

Зависимость эффективности комбинационного рассеяния света в ансамблях кремниевых нанонитей от длины волны возбуждения

© К.В. Буньков*, Л.А. Головань*[†], К.А. Гончар*, В.Ю. Тимошенко*, П.К. Кашкаров*[‡],
М. Kulmas[§], V. Sivakov[§]

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119991 Москва, Россия

[†] НИЦ „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

[§] Institut für Photonische Technologien,
07745 Jena, Germany

(Получена 19 апреля 2012 г. Принята к печати 10 мая 2012 г.)

Исследованы особенности комбинационного рассеяния света в слоях кремниевых нанонитей диаметром от 50 до 350 нм, полученных химическим травлением в растворах плавиковой кислоты пластин кристаллического кремния (*c*-Si) с предварительно нанесенными наночастицами серебра. Использовались пластины *c*-Si с различной кристаллографической ориентацией и различным уровнем легирования, что обусловило различия в размерах и упорядоченности возникших наноструктур. Установлено, что излучение комбинационного рассеяния света образцов деполяризовано, а его эффективность существенно зависит от длины волны возбуждения. При возбуждении светом с длиной волны 1064 нм отношение интенсивности комбинационного рассеяния света образцов кремниевых нанонитей к соответствующей величине для *c*-Si составляло от 2 до 5, тогда как с уменьшением длины волны это отношение возрастало для структур с большим диаметром кремниевых нанонитей и большей упорядоченностью и падало для менее упорядоченных структур. Полученные результаты объясняются эффектом частичной локализации света в ансамблях кремниевых нанонитей.

1. Введение

Кремниевые нанонити (КНН, SiNW) диаметром в десятки и сотни нанометров привлекают большое внимание исследователей в последние несколько лет благодаря своему возможному использованию в фотовольтаике, фотонике и сенсорике [1–6]. Такие наноструктуры могут быть сформированы с помощью метода „пар–жидкость–твердое тело“ (vapor–liquid–solid, VLS) [7]. В этом методе наночастицы металла, дающего низкотемпературную эвтектику с кремнием, например золота, расплавляются, образуя капельки нанометрового размера, которые оказываются пересыщены кремнием благодаря контакту с газовой фазой среды, содержащей кремний, или благодаря молекулярно-пучковой эпитаксии. Для работы всех предложенных на основе КНН устройств весьма важное значение имеют такие свойства КНН, как их кристаллическая структура, геометрия (ориентированность КНН по отношению к подложке), свойства на границе раздела слоя КНН и подложки, оксидная оболочка нанонитей, концентрация примесей и др. Для КНН, полученных методом VLS, появляются еще дополнительные важные вопросы, касающиеся загрязнения КНН каталитическими частицами [8–10]. Дело в том, что чрезмерно сильное влияние, которое даже малейшие концентрации золота в кремнии оказывают на оптоэлектронные свойства КНН, требует контролировать долю атомов золота, диффундировавших в КНН и кремниевую подложку [11]. Существует и альтернативная технология формирования КНН с помощью

химического травления. В ее основе лежит осаждение серебра или серебряных наночастиц и окислительно-восстановительная реакция в растворе плавиковой кислоты. После формирования КНН серебро можно удалить промыванием в концентрированной азотной кислоте [12,13]. Большим преимуществом данного метода является возможность использовать как объемный кремний, так и тонкие кремниевые пленки, в том числе нанокристаллические и даже аморфные [6]. Отметим, что образующиеся КНН зачастую являются вертикальными или зигзагообразными [13].

Ансамбли КНН, изготовленные последним методом, проявляют такие замечательные свойства, как фотолюминесценция (ФЛ) в видимом [13,14] и инфракрасном (ИК) [14,15] диапазонах спектра, причем эффективность последней возрастает по сравнению с кристаллической подложкой. Также в образцах КНН наблюдается увеличение эффективности спонтанного комбинационного рассеяния света (КРС) [14,15] и когерентного антистоксова рассеяния света [16]. Указанные свойства ансамблей КНН представляются весьма перспективными для их использования в фотонике и сенсорике.

