

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

---

Физический факультет

На правах рукописи

Мамичев Дмитрий Александрович

**ВЛИЯНИЕ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ НА  
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЕВЫХ СЛОЕВ**

Специальность 01.04.10  
Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2009

Работа выполнена на кафедре общей физики и молекулярной электроники физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
профессор Тимошенко Виктор Юрьевич

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
профессор Белогорохов Александр Иванович  
кандидат физико-математических наук,  
доцент Федотов Андрей Борисович

**Ведущая организация:** Санкт-Петербургский государственный  
университет информационных технологий,  
механики и оптики (СПбГУ ИТМО)

Защита состоится “ 15 ” октября 2009 года в 16<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.70 при Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 35, конференц-зал Центра коллективного пользования физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан “ 11 ” сентября 2009 года

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 501.001.70

доктор физико-математических наук,

профессор

Г.С. Плотников

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы представленных исследований, обусловлена доминирующей ролью полупроводниковых микро- и наноструктур в современных оптоэлектронных технологиях. Изучение структур на основе кристаллического кремния (с-Si) весьма актуально, поскольку данный материал является базовым для современной микроэлектроники. В качестве примеров кремниевых микро- и наноструктур в работе рассмотрены щелевые кремниевые структуры (ЩКС) и пористый кремний (ПК). ЩКС представляют собой периодическую слоистую структуру, состоящую из пустот (щелей) и слоев с-Si [1]. Известно, что ЩКС характеризуются исключительно сильной анизотропией оптических свойств [2], а также проявляют свойства одномерных фотонных кристаллов (ФК) в инфракрасной (ИК) области спектра [3]. ПК, полученный методом электрохимического травления, представляет собой композитный материал, состоящий из кремниевых остатков – нанокристаллов, разделенных пустотами – порами [4]. Многослойные структуры на основе ПК могут проявлять свойства одномерных ФК с фотонной запрещенной зоной (ФЗЗ), перестраиваемой в зависимости от толщин слоев, их эффективных показателей преломления и угла падения излучения на образец [5]. Эффективный показатель преломления такой структуры сильно изменяется на границе ФЗЗ, что может привести к росту эффективности нелинейных оптических процессов и комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС) [6]. Важным фактором, влияющим как на интенсивность КРС, так и на анизотропию показателя преломления в структурах на основе с-Si, является присутствие свободных носителей заряда (СНЗ), которые могут вносить существенный вклад в эффективную диэлектрическую проницаемость системы, определяющую ее оптические характеристики [7]. Известно, что наноструктурирование с-Si приводит к появлению интенсивной фотолюминесценции (ФЛ) в видимом диапазоне спектра [8], что в комбинации со свойствами ФК открывает новые возможности для создания кремниевых светоизлучающих устройств [9]. Все это обуславливает **актуальность задачи**

по исследованию влияния микро- и наноструктурирования на оптические свойства кремниевых слоев.

К моменту постановки данного диссертационного исследования в научной литературе отсутствовали надежные данные по КРС в многослойных кремниевых микроструктурах. Не было изучено влияние СНЗ на интенсивность КРС, величину показателя преломления и двулучепреломление в ЩКС. Отсутствовали данные по межзонной ФЛ в ЩКС и, в частности, по поляризационным характеристикам ФЛ. Не был изучен вопрос о влиянии физико-химических обработок, таких как химическая пассивация поверхности и наноструктурирование на оптические свойства ЩКС.

**Целью работы** являлось исследование влияния структурных параметров и вклада свободных носителей заряда в щелевых кремниевых микроструктурах и многослойных структурах на основе пористого кремния на их оптические свойства, а именно, эффективность комбинационного рассеяния света, дисперсию показателя преломления, двулучепреломление и фотолюминесценцию.

В работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать влияние структурных характеристик щелевых кремниевых микроструктур и многослойных структур на основе пористого кремния на эффективность комбинационного рассеяния света в них.
2. Изучить комбинационное рассеяние света в щелевых кремниевых микроструктурах, заполненных различными диэлектрическими веществами.
3. Исследовать межзонную фотолюминесценцию и ее поляризационные характеристики для щелевых кремниевых микроструктур с различной степенью пассивации поверхностных дефектов.
4. Исследовать влияние равновесных и неравновесных носителей заряда на комбинационное рассеяние света в щелевых кремниевых микроструктурах.
5. Экспериментально и теоретически исследовать влияние свободных носителей заряда на эффективный показатель преломления щелевых

кремниевых микроструктур.

