

Исследование двулучепреломления в слоях пористого кремния методом инфракрасной Фурье-спектроскопии

© Л.П. Кузнецова, А.И. Ефимова, Л.А. Осминкина, Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

E-mail: kuzl@vega.phys.msu.su

(Поступила в Редакцию 28 июня 2001 г.)

Методом инфракрасной Фурье-спектроскопии исследуется двулучепреломление в слоях пористого кремния, приготовленных при различных токах травления на подложке с ориентацией поверхности (110). В полученных спектрах наблюдаются бисения для интенсивности прошедшего и отраженного излучения, возникающие вследствие сложения интенсивностей обыкновенной и необыкновенной волн, интерферирующих в пористом слое. Анализ спектров показывает, что исследуемые слои проявляют свойства отрицательного одноосного кристалла, оптическая ось которого лежит в плоскости слоя. Для слоев с пористостью 80% величина разности показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волн достигает 18%. Экспериментальные результаты хорошо согласуются с расчетами на основе модели эффективной среды, учитывающей анизотропию расположения кремниевых нанокристаллов в пористом слое.

Работа поддержана программой „Полупроводниковые наноструктуры“ Министерства промышленности, науки и технологии РФ и грантом CRDF N RP2-2275.

В течение последнего десятилетия пористый кремний (ПК) является привлекательным объектом исследования благодаря своим исключительным электронным и оптическим свойствам. В частности, ПК высокой пористости обнаруживает эффективную фотолюминесценцию в видимом диапазоне [1], которая может рассматриваться как результат квантово-размерного эффекта для фотовозбужденных носителей заряда в кремниевых нанокристаллах [2]. Поскольку размеры нанокристаллов много меньше длины волны в оптическом диапазоне, оптические свойства ПК характеризуются эффективной диэлектрической проницаемостью (ДП). Последняя существенно отличается от ДП кристаллического кремния вследствие удаления значительной части вещества [3]. Оптические свойства ПК исследовались во многих работах (см., например, [1–4]). Однако лишь недавно было установлено, что ПК обладает заметной оптической анизотропией [5–7].

Как известно, кристаллический кремний относится к кубической сингонии и является изотропной средой, однако его наноструктурирование при росте пор приводит к возникновению оптической анизотропии. Причиной этого является преимущественный рост пор вдоль кристаллографических направлений [100] [2]. Приготовленные на подложках (100) слои ПК являются оптически изотропными при нормальном падении и проявляют двулучепреломляющие свойства при падении излучения под углом к поверхности, что интерпретируется как „двулучепреломление формы“ [5]. Слои ПК, изготовленные на низкосимметричных подложках, например, на пластинах ориентации (110), обладают сильным двулучепреломлением при нормальном падении света [6,7]. В настоящее время в литературе нет законченной теоретической модели, описывающей явление двулучепреломления в слоях ПК. В работе [7] данное явление объясняется пространственным распределением кремниевых нано-

кристаллов с различными факторами заполнения в двух основных направлениях, лежащих в плоскости (110). Тензор ДП системы нанокристаллов цилиндрической формы теоретически анализируется в [8]. Однако применимость последней модели к реальным слоям ПК требует обоснования. Для развития адекватной модели, описывающей двулучепреломление ПК, очевидно, требуются новые экспериментальные данные, в частности, зависимости величины анизотропии ДП данного материала от степени его пористости. Кроме того, необходимо выяснить, является ли ПК положительным кристаллом или отрицательным.

Цель настоящей работы — детальное исследование явления двулучепреломления в слоях ПК ориентации (110), имеющих различную степень пористости. Для этого использовался метод инфракрасной (ИК) Фурье-спектроскопии, позволяющий исследовать в широком спектральном интервале отражение и пропускание слоев ПК при различных углах падения излучения.

1. Методика эксперимента

Слои ПК изготавливались методом электрохимического травления монокристаллических пластин $p^{++}\text{-Si:B}$ (удельное сопротивление $1.5\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$) с ориентацией поверхности (110) в растворе HF (48%) с этанолом в соотношении (1:1). Величина плотности тока травления варьировалась в интервале от 10 до 100 mA/cm^2 , что соответствует пористости 60–80%. Время травления изменялось от 5 до 35 min, при этом толщины слоев составляли от 10 до $50\text{ }\mu\text{m}$. Отделение пленки от подложки осуществлялось путем резкого увеличения плотности тока до 500 mA/cm^2 в течение нескольких секунд. Толщины отделенных слоев ПК контролировались на оптическом микроскопе.