Причиной роста сигнала КРС в ансамблях КНН по сравнению с кристаллической подложкой может, по-видимому, являться увеличение локального поля в сильно рассеивающей среде. Действительно, как известно, интенсивность КРС пропорциональна четвертой степени так называемого фактора локального поля — отношения поля, действующего на атомы, к приложенному внешнему полю [17]. В отличие от щелевых кремниевых структур [18] в ансамблях КНН эффект роста локального поля

[†] E-mail: golovan@physics.msu.ru

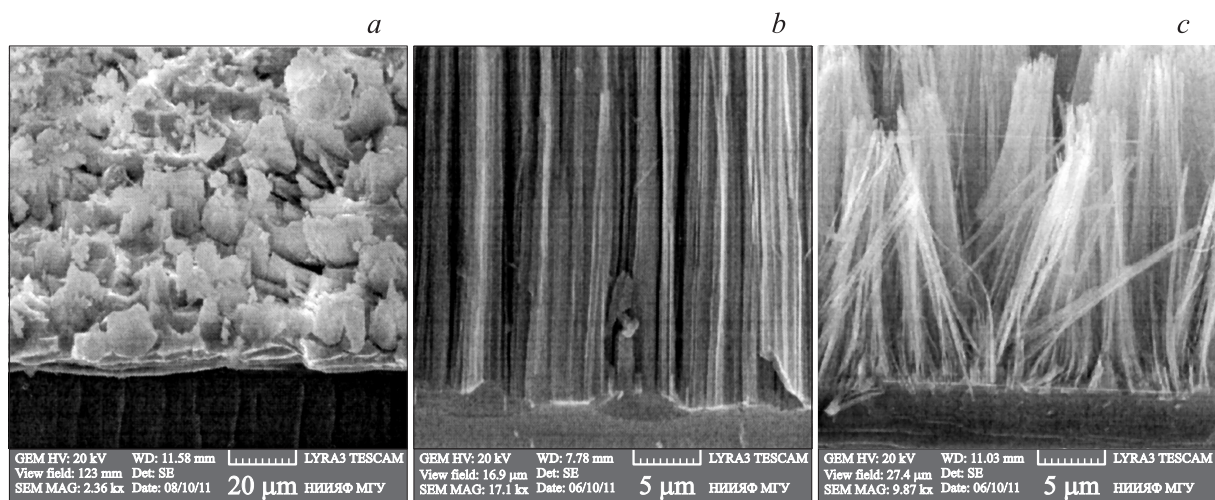


Рис. 1. СЭМ-изображения боковых срезов образцов А (а), В (b) и С (с).

обусловлен сильным рассеянием света, приводящим к его частичной локализации [14–16]. Отметим, что этой же причиной объясняется и наблюдавшийся ранее рост эффективности генерации второй гармоники в макропористом фосфиде галлия на 2 порядка величины по сравнению с кристаллическим GaP [19,20]. Как известно, эффективность локализации света определяется соотношением длины свободного пробега фотона a и длины волны λ , увеличиваясь по мере приближения величины a к λ [21]. В исследуемых ансамблях КНН представляется весьма интересным получить зависимость эффективности КРС от длины волны излучения, поскольку она может явиться дополнительным указанием на причины обсуждаемого роста сигнала КРС. В настоящей работе такие измерения проведены для трех длин волн возбуждения КРС для образцов с различными размерами и морфологией КНН.

2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

В работе исследовалось три образца с КНН, полученных методом химического травления. Исследуемые образцы были сформированы на подложках кристаллического кремния, различающихся типом легирования, удельным сопротивлением и ориентацией поверхности (см. таблицу).

Структура ансамблей КНН исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (см. рис. 1 и таблицу). Образец А обладал деформированной структурой массива нанонитей, объединенных в более крупные образования, в которых не удается различить отдельные КНН (рис. 1, а). Образец В представлял собой массив КНН диаметром 100–350 нм и высотой 20–25 мкм (рис. 1, b). Образец С имел структуру, схожую с образцом В. В нем нанонити имели

высоту 20 мкм и в диаметре составляли от 50 до 200 нм (рис. 1, с). Отличие последних двух образцов состояло в более упорядоченном расположении КНН в образце В, в котором все КНН перпендикулярны поверхности, тогда как в образце С наблюдались конусоподобные агрегаты КНН.

