

Учет динамической деполяризации в модели эффективной среды для описания оптических свойств анизотропных наноструктурированных полупроводников

© Л.А. Головань, С.В. Заботнов[¶], В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119992 Москва, Россия

(Получена 18 февраля 2008 г. Принята к печати 2 апреля 2008 г.)

В рамках дипольного приближения проведено обобщение модели эффективной среды с учетом анизотропии формы и динамической деполяризации полупроводниковых наночастиц. Проведенные расчеты выявили немонокотонные зависимости величин двулучепреломления и дихроизма от размера наночастиц. Сравнение найденной экспериментально дисперсии показателей преломления двулучепреломляющих слоев пористого кремния в ближнем инфракрасном диапазоне с результатами расчетов свидетельствует о том, что учет динамической деполяризации позволяет лучше описать оптические свойства этого материала по сравнению с обычно используемым электростатическим приближением эффективной среды.

PACS: 78.20.Fm, 42.25.Lc, 78.67.Bf, 78.66.Jg

1. Введение

Интенсивно проводящиеся в настоящее время исследования нанокompозитных сред для фотоники требуют развития методов описания их оптических свойств. Зачастую можно считать, что электромагнитное излучение, распространяясь через такие наноструктурированные материалы, воспринимает их как некие однородные эффективные среды. Для расчетов оптических характеристик таких сред часто используются различные модели, в которых эффективные диэлектрические проницаемости определяются по некоторому „правилу смешивания“ с учетом объемного содержания наночастиц каждого типа, их оптических констант и формы [1–3]. Как правило, в основе данных моделей лежит электростатическое приближение, условием которого является малость как размера наночастицы, так и расстояния между ними по сравнению с длиной оптической волны в среде. В то же время, когда отношение размеров наночастиц к длине волны становится достаточно велико, для описания оптических характеристик нанокompозита требуется принимать во внимание размеры наночастиц. Подход, позволяющий учесть влияние размеров частиц на величину локального поля, был впервые предложен в работе [4] и впоследствии использовался в моделях эффективной среды для так называемого динамического режима [5–8]. Развитые модели позволяют учесть распространение электромагнитного излучения в изотропных композитах, сформированных из наночастиц сферической формы. Однако для оптически анизотропных наноструктурированных материалов требуется рассматривать частицы эллиптической или иной формы, не обладающей сферической симметрией. Насколько нам известно, решения в явном виде для этих случаев получено не было.

В нашей работе мы в дипольном приближении рассчитали действительные и мнимые части деполяризующих поправок, обусловленных конечным временем распространения излучения в наноэллипсоиде и показали применимость модели эффективной среды в геометрии Бругемана с их учетом для композитов, образованных наночастицами конечных размеров и обладающих искусственной анизотропией, — на примере двулучепреломляющего наноструктурированного кремния.

2. Описание модели

Для описания распространения электромагнитного излучения в наночастице конечного размера воспользуемся подходом, изложенным в работе [4]. Деполяризующее поле \mathbf{E}_d внутри шара радиуса a , согласно методу запаздывающих потенциалов [9], определяется интегралом поля диполя, расположенного в центре шара по всему его объему V . Результирующее поле \mathbf{E}_d оказывается параллельно оси диполя. В запаздывающее значение дипольного момента в каждой точке шара с радиус-вектором \mathbf{r} , отложенным из центра, входит фазовый множитель $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, где \mathbf{k} — волновой вектор. Раскладывая $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ по степеням k до k^3 включительно и интегрируя по объему шара, получаем

$$\mathbf{E}_d = \int_V \left[\frac{1}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{k^2}{2r} (\cos^2 \theta + 1) + i \frac{2}{3} k^3 \right] dp_{\parallel}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где θ — азимутальный угол, p_{\parallel} — проекция дипольного момента на ось диполя. Интегрирование (1) дает

$$\mathbf{E}_d = \left(-\frac{4\pi}{3} + \frac{4\pi}{3} k^2 a^2 + \frac{4\pi}{3} i \frac{2}{3} k^3 a^3 \right) \mathbf{P}, \quad (2)$$

где \mathbf{P} — поляризация шара.