6. Изучить влияние наноструктурирования щелевых кремниевых микроструктур на их фотолюминесцентные свойства и эффективность комбинационного рассеяния света.

Для решения поставленных задач был применен комплекс различных **методов исследования**, включающий поляризационно-чувствительную ИК Фурье-спектроскопию, сканирующую электронную микроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния света и фотолюминесценцию, а также спектроскопию электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

**Достоверность полученных результатов** обеспечена применением набора взаимно-дополняющих экспериментальных методик, а также детальным анализом физических явлений и процессов, определяющих оптические свойства исследуемых структур. В значительной степени достоверность полученных результатов подтверждается хорошим согласием между экспериментально полученными данными и значениями, рассчитанными в рамках общепринятых физических моделей.

**Автор защищает:**

1. Вывод о возможности усиления комбинационного рассеяния света на краю фотонной запрещенной зоны в периодических слоистых структурах, сформированных на основе пористого кремния.
2. Вывод о многократном возрастании интенсивности сигнала комбинационного рассеяния света на фонах кристаллической решетки кремния в щелевых кремниевых микроструктурах с толщиной стенок от 1 до 7 мкм и периодом от 4 до 24 мкм при возбуждении светом с длинами волн 0.488, 0.633 и 1.064 мкм по сравнению с пластинами c-Si.
3. Утверждение о линейной зависимости интенсивности комбинационного рассеяния света в щелевых кремниевых микроструктурах от логарифма концентрации свободных носителей заряда в диапазоне от  $10^{15}$  до  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>.

4. Вывод об усилении сигнала комбинационного рассеяния света на колебательных модах молекул, конденсированных в щелевых кремниевых микроструктурах.
5. Утверждение о росте концентрации фотовозбужденных носителей заряда и возрастании интенсивности межзонной фотолюминесценции в щелевых кремниевых микроструктурах по сравнению с подложкой c-Si при возбуждении излучением с длиной волны 1.064 мкм, а также результаты по влиянию обработки поверхности кремниевых микроструктур на интенсивность их фотолюминесценции.
6. Вывод о зависимости эффективных показателей преломления и величины двулучепреломления в щелевых кремниевых микроструктурах в ИК диапазоне спектра от значения концентрации свободных носителей заряда, а также предложенное теоретическое описание экспериментальных результатов на основе модели эффективной среды с учетом влияния свободных носителей заряда по модели Друде-Лоренца.
7. Новые данные по влиянию наноструктурирования щелевых кремниевых микроструктур на фотолюминесценцию и комбинационное рассеяние света в них, которые заключаются в появлении интенсивной фотолюминесценции в диапазоне 550 – 900 нм, связанной со слоем кремниевых нанокристаллов на поверхности кремниевых стенок и увеличении интенсивности комбинационного рассеяния света на ТО-фононах кристаллической решетки кремния.

**Научная новизна** результатов, полученных в диссертации:

- 1) Экспериментально и теоретически продемонстрирована возможность увеличения эффективности комбинационного рассеяния света на краю фотонной запрещенной зоны в периодических структурах, сформированных на основе пористого кремния.
- 2) Обнаружено многократное увеличение интенсивности комбинационного рассеяния света в щелевых кремниевых микроструктурах, полученных методом реактивного ионного травления, при возбуждении их видимым

или инфракрасным излучением по сравнению с пластинами c-Si.

- 3) Установлено, что усиление комбинационного рассеяния света в щелевых кремниевых микроструктурах при возбуждении светом с длиной волны 1.064 мкм связано с эффектом слабой локализации излучения в кремниевых стенках толщиной порядка нескольких микрометров.
- 4) Обнаружено многократное увеличение эффективности рамановского рассеяния света на локальных колебаниях молекул, адсорбированных на поверхности стенок в щелевых кремниевых микроструктурах, что позволяет использовать их для построения высокочувствительных сенсоров на молекулы с оптическим методом считывания информации.
- 5) Экспериментально найдена зависимость интенсивности сигнала комбинационного рассеяния света на длине волны 1.064 мкм в щелевых кремниевых микроструктурах от логарифма концентрации свободных носителей заряда в диапазоне от  $10^{15}$  до  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>.
- 6) Обнаружено, что щелевые кремниевые микроструктуры при возбуждении излучением с длиной волны 1.064 мкм обладают более интенсивной по сравнению с подложкой c-Si фотолюминесценцией, обусловленной межзонной излучательной рекомбинацией носителей заряда.
- 7) Впервые экспериментально и теоретически изучено влияние свободных носителей заряда на величину двулучепреломления и дихроизм в щелевых кремниевых микроструктурах.
- 8) Впервые исследовано влияние наноструктурирования поверхности кремниевых стенок щелевых кремниевых микроструктур на их фотолюминесцентные свойства и явление комбинационного рассеяния света в таких структурах.

