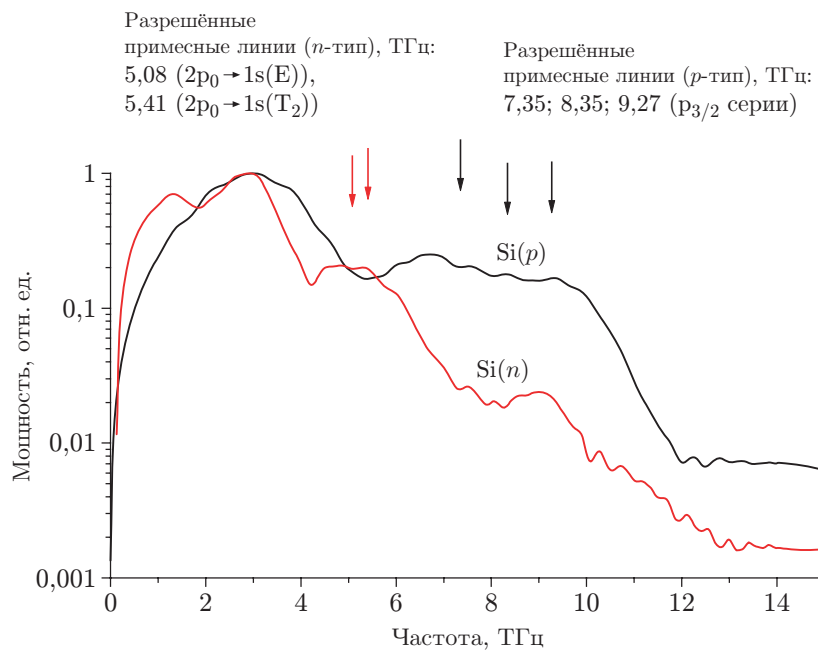


Рис. 4. Спектры излучения с поверхности кремния  $n$ - и  $p$ -типа проводимости при криогенных температурах ( $T = 30$  К)

цами золота. Эксперимент проводился при различных температурах в диапазоне от 300 до 30 К. Результаты, полученные при минимальной температуре (30 К) для образцов кремния разного типа проводимости, изображены на рис. 4. Для удобства сравнения спектры нормированы на максимальное значение. При охлаждении до криогенных температур в энергетической структуре снимается вырождение с примесных уровней, а также уменьшается влияние теплового фона, благодаря чему проявляются линии, соответствующие возможным переходам между примесными уровнями. В области высоких частот для кремния, легированного фосфором, при криогенной температуре выделяются следующие линии разрешённых переходов между примесными уровнями:  $2p_0 \rightarrow 1s(E)$  на частоте 5,08 ТГц и  $2p_0 \rightarrow 1s(T_2)$  на частоте 5,41 ТГц [11]. Для кремния, легированного бором, прослеживаются переходы серии  $p_{3/2}$  на частотах 7,35; 8,35; 9,27 ТГц [10, 12].

Наблюдаемые спектральные отличия в области низких частот (см. рис. 4) могут быть объяснены нелинейно-оптическими процессами второго порядка (оптическое выпрямление), происходящими на поверхности кремния при взаимодействии с фемтосекундным лазерным импульсом. Из-за различия в энергетических структурах, концентрациях свободных носителей заряда и нелинейно-оптических свойствах низкочастотные особенности в спектрах ТГц-излучения будут отличаться для образцов кремния с разным типом проводимости.

Для определения влияния наночастиц золота на спектральные особенности ТГц-отклика поверхности кремния был проведён сравнительный анализ спектра ТГц-сигнала с данными для образца без наночастиц. Результаты, полученные в случае поверхности кремния с дырочной проводимостью при криогенной температуре, представлены на рис. 5.

Заметно сильное изменение спектров генерируемого на поверхности ТГц-излучения. Для объяснения воспользуемся результатами исследований собственной фоновой плотности состояний наночастиц золота с помощью метода усиленного поверхностного резонанса комбинационного рассеяния [13]. Размеры наночастиц золота (5–25 нм), рассмотренных в [13], соответствуют размерам наночастиц золота, используемым в представленной работе. Показано, что в наночастицах золота наблюдается расплывание максимума распределения продольных акустических фононов на частоте 4,2 ТГц: если в объёмных образцах

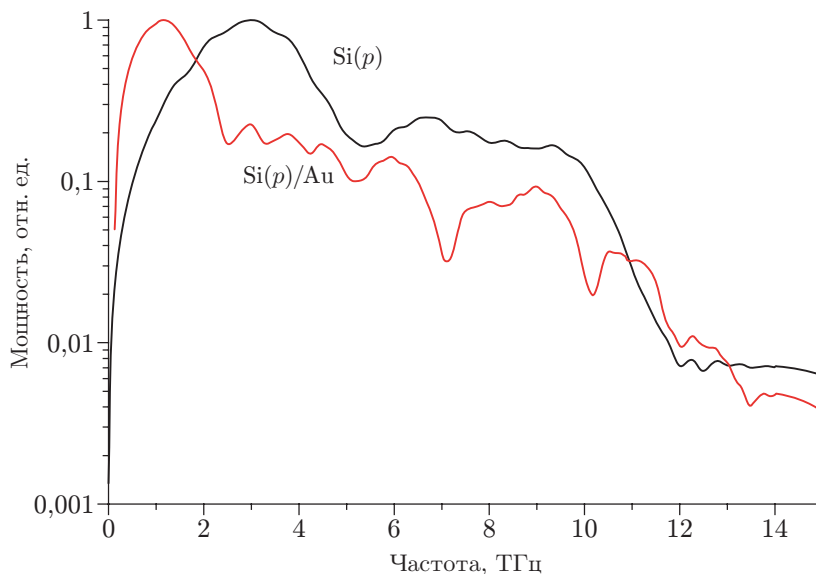


Рис. 5. Спектры излучения с поверхности кремния  $p$ -типа в случае чистой поверхности и в случае нанесения наночастиц

