

# Усиление интенсивности рамановского рассеяния в пористом кремнии

© М.Е. Компан, И.И. Новак, В.Б. Кулик, Н.А. Камакова\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 24 ноября 1998 г.)

Обнаружено увеличение интенсивности неупругого рассеяния света на квантовых проволоках пористого кремния. Показано, что эффект вызван уменьшением коэффициента поглощения оптической среды, образованной квазиодномерными структурами при сохранении кристаллической структуры самих проволок.

Пористый кремний представляет собой макроскопическую среду из самоформирующихся квазиодномерных образований — так называемых квантовых проволок [1]. Он обладает целым рядом необычных свойств, обусловленных малостью поперечного размера этих образований, ненамного превышающих размеры элементарной ячейки. Это приводит к тому, что в свойствах отдельных проволок в значительной степени проявляются квантовомеханические закономерности.

При рамановском рассеянии в проволоках эти закономерности приводят к неопределенности импульса возбуждаемых фононов, что обычно проявляется в уширении, асимметрии и сдвиге в сторону меньших энергий характерной полосы в спектре рассеяния. Впервые это явление было рассмотрено в [2] для случая тонких пленок, нитей и малых сферических частиц. Для пористого кремния подобные изменения в спектре типичны и неоднократно наблюдались различными авторами, например, в [3,4].

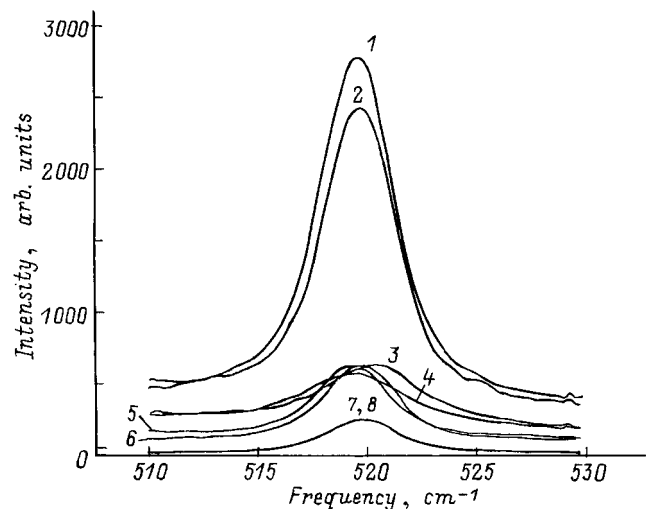
Однако пористый кремний — это макроскопический материал и его свойства идентичны свойствам нитей. В зависимости от характера строения макроматериала из отдельных проволок, материал может проявлять дополнительные свойства. В работах [5,6] авторами наблюдались новые особенности в спектральном положении линии рассеяния света пористым кремнием и в поляризации рассеяния света. В данной работе сообщается о еще одной особенности рамановского рассеяния света в пористом кремнии, проявляющейся в усилении интенсивности рассеяния в пористом кремнии по сравнению с объемным кристаллическим кремнием.

## 1. Эксперимент

Эксперименты проводились на образцах пористого кремния, приготовленных по технологии ионноиндуцированного травления из пластин кремния с ориентацией (100) [7]. В наборе образцов, использовавшихся в исследовании, были представлены различные типы исходного кремния, технологии получения и варианты обработки поверхности. Для удобства последующей ориентации образцов в эксперименте относительно направления поляризации возбуждающего света образцы

выкалывались из исходных пластин вдоль направлений  $[01\bar{1}]$  и  $[011]$ . Для сравнительных экспериментов использовались образцы кремния тех же марок с полированной поверхностью.