**Научная и практическая значимость работы** заключается в получении новых данных, которые являются важными как для понимания влияния структурных параметров многослойных кремниевых микро- и наноструктур на их электронные и оптические свойства, так и в прикладном плане – для создания сенсоров на молекулы с оптическим методом считывания

информации и новых элементов для управления светом на основе кремния.

**Личный вклад.** Роль диссертанта в экспериментальных исследованиях и теоретическом анализе полученных результатов является определяющей.

**Апробация результатов работы.**

Материалы, вошедшие в диссертацию, опубликованы в 10 работах, из которых 4 статьи в научных журналах и сборниках и 6 тезисы в сборниках докладов и трудов конференций. Апробация работы проходила на следующих конференциях: Ломоносовские чтения 2006, секция Физика, Москва, Россия 2006; 5<sup>th</sup> International Conference on Porous Semiconductors – Since and Technology (PSST 2006), Sitges-Barcelona 2006; 3<sup>rd</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2006), Chisinau, Moldova 2006; 3<sup>rd</sup> International Conference on Micro-Nanoelectronics, Nanotechnology & MEMs (Micro&Nano 2007), Athens, Greece 2007; XI Всероссийская школа-семинар “Волновые явления в неоднородных средах”, Звенигород, Россия 2008; 4<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2008), Chisinau, Moldova 2008.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и основных выводов, списка цитируемой литературы, содержащей 122 наименования. Общий объем работы составляет 149 страниц машинописного текста, включая 80 рисунков и 4 таблицы.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

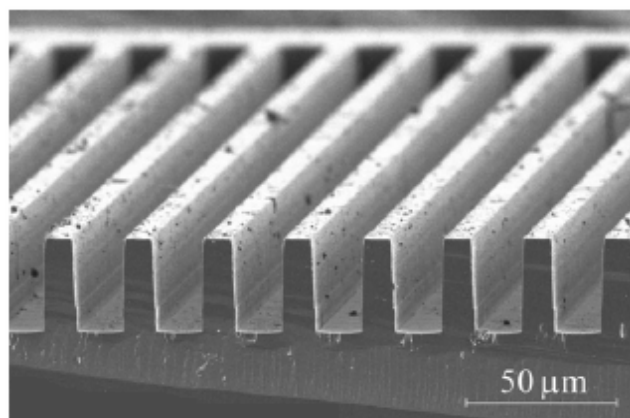
**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, поставлены задачи исследований, дан анализ научной новизны полученных результатов и их практической ценности, приведены положения, выносимые на защиту, а также представлен перечень конференций, в рамках которых проходила апробация работы, и список публикаций.

**Первая глава** является обзором литературы и посвящена изложению основных методов формирования щелевых кремниевых микроструктур, а также имеющихся в научной литературе данных по оптическим свойствам ЩКС и



ПК. В разделе 1.1 обсуждаются основные методы формирования ЩКС, такие как анизотропное жидкостное химическое и реактивное ионное травление, позволяющие получать полупроводниковые структуры микронного и субмикронного размеров. В разделе 1.2 содержится информация об оптических свойствах ЩКС. Делается вывод, что в дальнем ИК диапазоне спектра ЩКС представляют собой одноосный двулучепреломляющий кристалл с оптической осью, направленной перпендикулярно кремниевым стенкам. Наблюдаемая анизотропия оптических свойств ЩКС является проявлением явления двулучепреломления формы [10]. Ранее в ЩКС с субмикронным периодом был обнаружен значительный рост интенсивности КРС, однако причины данного эффекта не были окончательно установлены [11]. В целом, имеющиеся литературные данные свидетельствуют о возможности значительной модификации оптических свойств микронных и субмикронных слоистых структур по сравнению с с-Si. Раздел 1.3 посвящен описанию оптических свойств одномерных слоистых кремниевых структур. Показано, что ЩКС, а также периодические многослойные структуры на основе ПК, обладают свойствами ФК с высоким оптическим качеством. В разделе 1.4 рассматриваются ФЛ свойства субмикронных структур и наноструктур на основе с-Si. Как следует из литературных данных, для кремниевых наноструктур с характерными размерами менее 10 нм может наблюдаться ФЛ в видимом диапазоне спектра, которая обусловлена проявлением квантово-размерного эффекта. В разделе 1.5 сформулированы выводы из обзора литературы и поставлены задачи исследования.

