

АНОМАЛЬНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ СПЕКТРОВ РАМАНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПОРИСТЫМ КРЕМНИЕМ

М.Е.Компан¹⁾, В.Б.Кулик, И.И.Новак, Я.Салонен*, А.В.Субашиев⁺

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН
194021 Санкт-Петербург, Россия

*Turku University, FIN-20500, Finland

⁺Государственный технический университет
194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 1 декабря 1997 г.

Обнаружено нарушение правил отбора по поляризации при рамановском рассеянии света в пористом кремнии. Показано, что эффект вызван слабой разориентацией кремниевых квазиодномерных проволок при сохранении кристаллической структуры самих проволок и макроскопической однородности материала в оптических экспериментах.

PACS: 78.30.Am

1. Исходная модель пористого кремния (PSi), предложенная в работе [1], объясняет ряд необычных свойств этого материала, однако накапливаются факты, остающиеся необъясненными в рамках модели [1]. В частности, остается непонятным отмеченное в ряде работ (например, в [2]) отсутствие корреляции между спектральным положением полосы люминесценции и величиной сдвига в меньшие энергии характерной полосы в спектре рамановского рассеяния [3]. Обе эти величины должны быть обусловлены одним фактором – малостью поперечного сечения "квантовых проволок".

Возможный источник несоответствия очевиден – модель, объясняющая явления в отдельных проволоках, не может быть достаточной для объяснения свойств макроскопического материала. В частности, в [4] было показано, что указанная выше особенность спектра рамановского излучения пористого кремния может не наблюдаться и может даже иметь противоположный знак при определенном типе строения макроматериала из квантовых проволок.

В данной работе обнаружена особенность поляризации света рамановского рассеяния из пористого кремния. Особенность (за единственным исключением, см. ниже) наблюдалась для всех имевшихся типов образцов, что свидетельствует о фундаментальности причин появления указанной аномалии.

Относительные интенсивности различным образом поляризованных компонент рамановского излучения определяются фундаментальными правилами отбора для рамановского рассеяния [5]. Существующий подход к анализу спектров рамановского рассеяния в квантоворазмерных объектах основывается на работе [6], в которой рассмотрен лишь сдвиг полосы фундаментального рассеяния. В то же время можно априори ожидать, что материал, состоящий из резко анизотропных объектов, будет обладать нетривиальными поляризационными свойствами.

¹⁾ e-mail: kompan@solid.pti.spb.su

2. Рамановское рассеяние света исследовалось с помощью спектрофотометра "SPEX-RAMALOG 5" с дисперсией $3 \text{ см}^{-1}/\text{мм}$ с компьютерной регистрацией спектров; эксперименты проводились при комнатной температуре. Основная часть опытов выполнена с возбуждением светом He-Ne-лазера с длиной волны 6328 \AA и мощностью 50 мВ . В некоторых контрольных экспериментах использовалось излучение аргонового лазера с длиной волны 488 нм . Рассеянный свет регистрировался в геометрии обратного рассеяния раздельно в XX и XY поляризациях (для света, распространяющегося по оси Z ; обозначения согласно [5]).

Дополнительно у всех образцов PSi контролировалась люминесценция. Все исследованные образцы демонстрировали при коротковолновом возбуждении яркую люминесценцию в оранжево-красной области спектра и характерное микросекундное затухание свечения.

Эксперименты проводились на образцах пористого кремния, приготовленных по различным технологиям. В наборе образцов, использовавшихся в исследованиях, были представлены различные типы исходного кремния, технологии получения и варианты обработки поверхности.