[¶] E-mail: zabortnov@vega.phys.msu.ru

Теперь, используя тот же подход, рассмотрим случай эллипсоида вращения с полярной полуосью a и экваториальной полуосью b . В этом случае интегрирование (1) даст

$$\mathbf{E}_d = -4\pi \left[L(\xi) - D(\xi)k^2b^2 - i\frac{2}{9}k^3b^3\xi \right] \mathbf{P}, \quad (3)$$

где $\xi = a/b$ — соотношение полуосей, $L(\xi)$ — фактор деполяризации для эллипсоида, рассчитываемый в электростатическом приближении [10], а $D(\xi)$ — фактор динамической деполяризации. Последнее слагаемое в (3) отвечает за радиационное затухание. Подобно статическим факторам деполяризации, фактор $D(\xi)$ различается для различных направлений внешнего поля. Так, если поле направлено вдоль оси вращения эллипсоида

$$D_{\parallel}(\xi) = \frac{1}{4} \left[\frac{\xi}{\sqrt{1-\xi^2}} \left(1 - \frac{\xi^2}{1-\xi^2} \right) \arccos \xi + \frac{\xi^2}{1-\xi^2} \right] \quad (4)$$

для сплюснутого эллипсоида и

$$D_{\parallel}(\xi) = \frac{1}{4} \left[\frac{\xi}{\sqrt{\xi^2-1}} \left(1 + \frac{\xi^2}{\xi^2-1} \right) \times \ln(\sqrt{\xi^2-1} + \xi) - \frac{\xi^2}{\xi^2-1} \right] \quad (5)$$

для вытянутого эллипсоида, тогда как в случае поля, лежащего в экваториальной плоскости,

$$D_{\perp}(\xi) = \frac{1}{8} \left[\frac{\xi}{\sqrt{1-\xi^2}} \left(3 + \frac{\xi^2}{1-\xi^2} \right) \arccos \xi - \frac{\xi^2}{1-\xi^2} \right] \quad (6)$$

для сплюснутого эллипсоида и

$$D_{\perp}(\xi) = \frac{1}{8} \left[\frac{\xi}{\sqrt{\xi^2-1}} \left(3 - \frac{\xi^2}{\xi^2-1} \right) \times \ln(\sqrt{\xi^2-1} + \xi) - \frac{\xi^2}{\xi^2-1} \right] \quad (7)$$

для вытянутого эллипсоида. Отметим, что при $\xi = 1$ $L_{\parallel} = L_{\perp} = 1/3$ и $D_{\parallel} = D_{\perp} = 1/3$, т.е. уравнение (3) переходит в уравнение (2). Зависимости факторов динамической деполяризации от величины соотношения полуосей представлены на рис. 1. Видно также, что при стремлении ξ к нулю величины D_{\parallel} и D_{\perp} также стремятся к нулю.

В данной работе мы применим развитую модель для описания оптических характеристик двулучепреломляющих слоев пористого кремния, формируемого путем электрохимического травления сильно легированного кристаллического кремния p -типа. При этом в кремнии возникают поры, ориентированные преимущественно в кристаллографических направлениях $\langle 100 \rangle$, а также на-

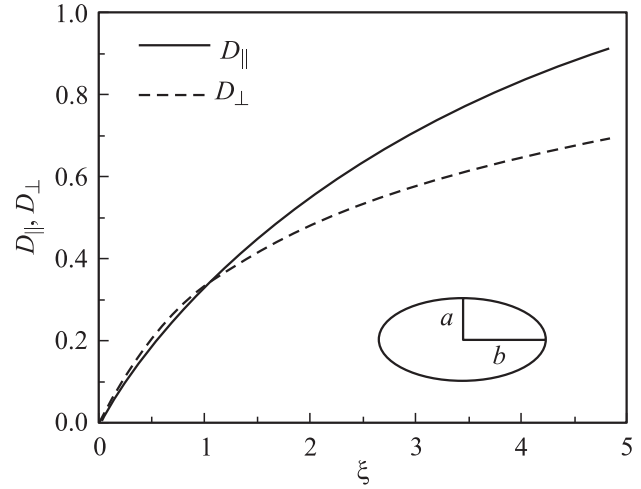


Рис. 1. Зависимости факторов динамической деполяризации D_{\parallel} и D_{\perp} для эллипсоида вращения от соотношения полуосей эллипсоида. Сплошная линия соответствует полю, направленному вдоль оси вращения эллипсоида, штриховая — полю, направленному перпендикулярно оси вращения эллипсоида.