Во второй главе приведены данные об исследуемых образцах, описаны методики экспериментов, а также изложены модели, в рамках



**Рис. 1.** Изображение в сканирующем электронном микроскопе образца ЩКС, полученного методом глубокого реактивного ионного травления.

которых проводился анализ полученных экспериментальных данных. В разделе 2.1 рассмотрена методика формирования ЩКС методами анизотропного химического травления в растворе КОН и глубокого реактивного ионного травления в плазме SF<sub>6</sub> (см. рис. 1). Параметры подложек, используемых для формирования ЩКС, а также структурные характеристики исследованных образцов, приведены в Таблице 1.

**Таблица 1.** Структурные параметры образцов ЩКС.

Подложка	Период структуры $A$ , мкм	Толщина кремниевой стенки $d_{Si}$ , мкм	Толщина щели $d_{air}$ , мкм	Пористость $p$ , %	Глубина щелей $h$ , мкм
<b>Анизотропное жидкостное химическое травление</b>					
c-Si:B ( $\rho=1-10$ Ом·см)	4 – 7	1 – 4.7	1.3 – 5.4	32 – 77	15 – 60
c-Si:B ( $\rho=25-45$ мОм·см)	4 – 7	2 – 4.7	1.3 – 4.4	32 – 63	65 – 80
c-Si:As ( $\rho=1-10$ мОм·см)	4 – 7	2 – 2.6	2 – 4.4	50 – 63	70
<b>Глубокое реактивное ионное травление</b>					
c-Si:As ( $\rho=10$ Ом·см)	8 – 24	2.3 – 7	5.7 – 17	66 – 72	20

В разделе 2.2 изложена методика изготовления многослойных кремниевых структур на основе ПК, которые формировались посредством электрохимического травления подложки c-Si:B с удельным сопротивлением 10–20 мОм·см в электролите на основе плавиковой кислоты (HF 48 %) с этанолом (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), взятых в соотношении 1:1. При этом в процессе травления происходило периодическое изменение плотности тока травления для формирования многослойной структуры с периодическим чередованием слоев различной пористости. Структурные параметры и обозначения исследованных многослойных структур на основе ПК приведены в Таблице 2. В разделе 2.3 рассматривается процесс наноструктурирования ЩКС. Для изготовления образцов было использовано химическое травление, которое происходило в смеси азотной (HNO<sub>3</sub> 70%), плавиковой (HF 48%) и уксусной

**Таблица 2.** Параметры образцов многослойных структур на основе ПК.

Образец	Геометрия эксперимента	Плотности токов травления, мА/см <sup>2</sup>	Показатели преломления слоёв	Толщины слоев, нм	Количество пар слоев	Центр ФЗЗ, см <sup>-1</sup> (мкм)
ФК-1	отражение	$j_1=10$ $j_2=40$	$n_1 = 2.53$ $n_2 = 2.32$	$d_1 = 100$ $d_2 = 110$	15	8495 (1.177)
ФК-2	отражение	$j_1=10$ $j_2=40$	$n_1 = 2.53$ $n_2 = 2.32$	$d_1 = 96$ $d_2 = 110$	15	10000 (1)
ФК-3	пропускание	$j_1=20$ $j_2=30$	$n_1 = 2.49$ $n_2 = 2.39$	$d_1 = 96$ $d_2 = 114$	30	9780 (1.022)