3. В экспериментах с образцами PSi, выращенными на плоскости $[001]$ кремния, было обнаружено, что интенсивности рамановских спектров для двух поляризаций света рассеяния – для совпадающей с поляризацией возбуждающего света и нормальной к нему (XX и XY) – отличались менее чем на порядок для случая, когда одна из кубических осей материала лежала в плоскости поляризации рассеиваемого света. Согласно правилам отбора, в этом случае интенсивность рассеянного света, поляризованного в той же плоскости, что и свет возбуждения, должна быть равна нулю [5]. Для получения более детальной информации нами были исследованы зависимости степени линейной поляризации рамановского излучения (в максимуме полосы в спектре) от угла α между плоскостью поляризации и осью $\langle 100 \rangle$ в образце. Степень линейной поляризации ρ определялась обычным образом: $\rho = (I_{xx} - I_{xy}) / (I_{xx} + I_{xy})$ по измерению интенсивностей отдельных компонент.

Полученные типы угловых зависимостей $\rho(\alpha)$ показаны на рис.1. График *a* демонстрирует указанную выше зависимость для среза $[001]$ монокристаллического кремния. Отметим, что четыре из восьми лепестков диаграммы соответствуют (+) – знаку степени поляризации, а четыре находящиеся между ними имеют знак (-). Этот тип зависимости и соответствует фундаментальным правилам отбора и описывается известным соотношением [5]

$$\rho = -\cos 4\alpha, \quad (1)$$

где α – угол между световым вектором \mathbf{E} и осью $\langle 100 \rangle$.

Для большинства образцов пористого кремния зависимость имела вид, показанный на рис.1*b,c*. На этих графиках отчетливо различимы четыре лепестка диаграммы, а четыре промежуточных между ними отсутствуют или существенно подавлены. Очевидно, что такое изменение поляризационных свойств, с изменением ориентационной зависимости, не сводится к тривиальной деполаризации света рамановского рассеяния.

Ориентационная зависимость $\rho(\alpha)$ отличалась от описанных выше для образца PSi, полученного из пленки аморфного кремния. Этот образец также демонстрировал яркую оранжевую люминесценцию, что соответствует основному экспериментальному критерию наличия PSi. Однако зависимость степени поляризации от угла вращения образца в этом случае не представляла собой регулярной розетки; степень

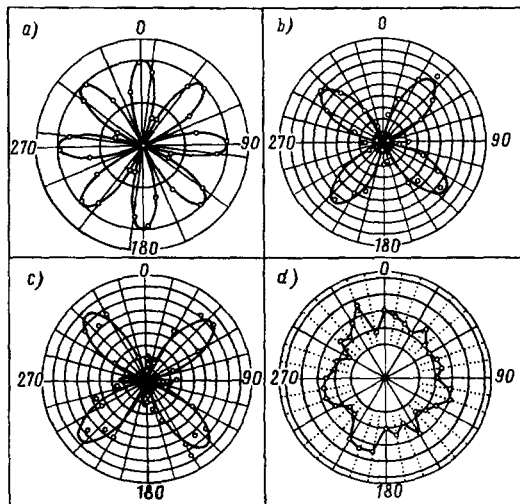


Рис.1. Зависимости степени линейной поляризации рамановского рассеянного света от угла между осью [100] и плоскостью колебаний электрического вектора света: *a* – для полированного образца монокристаллического кремния, *b* – для зеркальной пленки пористого кремния, сформированного на [100] поверхности монокристаллической подложки; *c* – то же для пленочного образца, отделенного от подложки; *d* – для пленки пористого кремния, сформированной из пленки α -Si. Параметры (*A*, *B*) для интерполирующих зависимостей типа (2) для показанных зависимостей равны *a*) – 0,1; *b*) – 0,15, 0,19; *c*) 0,27, 0,51

поляризации была мала, между 0,1 и 0,2 (рис.1*d*). Такой результат представляется естественным для материала без кристаллической структуры.

Совокупность наблюдений на основной массе образцов свидетельствует, что поляризационные зависимости рамановского рассеяния в пористом кремнии сохраняют явную связь с кубической симметрией исходного материала: розетки на рис.1*b*, *c* имеют ориентацию, соответствующую кристаллическим осям исходного материала, что согласуется с известными результатами рентгеноструктурных исследований (см., например, [7, 8]). Однако механизм, ответственный за изменение ориентационной зависимости сечения рамановского рассеяния по сравнению с кристаллическим кремнием, не очевиден.