Измерения спектров КРС проводились с помощью микрорамановского спектрометра Horiba Jobin Yvon HR 800 с возбуждением излучениями аргонового и гелий-неонового лазера (длины волн 488 и 633 нм соответственно) и фурье-спектрометра Bruker IFS 66 V/S с приставкой комбинационного рассеяния света FRA-106 FT с возбуждением излучением Nd:YAG-лазера (длина волны 1064 нм). Данный спектрометр применялся также при регистрации сигнала ФЛ как пластин c -Si, так и образцов с КНН в ИК спектральном диапазоне. Максимальные интенсивности лазерного излучения на образце не превышали 5 (для 1064 нм), 500 (для 633 нм) и 1200 Вт/см² (для 488 нм). При указанных величинах интенсивности не происходило заметного нагрева образца, что контролировалось по соотношению стокового и антистокового сигналов КРС. На слабое влияние теплового фактора лазерного возбуждения также указывала линейная зависимость сигнала КРС от интенсивности возбуждающего излучения.

Поскольку эффективность КРС зависит от взаимного расположения кристаллографических осей исследуемого

Характерные размеры наноструктур образцов

Образец	Легированная примесь и тип проводимости	Удельное сопротивление, Ом · см	Ориентация поверхности	Толщина нанонитей, нм
А	As (n)	0.001–0.005	(111)	–
В	B (p)	0.7–1.5	(100)	50–200
С	B (p)	1–20	(111)	100–350

образца и поляризации возбуждающего и регистрируемого излучений, производились измерения ориентационных зависимостей сигнала КРС. В ходе этих измерений одновременно осуществлялся поворот поляризации возбуждающего излучения с помощью полуволновой пластины на 1064 нм и анализатора (призмы Глана–Тейлора) на один и тот же угол (возбуждающее излучение и излучение КРС поляризованы параллельно).

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены типичные спектры ФЛ и КРС для ансамбля КНН и подложки *c*-Si, полученные при возбуждении излучением с длиной волны 1064 нм. Как видно, в спектрах присутствует широкая полоса межзонной ФЛ и пик КРС на частоте 520 см^{-1} . Отметим, что сигнал КРС для ансамбля КНН в 5 раз превосходит аналогичный сигнал для *c*-Si, тогда как сигналы ФЛ различаются менее чем в 2.5 раза. Такой же результат наблюдался и для образца С, а для образца А рост сигнала КРС ансамбля КНН увеличился всего в 2 раза по сравнению с подложкой *c*-Si. Этот рост эффективности процессов КРС и ФЛ может быть объяснен увеличением локального поля в ансамблях КНН по сравнению с *c*-Si вследствие частичной локализации света. Для КРС в ансамблях КНН наблюдается больший рост по сравнению с *c*-Si, чем для ФЛ, хотя сигнал ФЛ для исследуемого образца зависит от интенсивности возбуждающего излучения квадратично, в КРС лишь линейно [14]. Это связано, по-видимому, с тем, что ансамбли КНН обладают намного большей площадью поверхности, чем подложка *c*-Si и, следовательно, большим числом поверхностных состояний, служащих центрами безызлучательной рекомбинации.

Выполненные измерения ориентационных зависимостей КРС свидетельствуют о том, что сигнал для ансамблей КНН является полностью деполяризованным в отличие от сигнала КРС в *c*-Si (рис. 3), обладающего