(СН<sub>3</sub>СООН 99.8%) кислот. Перед травлением образцы предварительно окислялись в течение 15 минут в растворе серной кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95%) и дистиллированной воды (H<sub>2</sub>O), взятых в соотношении 1:1. Время травления составляло от 0.5 до 3 минут. В результате получались структуры с пористым слоем на поверхности, который имел толщину 40 – 120 нм. **В разделе 2.4** изложена методика измерений спектров КРС при возбуждении образцов лазерным излучением с длинами волн 0.488, 0.633 и 1.064 мкм. **В разделе 2.5** описана методика измерения спектров пропускания (отражения) исследуемых образцов методами поляризационно-чувствительной ИК спектроскопии. Расчет показателей преломления образцов осуществлялся путем анализа интерференционной картины спектров пропускания (отражения) с учетом порядка интерференционного максимума по формуле:  $2d \cdot n = m \cdot \lambda$ , где  $m$  – целое число,  $d$  – толщина щелевого слоя. **В разделе 2.6** рассмотрена методика измерения спектров ФЛ для исследуемых образцов. В качестве источников возбуждающего излучения использовались: 1) импульсный N<sub>2</sub>-лазер (энергия квантов  $h\nu = 3.7$  эВ); 2) непрерывный Ar<sup>+</sup> лазер (энергия квантов  $h\nu = 2.55$  эВ); 3) непрерывный Nd:YAG лазер (энергия квантов  $h\nu = 1.17$  эВ). **В разделе 2.7** описан метод измерения спектров ЭПР для образцов ЩКС. Измерения проводились на ЭПР-спектрометре BRUKER ELEXSYS 500 (рабочая частота 9.5 ГГц - X-диапазон, чувствительность  $5 \cdot 10^{10}$  спин/Гц). **В разделе 2.8** приведен метод характеристических матриц, используемый для расчета спектров пропускания (отражения) многослойных структур на основе ПК. Дано

обоснование использования данного метода, а также приведены рамки его применимости. В разделе 2.9 изложены основные подходы для расчета оптических характеристик ЩКС и показана обоснованность применения модели эффективной среды и модели Друде-Лоренца, описывающей взаимодействие свободных носителей заряда со светом. Также представлены результаты расчета дисперсии эффективных показателей преломления и коэффициентов поглощения ЩКС в дальнем ИК диапазоне спектра с учетом влияния СНЗ. Помимо этого, рассмотрено изменение величины двулучепреломления ЩКС при изменении пористости структуры для ЩКС с различной концентрацией СНЗ.

**Третья глава** посвящена исследованию КРС в кремниевых микроструктурах. В разделе 3.1 представлены экспериментальные данные и их теоретический анализ для КРС в многослойных структурах на основе ПК. В рамках квазистатического приближения, когда потери на поглощение невелики, величина интенсивности КРС определяется дисперсией линейных оптических характеристик структуры [6]:

$$I_R(\nu) \sim \left| \frac{\partial \chi_{eff}}{\partial \nu} \right|^2, \quad (1)$$

где  $\chi_{eff} = (n_{eff}^2 - 1)/4\pi$  – эффективная диэлектрическая проницаемость структуры,  $n_{eff}$  – эффективный показатель преломления структуры.

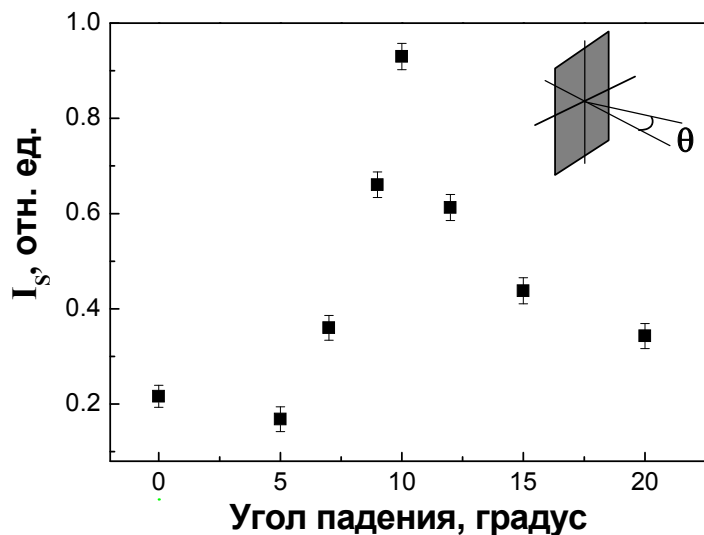
Величина эффективного показателя преломления многослойной структуры на основе ПК является в общем случае комплексной величиной и претерпевает сильные изменения на краю ФЗЗ. Действительная часть  $n_{eff}$  определяется следующим выражением [12]:

$$\text{Re } n_{eff} = \frac{\Delta\varphi \cdot \lambda}{2\pi \cdot L}, \quad (2)$$

где  $\Delta\varphi$  – разность фаз падающей на структуру и прошедшей через нее волн,  $\lambda$  – длина волны света,  $L$  – толщина многослойной структуры.