4. Для выяснения этого механизма были измерены степени поляризации света, отраженного от пленок PSi, и света, прошедшего через образец free-standing PSi при разной ориентации плоскости поляризации падающего света. Во всех измеренных случаях деполяризация была на уровне не более нескольких процентов и не имела регулярной угловой зависимости. Это исключает возможность того, что наблюдавшееся изменение поляризации обусловлено деполяризацией света при прохождении его через образец.

Кроме того, были выполнены измерения угловой зависимости интенсивности упругого рассеяния света. На рис.2 три кривые представляют диаграмму упругого рассеяния для полированного кристаллического кремния, пористого кремния с зеркальной поверхностью и, для сравнения, матированного кристаллического кремния. Из кривых на рисунке видно, что свет отражается образцом пористого кремния зеркально, без рассеяния, так же, как образцом полированного кристаллического кремния; в то же время поляризации в этих двух случаях отличаются кардинальным образом (см. рис.1*a*, *b*, *c*). Это означает, что пористый кремний сохраняет оптическую однородность и рассеяния света на отдельных квантовых проволоках не происходит.

Таким образом, предварительными экспериментами было установлено, что объяснение аномальной поляризации не может основываться на предположениях о рассеянии на неоднородностях или о деполяризации света. Однако интенсивность рамановского рассеяния при фиксированных поляризациях возбуждающего и рассеянного излучений должна быть чувствительна к локальным отклонениям направлений крис-

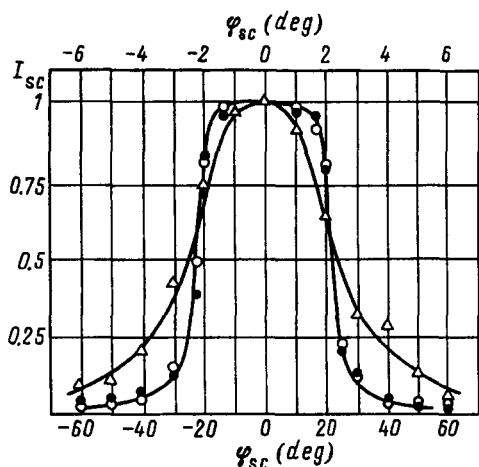


Рис.2. Зависимости интенсивности упругого рассеяния света от угла рассеяния для образцов полированного монокристаллического кремния (○), образца PSI с зеркальной поверхностью (●) (по верхней шкале углов) и матированного образца кристаллического кремния (Δ) (по нижней шкале углов)

таллических осей от их средней ориентации. Отсюда следует, что если квантовые проволоки разориентированы, интенсивности компонент рассеяния будут отличаться от случая идеального кристалла [5].

Априори понятно, что возможны два основных типа разориентации проволок, которые могут привести к локальным изменениям направлений кристаллических осей: скручивание и наклон (изгиб). Достаточно очевидно (и подтверждено нашими расчетами), что скручивание нитей может привести для зависимости $\rho(\alpha)$ лишь к суперпозиции набора фигур типа рис.1а и, в результате, к деполяризации (уменьшению масштаба) и развороту суммарной ориентационной зависимости без ее качественного изменения.

Для дальнейшего анализа данные по угловым зависимостям $\rho(\alpha)$ аппроксимировались выражением, аналогичным (1), то есть содержащим функции угла 4α . Оказалось, что обсуждаемые зависимости типа показанных на рис.1б,с достаточно хорошо описываются функциями типа

$$\rho = A + B \cos 4\alpha. \quad (2)$$

При отрицательных фазах косинуса вклады A и B компенсируют друг друга, обуславливая вырождение четырех из восьми лепестков угловой диаграммы.