нокристаллы кремния размером в десятки нанометров (мезопористый материал по классификации IUPAC [11]). Полученный материал обладает заметным двулучепреломлением, причем его оптическая ось расположена в плоскости поверхности [12]. Для описания оптических свойств двулучепреломляющих нанокompозитных сред часто используется модель эффективной среды Бругемана, учитывающая анизотропную форму компонент нанокompозита [1,2]. Применение этой модели для двулучепреломляющих слоев пористого кремния дает хорошее согласие результатов расчета и экспериментально полученных величин показателя преломления в средней инфракрасной (ИК) области [13], при этом предполагается, что поры и кремниевые нанокристаллы имеют форму эллипсоидов вращения. Вместе с тем с приближением к видимому диапазону рассчитанные показатели преломления оказываются меньше обнаруженных в эксперименте. Одной из причин подобных расхождений является использование статической модели эффективной среды, не учитывающей размера наночастиц кремния.

Принимая во внимание модификацию локального поля, действующего на поры и нанокристаллы, мы можем, оставаясь в рамках модели Бругемана, записать для эффективной диэлектрической проницаемости пористого кремния ϵ_{eff} следующее уравнение:

$$p \frac{\epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{eff}} + (\epsilon_1 - \epsilon_{\text{eff}})(L_{\parallel,\perp} - D_{\parallel,\perp}k_1^2b^2 - i\frac{2}{9}k_1^3b^3\xi)} + (1-p) \times \frac{\epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{eff}} + (\epsilon_2 - \epsilon_{\text{eff}})(L_{\parallel,\perp} - D_{\parallel,\perp}k_1^2b^2 - i\frac{2}{9}k_1^3b^3\xi)} = 1, \quad (8)$$

где p — пористость, ϵ_1 и ϵ_2 — диэлектрические проницаемости, а $k_1 = 2\pi\sqrt{\epsilon_1}/\lambda$ и $k_2 = 2\pi\sqrt{\epsilon_2}/\lambda$ — модули волновых векторов для вакуума и кремния соответственно,

λ — длина волны в вакууме, индексы \parallel, \perp соответствуют электрическому полю, поляризованному параллельно и перпендикулярно оси вращения эллипсоида. Здесь нами предполагалось, что поры и нанокристаллы имеют не только одну и ту же форму, но и один и тот же размер.

3. Применение модели и обсуждение результатов

Применим модель (8) для описания оптических свойств анизотропного пористого кремния. Учет эффектов динамической деполаризации приводит к росту показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн по сравнению со статическим приближением. Этот рост оказывается тем больше, чем короче длина волны и чем больше размер наночастиц. На рис. 2 показаны зависимости показателей преломления n_{\parallel} и n_{\perp} от величины экваториальной полуоси b , рассчитанные для пористого кремния с пористостью $p = 59\%$ и $\xi = 0.86$ [14] для длин волн $\lambda = 0.6, 1$ и 2 мкм. В расчетах использовались известные зависимости действительной и мнимой частей показателя преломления кремния от длины волны [15,16]

Что же касается зависимостей величин двулучепреломления $\Delta n = n_{\perp} - n_{\parallel}$ и дихроизма $\Delta \kappa = \kappa_{\perp} - \kappa_{\parallel}$, где n и κ — действительная и мнимая части эффективного показателя преломления пористого кремния, то их зависимость от размера имеет немонотонный вид (рис. 3). По мере увеличения размера пор и нанокристаллов кремния, Δn и $\Delta \kappa$ сначала возрастают, затем, по мере дальнейшего роста b , величина двулучепреломления уменьшается, причем, чем короче длина волны, тем больше различие со случаем статического приближения ($b = 0$) и тем при меньшем размере наночастицы достигается максимум величин двулучепреломления и