Для измерения ИК спектров использовался Spectrum RXI FT-IR (Fourier Transform Infrared) спектрометр фирмы Perkin Elmer. ИК спектры пропускания и отражения измерялись в диапазоне от 500 до 6500 cm^{-1} ($1.54\text{--}20\ \mu\text{m}$) с разрешением $4\ \text{cm}^{-1}$. Спектры отражения снимались при угле падения на образец, близком к нормальному. Спектры пропускания исследовались при различных углах падения. Эксперименты проводились на воздухе при комнатной температуре.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены типичные спектры отражения и пропускания слоев ПК с ориентацией поверхности (110), полученные при использовании неполяризованного ИК излучения. В спектрах пропускания присутствуют линии, соответствующие поглощению на Si-H_x связях ($2050\text{--}2150$, ~ 910 , $610\text{--}630\ \text{cm}^{-1}$) и Si-O-Si связях ($1070\text{--}1190\ \text{cm}^{-1}$) [3]. В спектрах хорошо видны периодические осцилляции интенсивности сигнала, соответствующие интерференции в тонком слое. Амплитуда этих осцилляций промодулирована биениями, период которых совпадал для случаев пропускания и отражения. Для контрольных слоев ПК, изготовленных на подложке ориентации (100), при измерении спектров подобных биений не наблюдалось. Возникновение биений в случае слоев с ориентацией поверхности (110) можно объяснить сложением интенсивностей обыкновенной и необыкновенной волн, интерферирующих в пористом слое.

Наблюдаемые биения могут быть охарактеризованы „малым“ ($\Delta\nu_1$) и „большим“ ($\Delta\nu_2$) периодами (рис. 1). Периоды биений легко связать с показателями преломления для обыкновенной и необыкновенной волн.

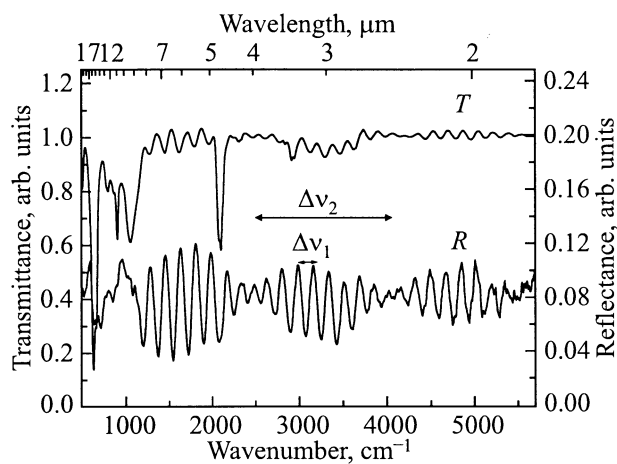


Рис. 1. ИК спектры пропускания (T) и отражения (R) слоя пористого кремния, изготовленного на подложке с ориентацией поверхности (110). Спектры получены при использовании неполяризованного излучения. Плотность тока травления $j = 50\ \text{mA/cm}^2$, толщина слоя $d = 16\ \mu\text{m}$.

Действительно, для одноосного кристалла с оптической осью, лежащей в плоскости слоя, интенсивности двух волн, обыкновенной и необыкновенной, каждая из которых интерферирует в тонкой пленке, будут складываться и в результате давать биения. Таким образом, для нормального падения имеем

$$\Delta\nu_1 = \frac{1}{d(n_o + n_e)}, \quad (1)$$

$$\Delta\nu_2 = \frac{1}{2d|n_o - n_e|}, \quad (2)$$

где d — толщина слоя, n_o и n_e — показатели преломления для обыкновенной и необыкновенной волн соответственно. Простые оценки по формулам (1), (2) дают значения $n_o = 1.76$ и $n_e = 1.58$ для слоев, сформированных при плотности тока $50\ \text{mA/cm}^2$. Для d в пределах от 10 до $60\ \mu\text{m}$ показатели преломления не зависели от толщины слоя. Образцы обладали стабильными оптическими свойствами в течение многих месяцев после изготовления.