золота этот пик острый, то в наночастицах он расплывается. Наблюдаемые в представленной работе особенности низкочастотной области спектра терагерцового излучения, генерируемого с поверхности кремния, хорошо коррелируют с полученным в [13] спектром фононной плотности для продольных акустических фононов. В [14] было высказано предположение, что изменение спектра терагерцового излучения может быть объяснено двухфононным процессом генерации ТГц-фотонов: фермиевский электрон поглощает фонон на частоте 4,2 ТГц, далее релаксирует, промежуточно возбуждая более мягкий фонон (по предварительным оценкам на частоте 0,53 ТГц), при этом у электрона остаётся энергия, равная разности энергий двух фононов. Впоследствии из-за запрета на релаксацию с передачей энергии  $\Delta E$  фонону, связанному с формой и размерами наночастицы, электрон окончательно релаксирует и эмитирует энергию в виде ТГц-фотона. Частота ТГц-фотонов с энергией  $\Delta E$  будет меньше 4,2 ТГц. Именно это и наблюдается на рис. 5 — регистрируемый максимум в спектре излучения на частоте  $\sim 1,3$  ТГц при  $T = 30$  К. Кроме того, параллельно может происходить другой двухфононный процесс генерации ТГц-излучения, в результате которого осуществляется одновременное поглощение электроном двух продольных акустических фононов с последующей релаксацией в виде излучения фотонов на частоте  $\sim 8,7$  ТГц. Хотя данный процесс является менее вероятным, чем вышеописанный, в спектре излучения на частоте  $\sim 9$  ТГц наблюдается максимум, соответствующий этому механизму излучения.

**Заключение.** При криогенной температуре в ТГц-спектрах излучения, генерируемого на поверхности кремния, наблюдаются особенности, характерные для кремния определённого типа проводимости, а также частичное совпадение этих особенностей с положением спектральных линий, соответствующих энергетической структуре примесных уровней и соответствующих легирующей примеси. Специфичность низкочастотной области ТГц-спектра может быть связана с проявлением нелинейно-оптической восприимчивости второго порядка.

Нанесение на поверхность кремния золотых наночастиц со средним диаметром 5 нм существенным образом влияет на наблюдаемый эффект. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными для фононного спектра золотых наночастиц и с теоретической моделью механизма ТГц-переизлучения в результате двухфононного поглощения. Представленные результаты могут быть использованы при разработке компактных источников широкополосного ТГц-излучения.

**Финансирование.** Работа выполнена при частичной поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-29-09593 и № 16-29-11800).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X.-C., Hu B. B., Darrow J. T., Auston D. H. Generation of femtosecond electromagnetic pulses from semiconductor surfaces // *Appl. Phys. Lett.* 1990. **56**, N 11. P. 1011–1013.
2. Krotkus A. Semiconductors for terahertz photonics applications // *Journ. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. **43**, N 27. 273001.
3. Reimann K., Smith R. P., Weiner A. M. et al. Direct field-resolved detection of terahertz transients with amplitudes of megavolts per centimeter // *Opt. Lett.* 2003. **28**, Is. 6. P. 471–473.
4. Klatt G., Hilser F., Qiao W. et al. Terahertz emission from lateral photo-Dember currents // *Opt. Express.* 2010. **18**, Is. 5. P. 4939–4947.

5. **Chuang Sh. L., Schmitt-Rink S., Greene B. I. et al.** Optical rectification at semiconductor surfaces // Phys. Rev. Lett. 1992. **68**, N 1. P. 102–105.
6. **Iyer S. S., Xie Y.-H.** Light emission from silicon // Science. 1993. **260**, Is. 5104. P. 40–46.
7. **Marquier F., Joulain K., Mulet J. P. et al.** Engineering infrared emission properties of silicon in the near field and the far field // Opt. Commun. 2004. **237**, N 4–6. P. 379–388.
8. **Pavlov S. G., Zhukavin R. K., Orlova E. E. et al.** Stimulated emission from donor transitions in silicon // Phys. Rev. Lett. 2000. **84**, N 22. P. 5220–5223.
9. **Hübers H.-W., Pavlov S. G., Greiner-Bär M. et al.** Terahertz emission spectra of optically pumped silicon lasers // Physica status solidi B. 2002. **233**, Is. 2. P. 191–196.
10. **Adam T. N., Troeger R. T., Ray S. K. et al.** Terahertz electroluminescence from boron-doped silicon devices // Appl. Phys. Lett. 2003. **83**, N 9. P. 1713–1715.
11. **Hübers H.-W., Pavlov S. G., Shastin V. N.** Terahertz lasers based on germanium and silicon // Semicond. Sci. Technol. 2005. **20**, N 7. P. S211-S221.
12. **Onton A., Fisher P., Ramdas A. K.** Spectroscopic investigation of group-III acceptor states in silicon // Phys. Rev. 1967. **163**, N 3. P. 686–703.
13. **Carles R., Benzo P., Pecassou B., Bonafos C.** Vibrational density of states and thermodynamics at the nanoscale: the 3D-2D transition in gold nanostructures // Sci. Rep. 2016. **6**. 39164.
14. **Postnikov A. V., Moldosanov K. A.** Suggested design of gold-nanoobjects-based terahertz radiation source for biomedical research // Nanotechnology. 2018. **29**, N 28. 285704.

*Поступила в редакцию 24.06.2019*

*После доработки 29.07.2019*

*Принята к публикации 07.08.2019*

---