Обратим внимание, что константы A и B в (2) имеют простой физический смысл: в кристаллическом кремнии зависимость типа (1) возникает только при рассеянии света от поверхности [100] (при этом $A = 0$), в то время как при рассеянии от плоскости [111] зависимость $\rho(\alpha)$ представляет собой круг ($B = 0$). Это дает ключ к пониманию причин появления зависимостей типа (1): локальные направления векторов решетки и электрических колебаний света в пористом кремнии могут искажаться в масштабах отдельных нитей и изменять характеристики локального процесса рамановского рассеяния; при этом искажения в нанометровом масштабе не будут обнаруживаться макроскопическими экспериментами.

Возможная причина отклонения указанных векторов очевидна – это наклоны отдельных квантовых проволок относительно среднего направления. Ввиду микроскопических размеров проволок существенного рассеяния, преломления или искажения волнового фронта при этом не происходит. Однако угол между вектором \mathbf{E} света и направлением кристаллических осей может флуктуировать в отдельных проволоках. Кроме очевидной причины, изменение угла будет вызвано тем, что направление

вектора \mathbf{E} в наклонной проволоке должно измениться относительно первоначального. Такие же представления были использованы, в частности, в работах [9, 10], посвященных анализу экспериментов по поляризованной люминисценции PSi. Наблюдаемые в этом случае поляризационные зависимости хорошо объясняются на основе гипотезы, что локальное световое поле \mathbf{E} в кремниевых проволоках такое же, как если бы они находились во внешнем однородном поле в среде с существенно меньшей диэлектрической проницаемостью. При этом составляющая вектора \mathbf{E} вдоль оси проволоки (вследствие анизотропии поляризации проволоки во внешнем поле) будет превышать нормальную к оси компоненту. В результате даже при небольших углах разориентации проволок локальные отклонения \mathbf{E} оказываются значительными.

Нами был проведен расчет поляризационных зависимостей сечения рамановского рассеяния для модели, в которой пористый кремний состоит из случайным образом ориентированных проволок, находящихся в среде с меньшей диэлектрической проницаемостью. Предполагалось, что кристаллическая ось $\langle 001 \rangle$ направлена вдоль оси каждой проволоки. Аналогичное модельное предположение использовалось в [9, 10]. Поляризационные зависимости интенсивности рамановского рассеяния света для такой системы определяются величиной

$$S = \eta \sum_{j=x,y,z} \langle (\mathbf{e}_i R_j \mathbf{e}_s)^2 \rangle, \quad (3)$$

где \mathbf{e}_i , \mathbf{e}_s – векторы электрического поля падающего и рассеянного излучения в отдельной проволоке, R_j – рамановский тензор для рассеяния света на фононе с поляризацией j , η – константа; угловыми скобками в (3) показано усреднение по возможным направлениям разориентации проволок. Приведем результат вычисления величины S для проволок, ось которых составляет θ с нормалью к поверхности, а поперечные кристаллические оси частично сохраняют ориентацию исходного кристалла. Полученные выражения для величины S удобно записать в виде: $S = S_{\perp} + S_z$, где S_z – интенсивность рассеяния на фононе, поляризованном вдоль, а S_{\perp} – поляризованном поперек оси проволоки:

$$S_{\perp} = \eta a^2 R^2 \sin^2 \theta \{ \cos^2 \theta [3/2 \cos^2(\psi - \psi') + 1/2] + 1/2 \}, \quad (4)$$

$$S_z = \eta R^2 [(1 + \cos \theta - 1/2 \sin^2 \theta)^2 \sin^2(\psi + \psi') + 1/2(1 - \cos \theta - 1/2 \sin^2 \theta)^2 + 1/2 \sin^4 \theta \cdot 2 \cos^2(\psi - \psi')]. \quad (5)$$

Здесь ψ , ψ' – углы между векторами \mathbf{e}_i , \mathbf{e}_s и проекцией кристаллической оси $\langle 100 \rangle$ проволок на плоскость пленки, a – множитель, равный отношению компонент электрического поля вдоль и поперек оси нити и выражающийся через коэффициенты деполяризации [9]. При этом, поскольку степень поляризации

$$\rho = [S(\psi = \psi') - S(\psi = \psi' + \pi/2)] / [S(\psi = \psi') + S(\psi = \psi' + \pi/2)], \quad (6)$$