Отметим, что, хотя измерения с неполяризованным светом и позволяют определить n_o и n_e , связать эти величины с кристаллографическими направлениями исходного кристалла кремния возможно только с применением поляризованного излучения. Поляризационные измерения проводились в спектральном интервале $4000\text{--}6000\ \text{cm}^{-1}$ ($1.66\text{--}2.5\ \mu\text{m}$). В спектрах пропускания, полученных с использованием поляризаторов, биения отсутствовали, что давало возможность определить показатели преломления для различных направлений поляризации. Таким образом, например, удалось установить, что для излучения, поляризованного вдоль оси [001], величина показателя преломления минимальна, тогда как вдоль оси $[1\bar{1}0]$ она максимальна.

Более точным методом анализа картины биений в слое ПК с целью нахождения величин n_o и n_e является использование быстрого преобразования Фурье. Для анализа использовались продифференцированные по волновому числу спектры отражения и пропускания, что позволило избавиться от постоянной составляющей и уменьшить вклад линий поглощения, обусловленных поверхностными молекулярными группами. Частоты соответствующих компонент Фурье-спектра $\omega_{o,e}$ связаны с показателями преломления простым соотношением: $\omega_{o,e} = 4\pi d n_{o,e}$. Это позволяет легко определить значения n_o и n_e .

Рис. 2 иллюстрирует результат Фурье-анализа спектров пропускания при разных углах падения. Образец вращался вокруг кристаллографической оси $[1\bar{1}0]$. На основе данных Фурье-анализа были определены величины показателей преломления, причем принималась во внимание зависимость частот компонент Фурье-спектра от угла падения излучения на образец θ : $\omega_{o,e} = 4\pi d (n_{o,e}^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}$. Хорошо видно, что соответствующая меньшей величине показателя преломления Фурье-компонента при увеличении угла падения

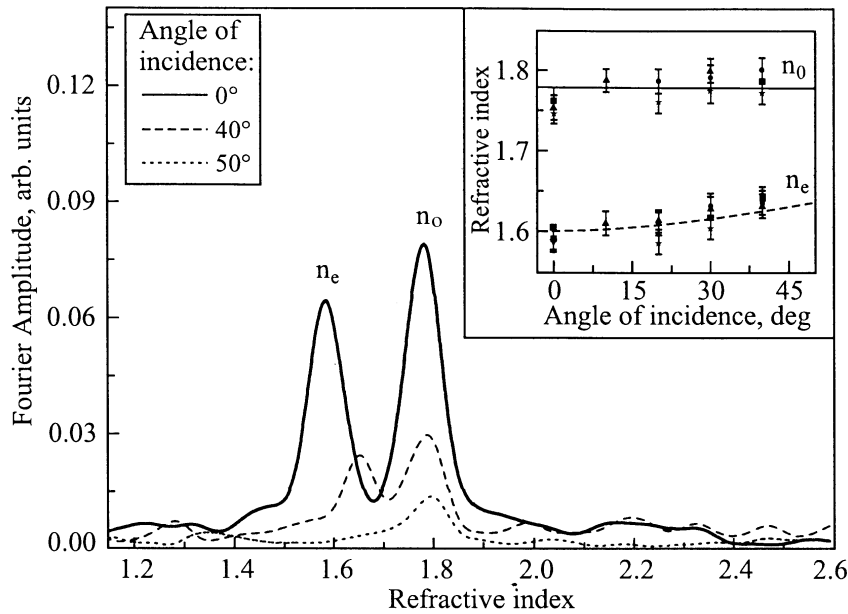


Рис. 2. Фурье-анализ ИК спектров пропускания слоя пористого кремния ($d = 48 \mu\text{m}$, $j = 50 \text{ mA/cm}^2$), полученных при вращении слоя пористого кремния вокруг направления, перпендикулярного оптической оси. На вставке: точки — экспериментальные зависимости величин показателя преломления для обыкновенной и необыкновенной волн от угла падения на образец, линии — результат теоретических расчетов величин n_o , n_e на основе модели эффективной среды.