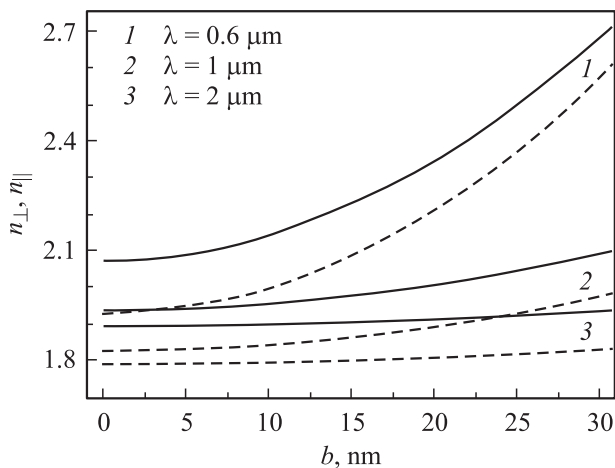


Рис. 2. Величины эффективных показателей преломления n_{\parallel} и n_{\perp} для мезопористого кремния в зависимости от размера пор и нанокристаллов для различных длин волн. Штриховые линии соответствуют n_{\parallel} , сплошные — n_{\perp} .

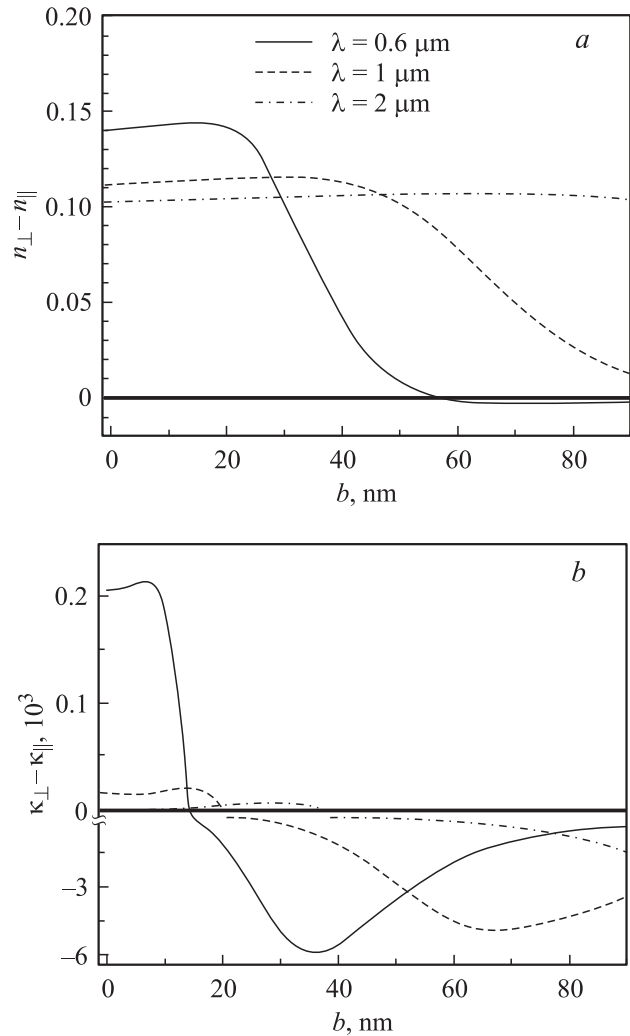


Рис. 3. Величины двулучепреломления Δn (a) и дихроизма $\Delta \kappa$ (b) в зависимости от размера пор и нанокристаллов для различных длин волн.