Спектры фононов, возбужденные гелий-неоновым лазером с длиной волны 633 nm мощностью 35 mW, исследовались от плоскости (100) по схеме обратного  $180^\circ$ -градусного рассеяния с помощью спектрофотометра Ramalog-5 с компьютерной регистрацией. Для того чтобы исключить возможное влияние поляризационных эффектов на измеряемую интенсивность спектров рассеяния, анализатор в регистрирующей части установки не использовался, т. е. установка регистрировала сумму всех поляризационных компонент. Чтобы устранить поляризующее влияние решеток, перед входной щелью спектрофотометра устанавливалась широкополосная четвертьволновая фазовая пластина. Для контроля отсутствия поляризационных эффектов спектры регистрировались при двух направлениях электрического вектора, возбуждающего волны относительно кристаллографических осей: параллельно осям  $[010]$  и  $[01\bar{1}]$ .



Спектры рамановского рассеяния света для трех образцов пористого (кривые 1–6) и монокристаллического кремния (7, 8). 1, 3, 5, 7 — зарегистрированы при направлении плоскости поляризации падающего света в направлении оси  $[010]$ ; 2, 4, 6, 8 — при направлении поляризации вдоль оси  $[01\bar{1}]$ .

На рисунке представлены спектры рассеяния для нескольких образцов пористого кремния и образца кристаллического кремния. Во всех случаях спектры представляли собой единичную полосу с максимумом вблизи частоты  $520 \text{ см}^{-1}$ . Частоты полос в спектрах кристаллического и пористого кремния мало отличаются друг от друга. Это обусловлено упорядоченным характером массива квантовых проволок в образцах, приготовленных по технологии [5]. Аналогичный эффект — отсутствие сдвига частоты для системы ориентированных квантовых проволок — наблюдался также в [8].

Однако, как видно из данных эксперимента, интенсивности рассеяния для образцов пористого кремния заметно превышают интенсивность рассеяния для образца из кристаллического кремния. На рисунке приведены два набора спектров, соответствующих ориентации вектора  $E$  (электрического поля падающей световой волны) вдоль кристаллической оси  $[010]$  в плоскости образца и случаю, когда  $E$  параллельно оси  $[01\bar{1}]$ . Из представленных спектров видно, что поляризация возбуждающего света, как и должно быть при суммарной регистрации всех поляризационных компонент, слабо влияет на интенсивность спектра рассеяния. Максимальное наблюдавшееся различие между интенсивностью полос для пористого и кристаллического кремния составляло 9 раз.

## 2. Обсуждение результатов

Рассмотрим возможную причину усиления рамановского рассеяния в пористом кремнии. Известно, что интенсивность неупругого рассеяния света непрозрачного образца определяется выражением [9]

$$I = \eta(1/K(\omega_i)) \sum_{j=x,y,z} (e_i R_j e_s)^2,$$

где  $K$  — коэффициент поглощения на частоте возбуждающего излучения  $\omega_i$ ,  $e_i$  и  $e_s$  — векторы поляризации падающего и рассеянного света,  $R_j$  — компоненты тензора поляризуемости для рассеяния света на фоне с поляризацией  $j$ ,  $\eta$  — константа. Следуя формуле, увеличение интенсивности рамановского рассеяния пористого кремния может являться результатом изменения одной из двух величин: коэффициента поглощения или элементов тензора поляризуемости.

Однако можно считать, что тензор поляризуемости не изменяется существенно при переходе от кристаллического к пористому кремнию. Это обусловлено тем, что кристаллические структуры квантовых проволок и объемного кристаллического кремния совпадают. Такой вывод можно сделать на основании рентгеновских данных (например, [10,11]) и того, что положение полосы решеточного колебания в рамановском спектре пористого кремния и  $c$ -Si совпадают. Дополнительно это подтверждается использованием известного тензора поляризуемости кристаллического кремния при интерпретации рамановских экспериментов в пористом кремнии [6].

Таким образом, возможные причины наблюдавшегося эффекта усиления рамановского рассеяния сводятся к изменению коэффициента поглощения возбуждающего света. Этот эффект известен. Уменьшение поглощения света в видимой области в пористом кремнии по сравнению с кристаллическим кремнием наблюдалось в работах [12,13]. Полученное в цитированных работах значение коэффициента поглощения света пористого кремния на длине волны  $633 \text{ nm}$  составляет величину от  $4 \cdot 10^2$  до  $2.7 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ , в то время как у чистого кристаллического кремния на той же длине волны он равен  $5.6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  [14].

