

06.3;07

©1994

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДАМИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ

*Л.А.Головань, А.В.Зотеев,
П.К.Кашкарров, В.Ю.Тимошенко*

Обнаружение способности пористого кремния (ПК) люминесцировать в видимой области спектра ^[1,2] стимулировало интенсивные исследования структурных свойств данного материала. Однако результаты, полученные различными группами, весьма противоречивы. Так, ряд исследователей считает, что ПК состоит из микрокристаллов с характерными размерами порядка нескольких нанометров. В то же время в некоторых работах отмечается присутствие в материалах аморфной фазы, причем для хорошо люминесцирующих образцов ее вклад считается определяющим. Остается также дискуссионным вопрос о наличии деформаций в пористом слое. Так, в работе ^[3] эффект смещения спектра фотолюминесценции в видимую область целиком приписывается значительным (~ 650 Мпа) напряжениям в ПК.

В нашей работе предпринята попытка получить данные о структуре ПК одновременным использованием методов комбинационного рассеяния света (КРС) и генерации второй гармоники.

Образцы ПК получались посредством электрохимической обработки в HF монокристаллических пластин *p*- и *n*-S, $\rho = (0.1 - 10)$ Ом·см с ориентацией поверхности (111) и (100) при плотности тока ~ 30 мА/см² в течение 10 мин. Полученные слои ПК при $T = 300$ К характеризовались широкой (~ 100 нм) полосой фотолюминесценции с максимумом около 730 нм.

Для экспериментов по генерации второй гармоники использовался Nd:YAG лазер ($\lambda = 1.064$ мкм) с пассивной синхронизацией мод, генерирующий импульсы с длительностью ~ 40 пс и энергией ~ 100 мкДж. Энергия одного пуга пикосекундных импульсов составляла около 1 мДж, продолжительность пуга — 40 нс. Диаметр лазерного пучка был ~ 1.5 мм. Регистрация второй гармоники велась “на отражение”. Одновременно измерялся коэффициент отражения от поверхности образцов на основной и удвоенной частотах.

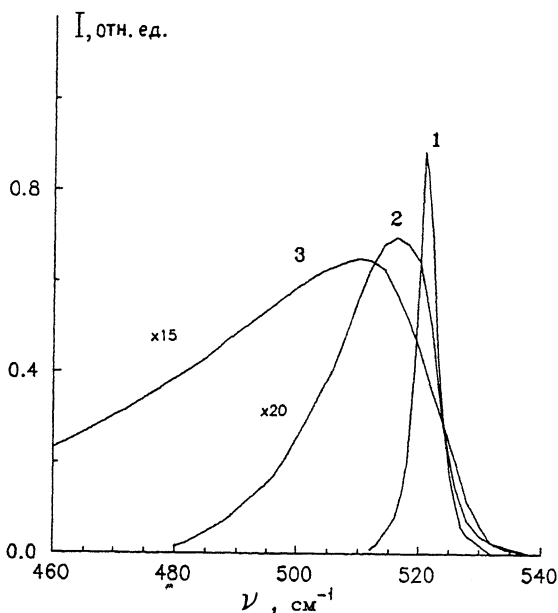


Рис. 1. Спектры КРС для монокристалла Si (1) и ПК, полученного на подложке $0.1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ n -типа (2) и $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ p -типа (3).

Исследования КРС проводились на спектрометре ДФС-52. Для возбуждения использовалось излучение аргонового лазера с $\lambda = 488 \text{ нм}$ и интенсивностью $\sim 1 \text{ Вт/см}^2$.

Из рис. 1 видно, что для ПК стоксова компонента смещена на $5\text{--}10 \text{ см}^{-1}$ в сторону меньших частот по сравнению со случаем монокристаллов кремния ($c\text{-Si}$), ширина линии увеличена до $20\text{--}45 \text{ см}^{-1}$. Подобный вид спектров КРС наблюдается для всех исследованных образцов и свидетельствует о микрокристаллической структуре ПК. Сравнение величины рамановского сдвига частоты и ширины линии спектра КРС с расчетами, выполненными для нанокластеров кремния различной формы [4], позволяет предположить, что непротравленные участки пористого слоя имеют форму, близкую к сферической, с размерами $\sim 2\text{--}4 \text{ нм}$.

На рис. 2 приведена зависимость интенсивности второй гармоники $I_{2\omega}$ от координаты на поверхности образца ($n\text{-Si}$, $\rho = 0.1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, ориентация (111)) при перемещении лазерного луча через границу непротравленная подложка-ПК. Как следует из рис. 2, интенсивность сигнала второй гармоники резко падает (в ~ 10 раз) при переходе в пористый слой. Отметим, что при таком переходе коэффициент отражения на частоте второй гармоники также уменьшался (в ~ 7 раз).