В работе установлено, что полученные образцы многослойных структур на основе ПК обладали свойствами ФК, спектр отражения которых хорошо

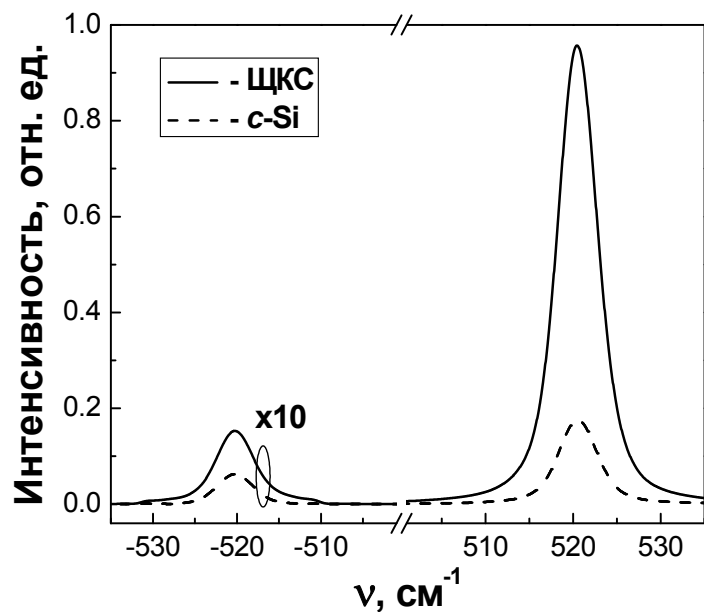
описывается теоретической зависимостью, рассчитанной посредством метода характеристических матриц. Поскольку эффективная диэлектрическая проницаемость ФК резко изменяется на границах ФЗЗ, то зависимость  $\partial\chi_{eff}(\nu)/\partial\nu$  имеет ярко выраженные максимумы, соответствующие границам ФЗЗ. Посредством



**Рис. 2.** Зависимость интенсивности стоксовой компоненты КРС для образца ФК-1 от угла падения излучения накачки. На вставке изображена геометрия эксперимента.

изменения угла падения излучения на образец в работе осуществлялось плавное изменение функции  $\chi_{eff}(\nu)$ , что приводило к изменению эффективности КРС на частоте  $520.5 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей рассеянию на ТО-фононах в с-Si (см. рис. 2). Установлено, что максимум интенсивности КРС достигался при угле падения, соответствующем максимальному значению величины  $|\partial\chi_{eff}(\nu)/\partial\nu|$ , что в соответствии с соотношением (1) приводило к росту интенсивности сигнала КРС.

**В разделе 3.2** представлены результаты исследования КРС в ЩКС, полученных различными методами. Обнаружено, что в образцах ЩКС наблюдается многократное увеличение интенсивности сигнала КРС по сравнению с подложкой с-Si (см. рис. 3). Было проведено



**Рис. 3.** Спектры КРС ЩКС, полученной методом анизотропного жидкостного химического травления, и подложки с-Si при возбуждении излучением с  $\lambda = 1.064 \text{ мкм}$ .

исследование КРС в ЩКС при возбуждении как видимым светом ( $\lambda = 0.488$  мкм,  $0.632$  мкм), так и при возбуждении ИК излучением ( $\lambda = 1.064$  мкм). Для ЩКС, полученных методом жидкостного химического травления, при возбуждении видимым светом, наблюдался относительно слабый ( $\sim 25\%$ ) рост интенсивности сигнала КРС по сравнению с подложкой c-Si. Тогда как для образцов, полученных методом реактивного ионного травления, имело место увеличение интенсивности сигнала КРС примерно в 4 раза. Такое различие можно объяснить наличием в ЩКС, полученных методом жидкостного химического травления, периодически расположенных широких ( $\sim 20$  мкм) непротравленных полос c-Si. Для ЩКС, полученных методом ионного травления, при возбуждении видимым светом наблюдается линейный рост интенсивности стоксовой компоненты КРС с уменьшением толщины кремниевой стенки. Такое изменение интенсивности стоксовой компоненты можно объяснить увеличением эффективного объема среды, взаимодействующего с излучением, при уменьшении толщины кремниевой стенки.

