

©1994 г.

## УСИЛЕННОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ПОРИСТОМ КРЕМНИИ

А.В. Андрианов, Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, Д.И. Ковалев, О.М. Сресели,  
И.Д. Ярошецкий, Б.Я. Авербух

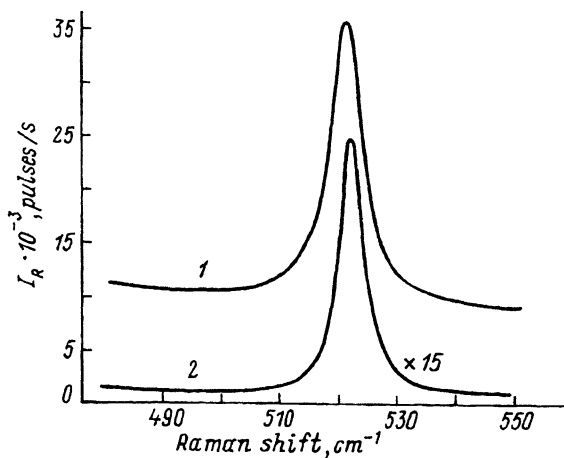
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 11 июля 1994 г. Принята к печати 12 июля 1994 г.)

Исследовано комбинационное рассеяние света в пористом кремнии *por-Si*, полученном электрохимическим травлением *Si* *n*-типа проводимости. Показано, что спектр имеет вид узкой линии (ширина  $\sim 6 \text{ см}^{-1}$ ), мало смещенной относительно линии комбинационного рассеяния кристаллического кремния *c-Si* (смещение  $\sim 0.5-1.0 \text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область), а ее интенсивность примерно в 20 раз превосходит сигнал от *c-Si*. Наблюдаемое усиление может быть объяснено превалирующим вкладом сигнала от нижнего макрокристаллического подслоя *por-Si* *n*-типа проводимости, усиленного благодаря возрастанию напряженности электромагнитного поля вблизи шероховатой границы раздела сред с сильно отличающимися диэлектрическими проницаемостями.

Пористый кремний (*por-Si*), эффективно люминесцирующий в видимой области спектра [1], в последнее время стал объектом интенсивных исследований [2]. Эмиссия видимого света из *por-Si* в большинстве работ связывается с эффектами размерного квантования в нитях и микрокристаллах с характерными размерами порядка  $30 \text{ \AA}$  (см, например, [3]), а в некоторых — с наличием на развитой поверхности *por-Si* химических соединений кремния с водородом и кислородом, также люминесцирующих в видимом диапазоне спектра [4].

Комбинационное рассеяние света (КРС) является методом, позволяющим судить о микроструктуре материала и характерных размерах кристаллитов, благодаря чему используется для изучения *por-Si* [4-8]. По сравнению с монокристаллическим кремнием (*c-Si*) линия КРС первого порядка в *por-Si*, как правило, смещена в сторону меньших энергий, имеет существенно бóльшую полуширину и обладает выраженной асимметрией. Эти свойства могут быть объяснены моделью пространственного ограничения фононов в *por-Si* [7,8]. Интенсивность линии КРС в большей части работ была такого же порядка, как и на *c-Si*.

Однако большинство опубликованных исследований КРС относятся к *por-Si*, изготовленному на подложках кремния *p*-типа проводимости



**Рис. 1.** Спектры КРС от *por*-(*n*)Si (1) и *c*-Si (2).  $T = 300$  К, длина волны возбуждения  $\lambda_{\text{ex}} = 4880$  Å, мощность возбуждающего света на образце  $\sim 30$  мВт.

(для краткости в дальнейшем будем обозначать *por*-Si на подложках *p*- и *n*-типа проводимости как *por*-(*p*)Si и *por*-(*n*)Si соответственно). В то же время *por*-(*n*)Si, несмотря на идентичность спектров его фотолюминесценции (ФЛ) со спектрами *por*-(*p*)Si, отличается по ряду свойств от *por*-(*p*)Si. Кроме того, именно на *por*-(*n*)Si получена эффективная электролюминесценция (0.1–0.3%) в видимой области спектра [9,10], что усиливает интерес к этому материалу.

Данная работа продолжает работы по исследованию КРС на *por*-Si и посвящена исследованию КРС на *por*-(*n*)Si.