дихроизма. Отметим, что подобное поведение величины двулучепреломления наблюдалось при учете вклада свободных носителей заряда в мезопористом кремнии и щелевых кремниевых структурах [17,18]. Общность указанных эффектов состоит в том, что во всех случаях внешнее электрическое поле и поле в среде различаются по фазе. Для $b > 11$ нм зависимость дихроизма от длины волны также будет немонотонной: с уменьшением длины волны $\Delta \kappa$ будет сначала возрастать, а затем падать. Именно такая зависимость наблюдалась для двулучепреломляющей пленки мезопористого кремния в работе [13]. Следует, однако, подчеркнуть, что используемая нами модель не учитывает, во-первых, различия фаз волны в различных точках поры и нанокристалла и, во-вторых, интерференции волн, рассеянных на каждой частице; между тем влияние этих факторов будет возрастать с увеличением размера нанобъектов.

Выполненный таким образом учет динамической деполаризации позволяет уточнить модели эффективной

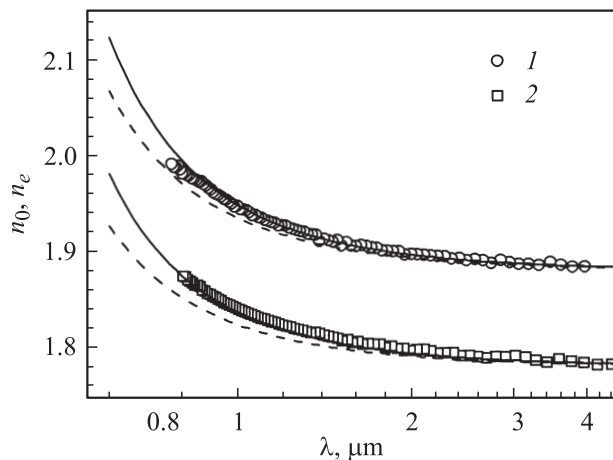


Рис. 4. Зависимости показателей преломления анизотропного мезопористого кремния от длины волны. Экспериментально определенные величины показателей преломления изображены: 1 — n_0 (обыкновенная волна) и 2 — n_e (необыкновенная волна). Линиями представлены результаты расчета по модели эффективной среды: штриховая — без учета динамической деполяризации, сплошная — с учетом.

среды, обеспечив лучшее согласие их результатов с экспериментальными данными. На рис. 4 представлены дисперсионные зависимости показателей преломления оптически анизотропного мезопористого кремния, определенные в эксперименте из анализа спектра пропускания тонкой свободной пленки, изготовленной травлением кристаллического кремния с удельным сопротивлением $3 \text{ мОм} \cdot \text{см}$ с ориентацией поверхности (110) в растворе плавиковой кислоты в этаноле; плотность тока составляла 75 мА/см^2 [14]. Там же представлены результаты расчетов на основе модели Бруггемана как с учетом, так и без учета динамической деполяризации. Напомним, что необыкновенная волна соответствует волне с поляризацией, параллельной оси вращения эллипсоидов, а обыкновенная — волне с поляризацией, перпендикулярной оси вращения. Как видно, в длинноволновом диапазоне роль динамической деполяризации невелика и статическая модель эффективной среды обеспечивает хорошее согласие рассчитанных показателей преломления с данными эксперимента. Однако с уменьшением длины волны пренебрежение эффектами динамической деполяризации приводит к занижению рассчитанных показателей преломления по сравнению с определенными в эксперименте. Если принимать во внимание конечный размер наночастиц и пор, то расчетная зависимость будет характеризоваться более быстрым ростом эффективных показателей преломления с уменьшением длины волны. Удовлетворительного согласия модели с экспериментом удастся достигнуть при следующих параметрах: пористости $p = 59\%$, соотношении полюсей $\xi = 0.86$ и экваториальной полюси $b = 9 \text{ нм}$. Последняя величина соответствует размерам наночастиц и пор в мезопористом кремнии. Отметим, что, хотя

учет эффектов динамической деполяризации приводит к увеличению показателей преломления, величина двулучепреломления $\Delta n = n_0 - n_e$, как показывают расчеты, для указанных значений p и ξ меняется незначительно, увеличиваясь на 0.001 на длине волны 0.8 мкм.