сдвигается в сторону больших значений показателя преломления. Как известно, для необыкновенной волны фазовая скорость и, следовательно, показатель преломления n_e зависят от направления волнового вектора в кристалле. Поэтому следует сделать вывод о том, что меньшая величина показателя преломления соответствует необыкновенной волне, т.е. исследуемая двулучепреломляющая пленка проявляет свойства отрицательного кристалла, оптическая ось которого совпадает с кристаллографической осью [001]. Отметим, что при достаточно больших углах падения излучения на образец ($\theta \approx 50^\circ$) наблюдается исчезновение Фурье-компоненты, отвечающей необыкновенной волне. Этот факт легко объясняется приближением θ к углу Брюстера. Действительно, поскольку образец поворачивается вокруг оси [110], необыкновенная волна является p -поляризованной, следовательно, с ростом θ коэффициент отражения падает, что в свою очередь приводит к уменьшению амплитуды соответствующей Фурье-компоненты [9].

На вставке к рис. 2 показаны определенные в результате эксперимента величины n_o , n_e для различных углов падения. Легко заметить, что показатель преломления для обыкновенной волны в пределах погрешности не изменяет своей величины, а величина показателя преломления для необыкновенной волны растет с увеличением угла падения на образец. Отметим, что погрешность экспериментальных данных в такой процедуре определяется полушириной линии соответствующей компоненты Фурье-спектра.

Штриховая линия на вставке к рис. 2 представляет зависимость показателя преломления для необыкновенной волны от угла падения, рассчитанную по формуле [10],

$$n_e(\theta_{in}) = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \sin^2 \theta_{in} + n_o^2 \cos^2 \theta_{in}}}, \quad (3)$$

где θ_{in} — угол между волновым вектором в слое ПК и нормалью к поверхности. Наблюдается хорошее совпадение рассчитанной зависимости $n_e(\theta)$ с экспериментальными данными, что количественно подтверждает сделанный ранее вывод о том, что исследуемый слой является отрицательным одноосным кристаллом.

Очевидно, что анизотропия слоев ПК зависит от их пористости. Для того чтобы исследовать эту зависимость, использовались образцы ПК, изготовленные с разной плотностью тока травления и, следовательно, обладающие различной пористостью. На рис. 3 представлены величины показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн (рис. 3, *a*) и их разность $\Delta n = n_o - n_e$ (рис. 3, *b*) в зависимости от плотности тока j . Уменьшение показателей преломления n_o и n_e с ростом j , очевидно, связано с увеличением пористости слоя ПК. Оценки пористости исследуемых слоев по данным обзора [3] приведены на рис. 3 для некоторых значений j . Увеличение плотности тока приводит также к росту разности показателей преломления Δn , которая в спектральном диапазоне $1.5\text{--}8 \mu\text{m}$ достигает значения 0.24 при среднем показателе преломления $\langle n \rangle = (n_o + n_e)/2 = 1.3$ для $j = 100 \text{ mA/cm}^2$. Полученные

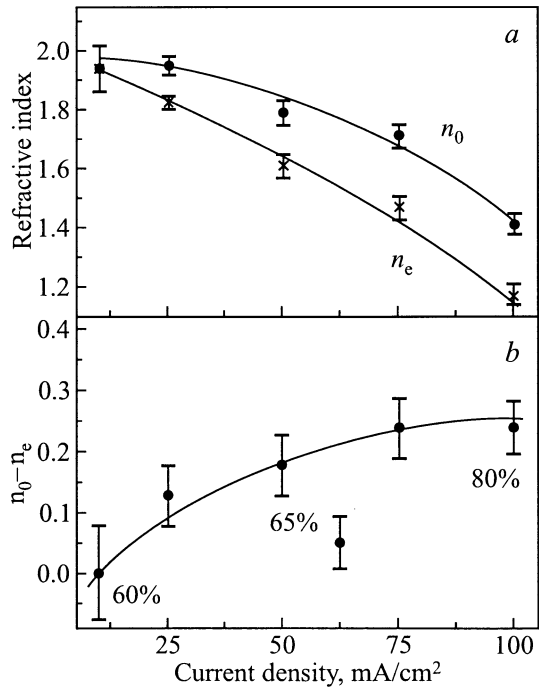


Рис. 3. *a* — зависимости показателей преломления для обыкновенного и необыкновенного лучей в слоях пористого кремния от плотности тока их формирования. *b* — зависимость разности показателей преломления $\Delta n = n_o - n_e$ в слоях пористого кремния от плотности тока их формирования. Вблизи экспериментальных точек указана в процентах величина пористости для исследуемых слоев ПК по данным обзора [3]. Линии проведены для удобства восприятия.