Слой *por*-Si изготавливались путем электрохимического травления кремниевых подложек *n*-типа проводимости ориентации (100). Травление проводилось в электролите  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$  в соотношении 1:2:1 в условиях подсветки белым светом интенсивностью  $0.1$  Вт/см<sup>2</sup>. После травления образцы промывались в дистиллированной воде в течение 5 мин [11]. КРС измерялось при 300 К в геометрии обратного рассеяния. Для записи спектров использовался двойной монохроматор ДФС-24 и система счета фотонов на базе охлаждаемого ФЭУ-79. Возбуждение осуществлялось линией аргонового лазера  $\lambda_{\text{ex}} = 4880$  Å. Интенсивность возбуждающего света на образце не превышала  $10^3$  Вт/см<sup>2</sup>. Спектральная ширина щели составляла  $2$  см<sup>-1</sup>. Анализ соотношений интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент КРС показывает, что в условиях эксперимента перегрев образцов *por*-Si лазерным лучом отсутствовал.

Измерялось как поляризованное, так и неполяризованное КРС. Сигнал КРС  $I_R$  сильно деполаризован, как и отмечалось ранее [6,8]. Степень деполаризации составляет 0.6–0.7. В силу этого далее рассматривается только неполяризованное рассеяние.

Спектр КРС одного из образцов *por*-(*n*)Si изображен на рис. 1 (кривая 1). Максимум кривой почти совпадает с положением максимума спектра КРС *c*-Si (рис. 1, кривая 2), смещение в низкочастотную область не превышает  $0.5$  см<sup>-1</sup>, полуширина составляет  $6$  см<sup>-1</sup>, линия не имеет заметной асимметрии. Наиболее существенной особенностью является аномально высокая интегральная интенсивность сигнала КРС в *por*-(*n*)Si, превышающая аналогичную величину для *c*-Si в

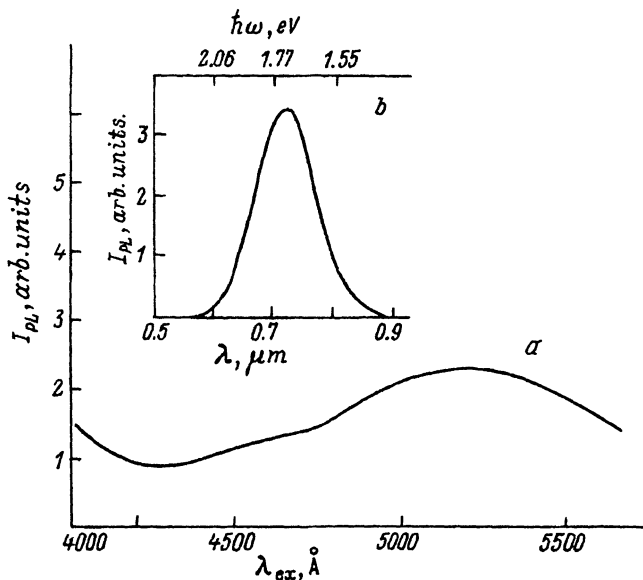


Рис. 2. *a* — спектр возбуждения ФЛ для *por-(n)Si*;  $T = 300$  К, длина волны регистрации ФЛ  $\lambda = 7200$  Å. *b* — спектр ФЛ *por-(n)Si*;  $T = 300$  К, длина волны возбуждения ФЛ  $\lambda_{ex} = 4880$  Å.

15–20 раз. Сигнал такой величины не наблюдался нами на образцах *por-(p)Si*, полученных по технологии, описанной в [6,8]. Усиление интенсивности КРС не отражено и в известной нам литературе, за исключением работы [5], где отмечалось увеличение КРС *por-Si* по сравнению с КРС от кристаллического кремния.