Существует очевидная причина увеличения глубины захождения света в пористый кремний. Это — уменьшение плотности материала в слое пористого кремния. Этот фактор должен приводить к уменьшению коэффициента поглощения в  $1 - k$  раз ( $k$  — коэффициент пористости слоя пористого кремния) и, следовательно, к увеличению глубины захождения света в материал. Однако, поскольку плотность материала в слое поглощения также уменьшается в  $1 - k$  раз из-за наличия пор, количество материала в слое захождения света в пористый кремний не изменяется, и этот фактор также не приведет к появлению эффекта усиления рамановского рассеяния.

Объяснение эффекта усиления рамановского рассеяния может быть найдено, если принять во внимание существование эффекта квантового конфайнмента и в электронной подсистеме. На наличие этого эффекта указывалось еще в основополагающей работе по пористому кремнию [1]; численные расчеты можно найти в различных теоретических работах, например [15]. Эффект конфайнмента в электронной подсистеме приводит к увеличению ширины запрещенной зоны материала. (Этот эффект лежит в основе хорошо известной способности пористого кремния к видимой люминесценции.) За счет этого эффекта глубина захождения света в материал дополнительно может увеличиться на порядок и более. Фактически, при той же кристаллической решетке, что и у обычного кристаллического кремния, по отношению к свойствам электронной подсистемы на частоте света возбуждения, пористый кремний является совершенно другим объектом — это прозрачный кристалл со свойствами изолятора. Возбуждающий рассеяние свет будет проникать в значительно больший объем материала, что и обуславливает усиление рамановского рассеяния.

Как указывалось, наблюдавшееся нами усиление рассеяния составляло величину от 1.6 до 9 раз, что соответствует известным значениям коэффициентов поглощения для пористого кремния [12,13]. Отметим, что разброс числовых значений является в данном случае достаточно естественным, поскольку, как известно, эта величина различна для различных образцов с различным сечением квантовых проволок [15]. По этой причине невозможно говорить о строгом количественном согласии нашей интерпретации эффекта и имеющихся данных. Однако на качественном уровне можно считать доказанным, что

аномально высокая интенсивность неупругого рассеяния света может быть объяснена уменьшением коэффициента поглощения в пористом кремнии вследствие квантового конфайнмента в электронной подсистеме.

Работа выполнена при поддержке программы "Оптика. Лазерная физика".

## Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- [2] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. Solid State Commun. **58**, 739 (1986).
- [3] I. Gregora, V. Champagnon, A. Halimaoui. J. Appl. Phys. **75**, 3034 (1994).
- [4] F. Kozlovsky, W. Lang. J. Appl. Phys. **72**, 5401 (1992).
- [5] М.Е. Компан, Е.Б. Кузьминов, В.Б. Кулик, И.И. Новак, В.И. Беклемишев. Письма в ЖЭТФ **64**, 695 (1996).
- [6] М.Е. Компан, В.Б. Кулик, И.И. Новак, Я. Салонен, А.В. Субашиев. Письма в ЖЭТФ **64**, 695 (1998).
- [7] В.И. Беклемишев, В.М. Гонгарь, В.В. Левенец. Электронная промышленность **2**, 36 (1994).
- [8] D. Paradimitriou, A.G. Nassiopoulou. J. Appl. Phys. **84**, 1059 (1998).
- [9] А. Пуле, Ж.-П. Матье. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. Париж (1971). 437 с.
- [10] T. Ugami, M. Seki. J. of Electrochem. Soc. **125**, 1339 (1978).
- [11] A. Nakajima. Appl. Phys. Lett. **62**, 2631 (1993).
- [12] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, Я.Д. Ярошецкий. ФТП **27**, 1371 (1993).
- [13] М.Е. Компан, И.Ю. Шабанов. ФТТ **36**, 2381 (1994).
- [14] S.M. Sze. Physics of Semiconductor Devices. John Wiley and Sons. N.Y. (1981). 414 p.
- [15] G.D. Sanders, Yia-Chung Chang. Phys. Rev. **B45**, 9202 (1992).