значения Δn свидетельствуют о том, что исследуемые слои ПК имеют огромную величину анизотропии. Для $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ относительная величина разности показателей преломления для необыкновенной и обыкновенной волн $\delta n = \Delta n / \langle n \rangle$ достигает 18%, что существенно больше, чем, например, в исландском шпате ($\delta n \sim 9\%$ в том же спектральном диапазоне [11]).

Применение процедуры Фурье-анализа для сравнительно узких участков ИК спектра позволяет определить дисперсию показателя преломления. Зависимость величины $n_o - n_e$ от длины волны для образцов, приготовленных при двух различных токах травления, приведена на рис. 4. Видно, что слои ПК обладают нормальной дисперсией. На основе модели эффективной среды было выполнено теоретическое моделирование Δn . Для этого использовалась теория Бруггемана ДП неупорядоченной гетерогенной смеси [12], которая связывает эффективную ДП такой системы ϵ_{eff} с ДП кремния (ϵ_{Si}) и ДП диэлектрика (ϵ_d), заполняющего поры; в нашем случае поры заполнены воздухом, и $\epsilon_d = 1$

$$(1 - f) \frac{\epsilon_d - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_d + 2\epsilon_{\text{eff}}} + f \frac{\epsilon_{\text{Si}} - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{Si}} + 2\epsilon_{\text{eff}}} = 0, \quad (4)$$

где f — фактор заполнения среды кремниевыми нанокристаллами ($f = 1 - p$), p — пористость. Для моде-

лирования различных показателей преломления в плоскости слоя, соответствующих колебаниям вектора напряженности электрического поля в направлении вдоль оптической оси и перпендикулярно ей, использовались различные факторы заполнения f_e и f_o соответственно. При этом накладывалось условие: $(f_o + f_e)/2 = 1 - p$. Отсюда с учетом формулы (4) и дисперсии кристаллического кремния ϵ_{Si} [13] рассчитывались значения n_e, n_o и их разность Δn . Спектральные зависимости Δn для образцов двух пористостей показаны линиями на рис. 4. Из рисунка видно, что величина Δn в диапазоне от 2 до $10 \mu\text{m}$ слабо возрастает с уменьшением длины волны, что согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что величина двулучепреломления в исследуемых слоях ПК столь велика, что значительно превышает изменение показателя преломления, обусловленное нормальной дисперсией вещества. Это кардинальным образом отличается от ситуации, известной для большинства полупроводников, что открывает новые возможности применения анизотропных пористых сред в нелинейной оптике. В частности, используя их двулучепреломляющие свойства, можно достичь фазового синхронизма для нелинейно-оптических процессов в таких средах. Действительно, как было нами недавно обнаружено [14], эффективность генерации второй гармоники значительно возрастает для анизотропных слоев ПК ориентации (110) по сравнению с ПК, сформированным по подложкам другой ориентации, например (100). Данный эффект был объяснен достижением условий фазового синхронизма для двулучепреломляющих сло-