Полученные нами спектры КРС отличаются по форме и положению линии КРС от обычно наблюдаемых в *por-Si* и характеризуются значительным увеличением сигнала. Последний факт, казалось бы, может быть обусловлен наличием резонансных эффектов при рассеянии света в пористом кремнии. Резонансное КРС должно быть связано с резонансом в спектре поглощения. Такой резонанс может также проявиться в спектре возбуждения ФЛ *por-Si*. Для проверки этого предположения мы исследовали спектр возбуждения ФЛ. Типичный спектр возбуждения ФЛ ( $I_{PL}$ ) в диапазоне 4000–5500 Å приведен на рис. 2, *a*. Можно видеть, что существует чрезвычайно широкая полоса в спектре возбуждения ФЛ с максимумом 5200 Å. Отметим, что спектр возбуждения ФЛ, аналогичный приведенному на рис. 2, *a*, наблюдался нами и в образцах *por-Si*, полученных на подложках *p*-типа проводимости, в которых КРС, исследованное, например, в [6], не превосходит по величине сигнала КРС кристаллического кремния. По-видимому, усиление КРС не связано с резонансным возбуждением в области 4880 Å.

Наблюдаемая форма линии КРС (рис. 1, кривая 1) также не может быть в полной мере объяснена моделью пространственного ограничения оптических фононов, рассмотренной в [7,8]. Если связать смещение линии и ее уширение с проявлением пространственного ограничения фононов в микрокристаллитах *por-Si*, как это сделано в [8], то наблюдаемая форма линии КРС должна отвечать рассеянию на микрокри-

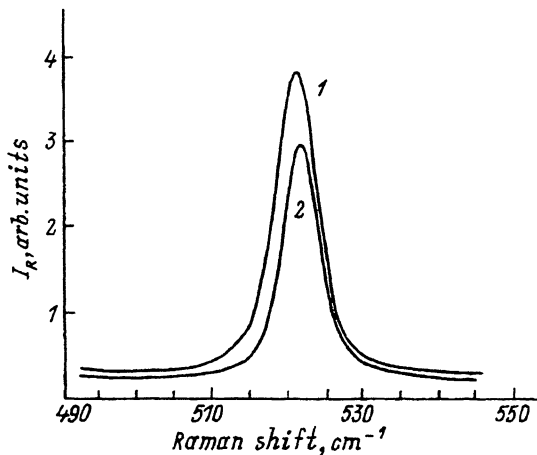


Рис. 3. Спектры КРС от *por-(n)Si*.  $T = 300$  К, длина волны возбуждения  $\lambda_{ex} = 4880$  Å. 1 — исходный образец *por-(n)Si*, 2 — образец после удаления нанопористого слоя.

сталлитах размером  $> 100$  Å. В то же время спектр ФЛ исследованных образцов (рис. 2, *b*) характеризуется максимумом при 1.7 эВ и полушириной 0.3 эВ, что типично для *por-Si* с размерами кристаллитов порядка нескольких нанометров.

Известно, что существенным отличием *por-(n)Si* от *por-(p)Si* является его сложная слоистая структура. В работе [12] показано, что под нанокристаллическим слоем *por-Si*, обуславливающим эффективную видимую ФЛ, на границе с подложкой лежит макропористый слой толщиной 20–30 мкм с размерами пор и кристаллитов от 100 Å до 1 мкм. Такой слой не обладает видимой ФЛ и, как правило, не наблюдается в *por-(p)Si*. В [12] описаны также спектры микро-КРС, полученные при сканировании возбуждающего пучка света по сколу *por-(n)Si*; макропористый слой характеризуется узкой симметричной линией, практически совпадающей по форме с сигналом КРС *c-Si*, а нанокристаллический слой, определяющий видимую фотолюминесценцию, имеет асимметричную линию КРС с полушириной 10–40  $\text{cm}^{-1}$ , сдвинутую на 2–10  $\text{cm}^{-1}$  относительно спектра *c-Si*.

Полученные нами результаты можно объяснить, предполагая, что наблюдаемые спектры КРС определяются в значительной степени именно нижним макропористым подслоем в *por-(n)Si*, при этом сигнал от него настолько интенсивен, что на его фоне не видно сигнала от верхнего нанопористого слоя. Были проделаны прямые эксперименты по измерению КРС на образцах со снятым (сравненным в селективном травителе  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HF}$ ) верхним люминесцирующим слоем *por-(n)Si* (рис. 3). Видно, что интенсивность сигнала КРС изменилась не более чем на 30% при незначительном смещении линии КРС в высокочастотную область. При этом она осталась существенно усиленной по сравнению с сигналом КРС от обычного кристаллического кремния. ФЛ на травленых образцах не обнаружена.