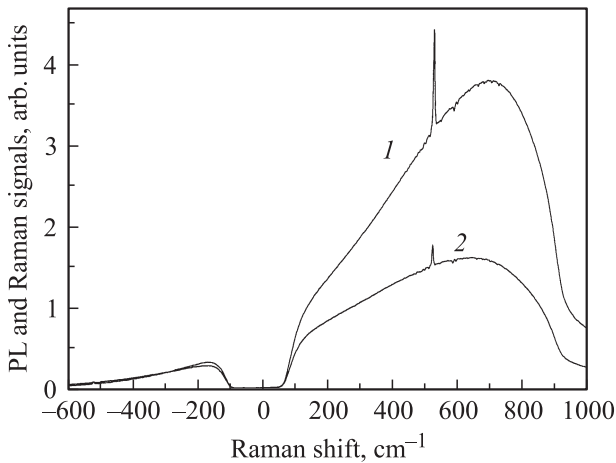


Рис. 2. Спектры ФЛ и КРС образца В (кривая 1) и его подложки (кривая 2).

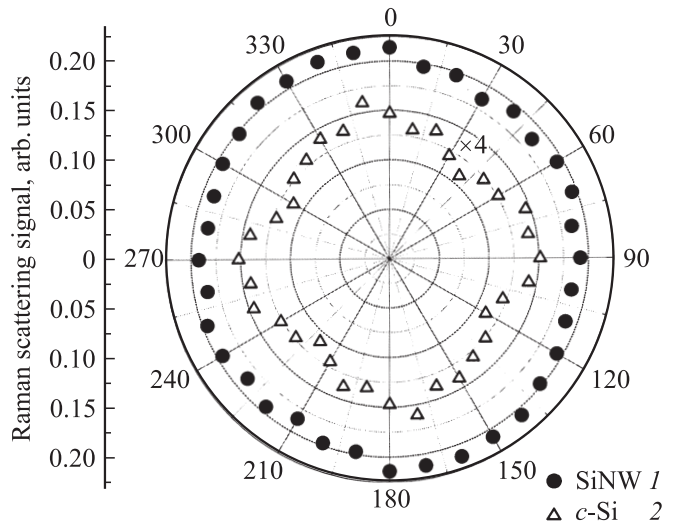


Рис. 3. Ориентационные зависимости сигнала КРС для образца С (1) и его подложки (2).

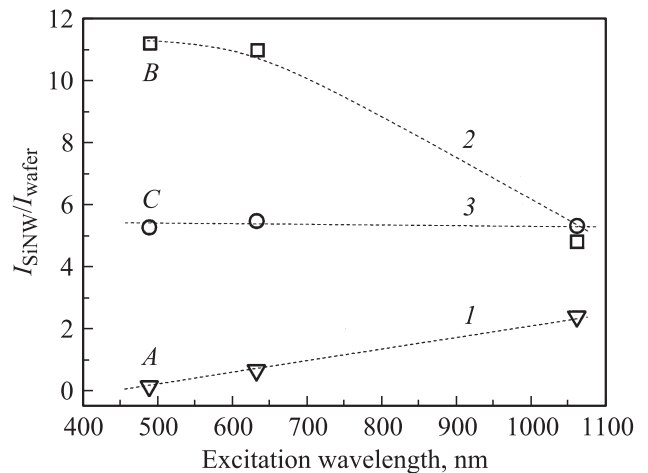


Рис. 4. Отношение сигналов КРС от образцов А (1), В (2) и С (3) и соответствующих подложек в зависимости от длины волны излучения накачки. Пунктирные линии проведены для наглядности.

четырёхкратной симметрией. Это факт, очевидно, объясняется эффективным рассеянием света на КНН.

Обратимся теперь к результатам измерения эффективности КРС в зависимости от длины волны возбуждающего излучения (рис. 4). Поскольку эффективность КРС зависит от концентрации свободных носителей заряда, различной для разных образцов, имеет смысл рассматривать не абсолютные значения сигналов КРС для ансамблей КНН I_{SiNW} и соответствующей кристаллической подложки I_{wafer} , а отношение этих величин. Данное отношение по-разному меняется с длиной волны для разных образцов. Для образца В с уменьшением длины волны возбуждающего излучения отношение $I_{\text{SiNW}}/I_{\text{wafer}}$ возрастает, для образца С оно практически не меняется, а для образца А уменьшается.