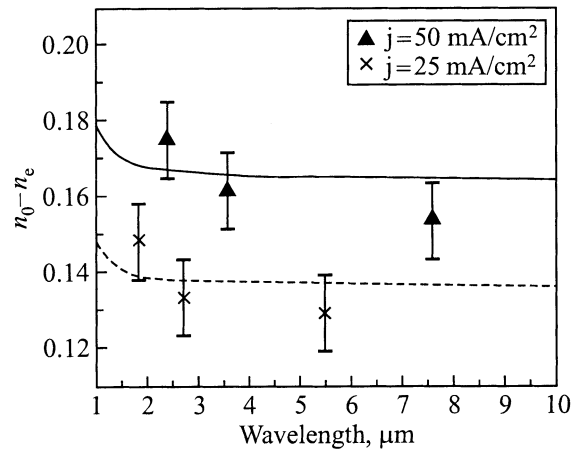


Рис. 4. Дисперсионные зависимости разности показателей преломления $\Delta n = n_o - n_e$ в слоях пористого кремния, приготовленных при различных плотностях тока j . Экспериментальные точки получены Фурье-анализом спектров пропускания неполяризованного света. Спектральный диапазон анализа $\pm 750 \text{ cm}^{-1}$ в окрестности нанесенных экспериментальных точек. Линии — результат теоретического расчета на основе модели эффективной среды, выполненного для $f_o = 0.38$, $f_e = 0.32$ (сплошная линия) и для $f_o = 0.447$, $f_e = 0.4$ (штриховая).

ев ПК. Более того, было установлено, что вторая гармоника поляризована в плоскости, образованной осью [001] и направлением распространения. Как известно [10], для отрицательных кристаллов в условиях фазового синхронизма вторая гармоника всегда поляризована в плоскости оптической оси. Это хорошо согласуется с тем, что слой ПК (110) является отрицательным одноосным кристаллом с оптической осью, ориентированной вдоль направления [001].

Результаты выполненного исследования свидетельствуют о том, что метод инфракрасной Фурье-спектроскопии весьма эффективен для анализа двулучепреломления в слоях ПК. В частности, полученные биения интенсивности отраженного и прошедшего излучения являются наглядным доказательством существования двулучепреломления в слоях ПК ориентации (110). Фурье-анализ полученных ИК спектров позволяет определять величины показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн, а также их дисперсию. Установлено, что разность показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн достигает 18% в области прозрачности ПК, что свидетельствует о сильной оптической анизотропии данного материала. Анализ спектров пропускания, полученных при разных углах падения на образец, позволяет сделать вывод о том, что исследуемый двулучепреломляющий слой ПК является отрицательным одноосным кристаллом с оптической осью, лежащей в плоскости (110) и совпадающей с направлением [001]. Экспериментальные результаты находятся в хорошем соответствии с выводами модели эффективной среды, предполагающей анизотропию распределения кремниевых нанокристаллов в пространстве.

Авторы выражают благодарность Д. Ковалеву, А.М. Желтикову и М.Г. Лисаченко за плодотворные обсуждения.

Список литературы

- [1] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greef. *J. Phys.* **C17**, 6535 (1984).
- [2] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
- [3] W. Theiß. *Surf. Sci. Rep.* **29**, 91 (1997).
- [4] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch. *Phys. Stat. Sol. (b)* **215**, 817 (1999).
- [5] М.Е. Компан, Я. Салонен, И.Ю. Шабанов. *ЖЭТФ* **117**, 2, 368 (2000).
- [6] О.Г. Сарбей, Е.К. Фролова, Р.Д. Федорович, Д.Б. Данько. *ФГТ* **42**, 7, 1205 (2000).
- [7] D. Kovalev, G. Polisski, J. Diener, H. Heckler, N. Künzner, V.Yu. Timoshenko, F. Koch. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 916 (2001).
- [8] A.V. Ghiner, G.I. Surdurovich. *Braz. J. Phys.* **24**, 344 (1994).
- [9] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики*. Наука, М. (1970).
- [10] Ф. Цернике, Дж. Миндвинтер. *Прикладная нелинейная оптика*. Мир, М. (1976).
- [11] Таблицы физических величин / Под ред. акад. И.К. Кикоина. Атомиздат, М. (1976).
- [12] D.A.G. Bruggeman. *Annalen der Physik* **24**, 636 (1935).
- [13] C.D. Salzberg. *J. Opt. Soc. Am.* **47**, 244 (1957).
- [14] L.A. Golovan, V.Yu. Timoshenko, A.B. Fedotov, L.P. Kuznetsova, D.A. Sidorov-Biryukov, P.K. Kashkarov, A.M. Zheltikov, D. Kovalev, N. Künzner, E. Gross, J. Diener, G. Polisski, F. Koch. *Appl. Phys.* **B73**, 31 (2001).