Необходимо отметить также, что нам не удалось получить усиление сигнала КРС при зондировании скола образца, что, по-видимому, связано с сильной анизотропией макропористого кремния.

Таким образом, основной вклад в сигнал КРС от  $por-(n)Si$  дает нижний макрокристаллический, нелюминесцирующий в видимой области спектра, подслой кремния.

Увеличение сигнала КРС связано, по нашему мнению, с усилением электромагнитного поля вблизи поверхности. Причем даже при небольшой величине усиления поля оно может быть существенным в КРС, так как сигнал КРС пропорционален 4-й степени амплитуды напряженности поверхностного электромагнитного поля [13].

Причин такого усиления может быть несколько. Прежде всего возможен обычный электростатический эффект — локальное возрастание напряженности электромагнитного поля на сильно искривленных участках поверхности. Это усиление аналогично концентрации электромагнитного поля на остриях [14].

Другой причиной может быть возрастание локального электромагнитного поля вблизи шероховатой поверхности, связанное с возбуждением дифрагированных волн, в некоторой мере аналогичных поверхностным электромагнитным волнам. Как показано в [15], при больших диэлектрических проницаемостях твердого тела и глубоких шероховатостях такое усиление значительно и может приводить, например, к полному подавлению зеркального отражения света и аномально высокому поглощению света. Значительное приповерхностное усиление электромагнитного поля, вызванное возбуждением дифрагированных волн на регулярно профилированной поверхности границы раздела полупроводник-электролит, было подтверждено также усилением фототока на таком контакте [16].

Таким образом, в  $por-(n)Si$  наблюдается усиление интегральной интенсивности сигнала КРС в 20 раз по сравнению с кристаллическим кремнием. Спектр имеет вид узкой линии (ширина  $\sim 6 \text{ см}^{-1}$ ), мало смещенной относительно линии КРС  $c-Si$  (смещение  $\sim 0.5-1.0 \text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область). Наблюдаемое усиление может быть объяснено превалирующим вкладом сигнала КРС от нижнего макрокристаллического подслоя  $por-(n)Si$ , усиленного благодаря возрастанию напряженности электромагнитного поля вблизи шероховатой границы раздела сред с сильно отличающимися диэлектрическими проницаемостями.

Авторы признательны В.А. Кособукину за полезное обсуждение результатов работы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 93-02-3669). В.А. Андрианов благодарен Американскому физическому обществу и Фонду Сороса за финансовую поддержку.

#### Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] Abstracts of MRS Spring Meeting 1993, Symp. E (1993).
- [3] S.S. Iyer, Y.-H. Xie. Science, **260**, 40 (1993).
- [4] H.D. Fuchs, M. Stutzmann, M.S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitschwerdt, P. Deak, M. Cardona. Phys. Rev. B, **48**, 8172, (1993).
- [5] R. Tsu, H. Shen, M. Dutta. Appl. Phys. Lett., **60**, 112 (1992).
- [6] А.В. Андрианов, Д.И. Ковалев, В.Б. Шуман, И.Д. Ярошецкий. ФТП, **27**, 136 (1993).

- [7] J. Campbell, P. Fauchet. *Sol. St. Commun.*, **58**, 739 (1986).
- [8] И.И. Решина, Е.Г. Гук. *ФТП*, **27**, 728 (1993).
- [9] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий. *ФТП*, **27**, 1815 (1993).
- [10] L.T. Sanham, W.Y. Leong, M.I.J. Beale, T.I. Cox, L. Taylor. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2563 (1992).
- [11] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий. *ФТП*, **27**, 1371 (1993).
- [12] F. Kozlowski, W. Lang. *J. Appl. Phys.*, **72**, 5401 (1992).
- [13] Р. Ченг, Т. Фуртак. *Гигантское комбинационное рассеяние света* (М., Мир, 1984).
- [14] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред* (М., Наука, 1992) т. 8, п. 8.
- [15] С.А. Ахманов, В.Н. Семиногов, В.И. Соколов. *ЖЭТФ*, **93**, 1654 (1987).
- [16] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, В.И. Емельянов, В.Н. Семиногов, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий. *Письма в ЖТФ*, **13**, 693 (1987).

E-mail: common@optics.pti.spb.su

Редактор Л.В. Шаронова

---