При возбуждении ИК излучением усиление сигнала КРС в ЩКС по сравнению с подложкой c-Si оказывается практически одинаковым для образцов, изготовленных различными методами. Для исследуемых структур наблюдается многократный ( $\sim 8$  раз) рост интенсивности линий КРС по сравнению с подложкой c-Si, который обусловлен эффектами слабой локализации излучения в кремниевых стенках, в результате чего происходит увеличение объема вещества, взаимодействующего с излучением накачки. Помимо этого, в ЩКС наблюдается анизотропия сигнала КРС при возбуждении излучением с поляризацией параллельной и перпендикулярной кремниевым слоям в образцах. Данная анизотропия может быть объяснена как различием коэффициентов поглощения, так и разными коэффициентами отражения для возбуждающего излучения с различной поляризацией.

**В разделе 3.3** приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что в ЩКС при возбуждении излучением с

$\lambda = 1.064$  мкм имеет место слабая локализация излучения в кремниевых слоях, которые играют роль плоских волноводов для возбуждающего, отраженного и рассеянного света. Установлено, что отношение интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент КРС значительно возрастает при увеличении длины волны возбуждающего света с 0.488 до 1.064 мкм. Рост данного отношения для ЩКС трудно объяснить лишь разностью коэффициентов поглощения стоксовой и антистоксовой компонент, что подтверждает гипотезу о слабой локализации излучения в ЩКС. Также данная гипотеза подтверждается поляризационными зависимостями интенсивности сигнала стоксовой компоненты КРС от угла поворота поляризации возбуждающего излучения. В отличие от подложки c-Si, для которой имеет место определенная поляризационная зависимость, для ЩКС наблюдается полная изотропизация поляризационной зависимости интенсивности стоксовой компоненты КРС.

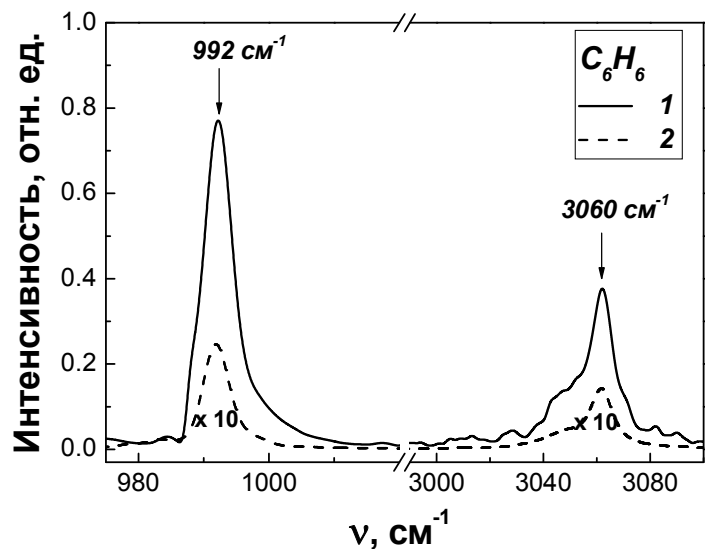
Экспериментально измеренная зависимость интенсивности стоксовой компоненты КРС от глубины ЩКС имеет вид прямой пропорциональности, что подтверждает предположение о слабой локализации излучения в кремниевых слоях. Действительно, при увеличении глубины ЩКС происходит увеличение эффективного пути, который проходит излучение. Еще одним доказательством, подтверждающим эффект слабой локализации излучения в кремниевых стенках, является обнаруженное в работе монотонное уменьшение интенсивности стоксовой компоненты КРС с ростом показателя преломления вещества, заполняющего щели.

**В разделе 3.4** представлены данные по КРС веществ, внедренных в щели ЩКС. Исследование КРС веществ, конденсированных в щели ЩКС, обнаружило многократное (10 - 20 раз) увеличение интенсивности сигнала рамановского рассеяния света на локальных колебаниях молекул, помещенных в образцы ЩКС, как при возбуждении видимым излучением, так и при возбуждении ИК излучением (см. рис. 4). Такое увеличение интенсивности линий КРС для веществ, размещенных в ЩКС, обусловлено многократным увеличением эффективного объема вещества, взаимодействующего с