4. Заключение

Таким образом, учет динамической деполяризации в частицах, имеющих форму эллипсоидов вращения, позволил обобщить модель эффективной среды на случай двулучепреломляющих композитных материалов, сформированных из наночастиц конечных размеров. Применение данной модели для описания дисперсии эффективного показателя преломления двулучепреломляющего пористого кремния позволило добиться хорошего согласия данных экспериментов с результатами расчетов.

Авторы благодарны А.М. Желтикову и А.Ф. Константиновой за плодотворные дискуссии.

Работа была выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и поддержана грантами РФФИ № 07-02-96406, 08-02-01408 и 08-02-12104.

Список литературы

- [1] Э.Ф. Венгер, А.В. Гончаренко, М.Л. Дмитрук. *Оптика малых частинок и дисперсных средовиц* (Киев, Наук. думка, 1999).
- [2] J.E. Spanier, I.P. Herman. *Phys. Rev. B*, **61**, 10437 (2000).
- [3] А.П. Виноградов. *Электродинамика композитных материалов* (М., УРСС, 2001).
- [4] M. Meier, A. Wokaun. *Optics Lett.*, **8**, 581 (1983).
- [5] B.J. Soller, D.G. Hall. *J. Opt. Soc. Amer. B*, **19**, 1195 (2002).
- [6] O.J.F. Martin, N.B. Piller. *Phys. Rev. E*, **58**, 3909 (1998).
- [7] P. Mallet, C.A. Guerin, A. Sentenac. *Phys. Rev. B*, **72**, 014 205 (2005).
- [8] C.A. Guerin, P. Mallet, A. Sentenac. *J. Opt. Soc. Amer. A*, **23**, 349 (2006).
- [9] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики* (М., Наука, 1973).
- [10] J.A. Osborn. *Phys. Rev.*, **67**, 351 (1945).
- [11] A.G. Gullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997).
- [12] D. Kovalev, G. Polisski, J. Diener, H. Heckler, N. Künzner, V.Yu. Timishenko, F. Koch. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 916 (2001).
- [13] Л.А. Головань, А.Ф. Константинова, К.Б. Имангазиева, Е.Ю. Круткова, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. *Кристаллография*, **49**, 174 (2004).
- [14] С.В. Заботнов, С.О. Коноров, Л.А. Головань, А.Б. Федотов, А.М. Желтиков, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров, Х. Чжан. *ЖЭТФ*, **126**, 36 (2004).
- [15] Е.М. Воронкова, Б.Н. Гречушников, Г.И. Дистлер. *Оптические материалы для инфракрасной техники* (М., Наука, 1965).
- [16] D.E. Aspnes, A.A. Studna. *Phys. Rev. B*, **27**, 985 (1983).
- [17] V.Yu. Timoshenko, L.A. Osminkina, A.I. Efimova, L.A. Golovan, P.K. Kashkarov, D. Kovalev, N. Künzner, E. Gross, J. Diener, F. Koch. *Phys. Rev. B*, **67**, 113 405 (2003).

- [18] Е.Ю. Круткова, В.Ю. Тимошенко, Л.А. Головань, П.К. Кашкаров, Е.В. Астрова, Т.С. Перова, Б.П. Горшунов, А.А. Волков. ФТП, **40**, 855 (2006).

Редактор Т.А. Полянская

Dynamic depolarization account in effective medium model for description of optical properties of anisotropic nanostructured semiconductors

*L.A. Golovan, S.V. Zobotnov, V.Yu. Timoshenko,
P.K. Kashkarov*

Physics Department, M.V. Lomonosov
Moscow State University,
119992 Moscow, Russia

Abstract The generalization of an effective medium model has been developed in the framework of the dipole approximation taking into account form anisotropy and dynamic depolarization of semiconductor nanoparticles. The calculations revealed the nonmonotonic dependencies of birefringence and dichroism values on nanoparticle size. The comparison of the measured and calculated refractive index dispersion dependencies for birefringent porous silicon layers in the near infrared region is an evidence of the dynamic depolarization account allows better describing the optical properties of this material in comparison with the traditional effective medium electrostatic approximation.