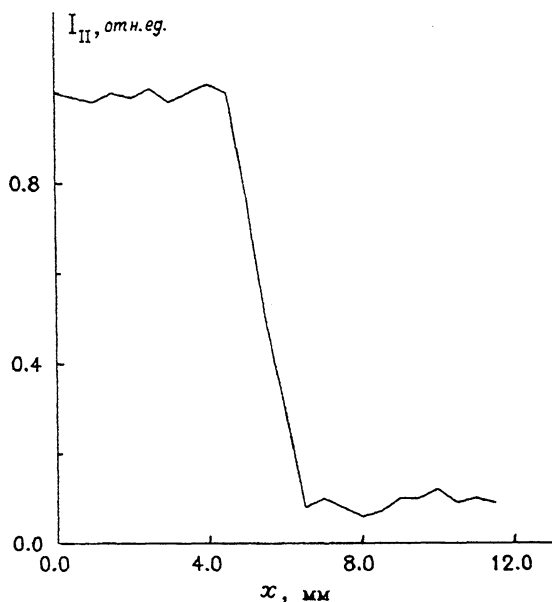


Рис. 2. Зависимость интенсивности сигнала второй гармоники при сканировании через границу *c*-Si-ПК.

Данный эффект наблюдался для всех образцов ПК, вне зависимости от ориентации подложки, ее электрофизических параметров и условий анодирования.

Интенсивность сигнала второй гармоники от *c*-Si периодическим образом зависела от угла между плоскостью падения и плоскостью поляризации лазерного луча, что, как известно, отражает симметрию тензора нелинейной оптической восприимчивости $\chi^{(2)}$. В исследованных образцах ПК указанная ориентационная зависимость не обнаружена.

Известно, что для монокристаллического кремния второй гармоники запрещена для объема в дипольном приближении в силу центральной симметрии элементарной ячейки. Наличие же этого сигнала при отражении от поверхности *c*-Si обусловлено как слабой квадрупольной нелинейной восприимчивостью $\chi_Q^{(2)}$, так и поверхностной дипольной нелинейной восприимчивостью $\chi_{S,D}^{(2)}$ может значительно увеличиться из-за напряжений, деформирующих элементарные ячейки кремния в приповерхностной области. В используемой в эксперименте геометрии (малые углы падения, *p*-поляризация световых волн) интенсивность сигнала

второй гармоники дается выражением [5]

$$I_{ВГ} \sim I^2(1 + R) \cdot t^2 \cdot (\chi_{S,D}^{(2)} + \chi_Q^{(2)} / \varepsilon),$$

где I — интенсивность падающего луча основной гармоники, R и ε — коэффициент отражения и диэлектрическая проницаемость среды на частоте второй гармоники, t — коэффициент пропускания для основной гармоники. Согласно нашим и литературным данным, параметры B , t , ε составляют соответственно 0.37, 0.6, 12 для c -Si и 0.05, 0.8, ~ 4 [1] для ПК. Тогда наблюдаемое падение сигнала второй гармоники (рис. 2) соответствует уменьшению $\chi_{S,D}^{(2)}$ и $\chi_Q^{(2)}$ пористого слоя не менее чем в ~ 3 и 10 раз соответственно по сравнению с поверхностью монокристаллического кремния.

Уменьшение нелинейных восприимчивостей представляется естественным для параметра $\chi_Q^{(2)}$, так как примерно в такой же пропорции уменьшается концентрация атомов в пористом слое. Однако падение $\chi_S^{(2)}$ весьма неожиданно в связи с тем, что ПК характеризуется весьма развитой поверхностью, и можно ожидать увеличения числа атомов, дающих вклад в сигнал второй гармоники. Отсутствие роста $\chi_{S,D}^{(2)}$ свидетельствует о том, что подавляющее большинство элементарных ячеек в кластерах Si не искажены неоднородными деформациями. Следовательно, на масштабах порядка длины световой волны ПК можно рассматривать как изотропную центростремительную среду.

Авторы благодарят Н.И.Коротеева за предоставленную возможность выполнить ряд экспериментов в лаборатории нелинейной оптики МГУ, а также за обсуждение результатов. Работа финансировалась по программам “Физика лазеров” и “Университеты России”.

Список литературы

- [1] Pickering C., Beale M.I.J., Robbins D.J., Pearson P.J., Greef R. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1984. V. 17. P. 6535–6555.
- [2] Canham L.T. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 10. P. 1046–1048.
- [3] Friedersdorf L.E., Searson P.C., Prokes S.M., Glembocki O.J., Macaulay J.M. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. N 18. P. 2285–2287.
- [4] Campbell I.H., Fauchet P.M. // Sol. St. Comm. 1986. V. 58. N 10. P. 739–741.
- [5] Mizrahi V., Sipe J.E. // J. Opt. Soc. Am. B. 1988. V. 5. N 3. P. 660–667.

Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
30 декабря 1993 г.