зависимость вида (1) возникает при разных по характеру случайных распределениях проволок по углам наклона θ , при сохранении ориентации поперечных осей. Вследствие большой величины отношения длины проволоки к ее диаметру и сильному отличию диэлектрических проницаемостей проволоки и среды зависимость, показанная на рис.1с, может быть объяснена наличием относительно небольшой (менее 10%) доли наклоненных на значительные ($\sim 50^\circ$) углы проволок, при сохранении остальными первоначальной ориентации, или же при разбросе ориентаций сей проволок

в небольшом интервале углов $\theta \sim 10^\circ$ относительно нормали к поверхности. Наши эксперименты не дают оснований для предпочтения какой-либо из моделей, однако последнее из предположений лучше согласуется с данными [7, 8] о сохранении кристаллической структуры подложки в PSi. Независимо от конкретной структурной модели, экспериментально определяемое отношение A/B может являться характеристикой средней разориентации проволок в пористом кремнии.

Наблюдаемый эффект по проявлению аналогичен процессу рамановского рассеяния на шероховатой поверхности. При прохождении света через шероховатую поверхность свет в результате диффузного рассеяния поверхностью распространяется в широком диапазоне углов, и в комбинационно рассеянном свете должны присутствовать компоненты, соответствующие различным углам между кристаллическими осями и направлением распространения; поэтому суммарная степень поляризации также должна иметь зависимость от ориентации образца, подобную (1). Это утверждение было проверено экспериментально. Действительно, ориентационная зависимость была аналогична тем, что показаны на рис.1b, c; отметим при этом, что макроскопический характер неоднородности поверхности обуславливает значительно большие углы между направлениями распространения света в материале, но в то же время эффект усиления поля за счет формы нитей в сплошной среде не будет иметь места. Между исследованными нами случаями и этим последним имеется еще одна принципиальная разница: диффузное упругое рассеяние света матовой поверхностью легко обнаружимо экспериментально (рис.2), тогда как в нашем случае неоднородности нанометрового масштаба проявляются лишь в поляризации рамановского рассеяния в силу локальности этого процесса.

5. Таким образом, в настоящей работе обнаружено неизвестное ранее свойство пористого кремния – особый тип ориентационной зависимости степени поляризации рамановского рассеяния. Показано, что таким образом проявляется специфический тип разупорядочения этого материала, который сохранит макроскопическую однородность и микроскопическое строение кристаллической решетки, но допускает потерю порядка в промежуточном пространственном (мезо)масштабе – при организации макроматериала из отдельных квантовых проволок. Исследование поляризации рамановского рассеяния является чувствительным инструментом для изучения этого явления, обеспечивая независимую информацию о мезоструктуре макроматериала пористого кремния.

Работа выполнена при поддержке программы "Физика твердотельных наноструктур".

-
1. L.T.Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
 2. И.И.Решина, Е.Гук, ФТП **27**, 728 (1993).
 3. I.Gregora, B.Champagnon, and A.Halimaoui, J. Appl. Phys. **75**, 3034 (1994).
 4. М.Е.Компан, Е.Б.Кузьминов, В.Б.Кулик и др., Письма в ЖЭТФ **64**, 695 (1996).
 5. А.Пуле, Ж.-П.Матье, *Колесательные спектры и симметрия кристаллов*, Gordon & Bridge, Paris, London, N.Y., 1971.
 6. I.H.Campbell and P.M.Fauchet, Solid State Commun. **58**, 739 (1986).
 7. T.Ugami and M.Seki, J. of Electrochem. Soc. **125**, 1339 (1978).
 8. A.Nakajama, Appl. Phys. Lett. **62**, 2631 (1993).
 9. D.Kovalev, M.Ben-Chorin, J.Diener et al., Appl. Phys. Lett. **67**, 119 (1995).
 10. D.Kovalev, M.Ben-Chorin, J.Diener et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 119 (1997).