Причина такого различия, на наш взгляд, обусловлена геометрическими особенностями ансамблей КНН, что влияет на эффективность локализации света. Обсуждая полученные результаты, следует учитывать два важных фактора: рассеяние света и его поглощение. Действие этих факторов противоположно: рост эффективности рассеяния вызывает увеличение времени взаимодействия фотона в среде (увеличивая локальное поле), тогда как поглощение сокращает его. Уменьшение длины волны возбуждения, очевидно, приводит одновременно к росту рассеяния и поглощения света.

Все 3 образца демонстрируют $I_{\text{SiNW}}/I_{\text{wafer}} > 1$ для длины волны возбуждения 1064 нм, для которой поглощение незначительно. Однако для образца А, обладающего менее упорядоченными КНН меньшей высоты, влияние поглощения света оказывает более сильный эффект, чем рассеяние, что и приводит в конечном счете к отсутствию локализации света в такой структуре. Более упорядоченное расположение КНН в случае образца В приводит к более эффективной локализации света и, следовательно, к росту локальных полей и сигналу КРС. Образец С, диаметр КНН которого почти в 2 раза превышает диаметр КНН образца В, обладает менее упорядоченным расположением КНН (см. рис. 1, с) — у них есть преимущественное направление ориентации, но сами КНН не параллельны в отличие от образца В. В данном случае увеличение эффективности рассеяния с уменьшением длины волны оказывается недостаточно большим и компенсируется увеличением поглощения, приводя к малым изменениям длины свободного пробега; в результате отношение $I_{\text{SiNW}}/I_{\text{wafer}}$ слабо меняется с изменением длины волны.

4. Заключение

Таким образом, выполненное исследование эффективности КРС в ансамблях КНН, сформированных на подложках *c*-Si с различной ориентацией и уровнем легирования, показало, что эффективность КРС существенно зависит от длины волны возбуждающего излучения. Измерения ориентационных зависимостей сигнала КРС свидетельствуют о его полной деполаризации. С уменьшением длины волны эффективность КРС увеличивается для более упорядоченных КНН и уменьшается для неупорядоченных. Обнаруженный эффект, на наш взгляд, связан с различными условиями локализации света в различных ансамблях КНН, что обусловлено конкуренцией процессов рассеяния и поглощения, эффективность которых возрастает с уменьшением длины волны возбуждающего излучения.

Авторы благодарят Д.В. Петрова за измерения методом сканирующей электронной микроскопии.

Работа поддержана грантами РФФИ № 11-02-01087 и 11-02-90506 и Федеральной целевой программой „Исследования и разработки по приоритетным направлениям

развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы“ (госконтракт 11.519.11.3017).

Список литературы

- [1] Y. Cui, L.J. Lauhon, M.S. Gudixsen, J. Wang, C.M. Lieber. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2214 (2001).
- [2] F.M. Ross, J. Tersoff, M.C. Reuter. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 146 104 (2005).
- [3] A.I. Hochbaum, R. Fan, R. He, P. Yang. *Nano Lett.*, **5**, 457 (2007).
- [4] V. Schmidt, S. Senz, Gösele U. *Nano Lett.*, **5**, 931 (2005).
- [5] M.D. Kelzenberg, D.B. Turner-Evans, B.M. Kayes, M.A. Filler, M.C. Putnam, N.S. Lewis, H.A. Atwater. *Nano Lett.*, **8**, 710 (2008).
- [6] V. Sivakov, G. Andrä, A. Gawlik, A. Berger, J. Plentz, F. Falk, S.H. Christiansen. *Nano Lett.*, **9**, 1549 (2009).
- [7] R.S. Wagner, W.C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964).
- [8] C. Wiethoff, F.M. Ross, M. Copel, M. Horn-von Hoegen, F.-J. Meyer zu Heringdorf. *Nano Lett.*, **8**, 3065 (2008).
- [9] A. Bailly, O. Renault, N. Barrett, L.F. Zagonel, P. Gentile, N. Pauc, F. Dhalluin, T. Baron, A. Chabli, J.C. Cezar, N.B. Brookes. *Nano Lett.*, **8**, 3709 (2008).
- [10] M.C. Putnam, M.A. Filler, B.M. Kayes, M.D. Kelzenberg, Y. Guan, N.S. Lewis, J.M. Eiler, H.A. Atwater. *Nano Lett.*, **8**, 3109 (2008).
- [11] J.E. Allen, E.R. Hemesath, D.E. Perea, J.L. Lensch-Falk, Z.Y. Li, F. Yin, M.H. Gass, P. Wang, A.L. Bleloch, R.E. Palmer, L.J. Lauhon. *Nature Nanotechnol.*, **3**, 168 (2008).
- [12] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. de Boor, U. Gösele. *Adv. Mater.*, **23**, 285 (2011).
- [13] V.A. Sivakov, G. Bronstrup, B. Pecz, A. Berger, G.Z. Radnoczi, M. Krause, S.H. Christiansen. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 3798 (2010).
- [14] V.Yu. Timoshenko, K.A. Gonchar, L.A. Golovan, A.I. Efimova, V.A. Sivakov, A. Dellith, S.H. Christiansen. *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, **6**, 519 (2011).
- [15] К.А. Гончар, Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, В.А. Сиваков, С. Кристиансен. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **74**, 1782 (2010).
- [16] L.A. Golovan, K.A. Gonchar, L.A. Osminkina, V.Yu. Timoshenko, G.I. Petrov, V.V. Yakovlev. *Laser Phys. Lett.*, **9**, 145 (2012).
- [17] В.И. Емельянов, Н.И. Коротеев. *УФН*, **135**, 345 (1981).
- [18] А.В. Зотеев, Л.А. Головань, Е.Ю. Круткова, А.В. Лактюшкин, Д.А. Мамичев, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко, Е.В. Астрова, Т.С. Перова. *ФТП*, **41**, 972 (2007).
- [19] Л.А. Головань, В.А. Мельников, С.О. Коноров, А.Б. Федотов, С.А. Гаврилов, А.М. Желтиков, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко, Г.И. Петров, Л. Ли, В.В. Яковлев. *Письма ЖЭТФ*, **78**, 229 (2003).
- [20] L.A. Golovan, V.A. Melnikov, K.P. Bestem'yanov, S.V. Zaboltnov, V.M. Gordienko, V.Yu. Timoshenko, A.M. Zheltikov, P.K. Kashkarov. *Appl. Phys. B*, **81**, 353 (2005).
- [21] A. Lagendijk, J. Gómez Rivas, A. Imhof, F.J.P. Schuurmans, R. Sprik. In: *Photonic Crystals and Light Localization in the 21st century*, ed. by C.M. Soukoulis (Kluwer, Dordrecht, 2001).

Редактор Т.А. Полянская

Dependence of Raman scattering efficiency in silicon nanowire arrays on excitation wavelength

*K.V. Bunkov**, *L.A. Golovan*⁺*, *K.A. Gonchar**,
*V.Yu. Timoshenko**, *P.K. Kashkarov⁺**, *M. Kulmas[§]*,
V. Sivakov[§]

* Lomonosov Moscow State University,
Faculty of Physics,
119991 Moscow, Russia

+ SRC Kurchatov Institute,
123182 Moscow, Russia

§ Institut für Photonische Technologien,
07745 Jena, Germany

Abstract We studied features of Raman scattering in silicon nanowire (SiNW) layers of 50–350 nm in diameter formed by means of chemical etching of crystalline silicon (*c*-Si) wafers with preliminary deposited silver nanoparticles in hydrofluoric acid. The *c*-Si wafers of different crystallographic orientations and doping levels were used, which results in variations of the formed nanostructure size and degree of order. Raman scattering was found to be depolarized, its efficiency strongly depends on excitation wavelength. For the excitation at 1064 nm the ratio of Raman scattering signals for SiNWs and those for initial *c*-Si wafer ranges from 2 to 5, whereas for shorter wavelengths the ratio increases for more ordered arrays of SiNWs of greater diameter and decreases for less ordered SiNW structures. The obtained results are explained by the effect of partial light localization in SiNW ensembles.