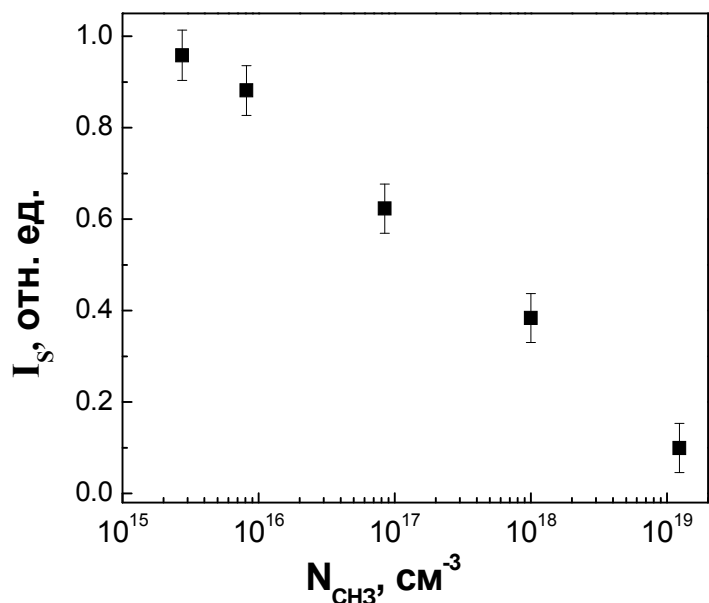
излучением. Данный эффект увеличения эффективности КРС на колебательных модах молекул, помещенных в щели щелевой микроструктуры, открывает возможность использования таких структур для построения высокочувствительных

сенсоров на молекулы с оптическим методом считывания информации.

**В разделе 3.5** произведен анализ данных по КРС в ЩКС с различной концентрацией СНЗ в кремниевых слоях при возбуждении излучением с  $\lambda = 1.064$  мкм. В работе обнаружена практически линейная зависимость интенсивности сигнала КРС от логарифма концентрации СНЗ ( $N_{\text{СНЗ}}$ ) в кремниевых слоях в диапазоне от  $10^{15}$  до  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> (см. рис. 5). Наблюдаемое уменьшение интенсивности сигнала рамановского рассеяния света с ростом  $N_{\text{СНЗ}}$  может быть обусловлено как увеличением коэффициента поглощения света на СНЗ, так и эффектом Фано (при  $N_{\text{СНЗ}} > 10^{18}$  см<sup>-3</sup>). Это позволяет использовать КРС в качестве бесконтактного метода для определения



**Рис. 4.** Спектры КРС бензола, конденсированного в ЩКС (1), и его объемной фазы (2) при возбуждении светом с длиной волны 1.064 мкм. Стрелками указаны положения основных линий КРС бензола.



**Рис. 5.** Зависимость интенсивности стоксовой компоненты КРС в ЩКС от логарифма концентрации свободных носителей заряда в щелевой структуре при возбуждении излучением с длиной волны 1.064 мкм.

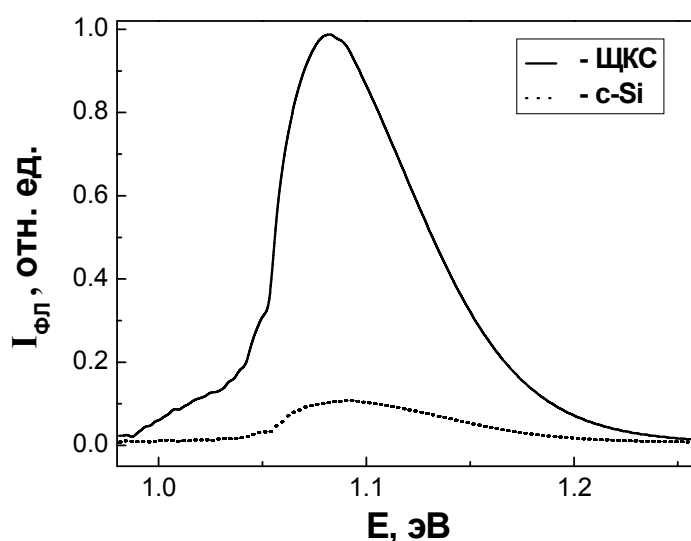


концентрации СНЗ в щелевых кремниевых микроструктурах.

**В разделе 3.6** обсуждается зависимость интенсивности КРС в кремниевых микроструктурах от интенсивности излучения накачки. Обнаружено, что как для многослойных структур на основе ПК, так и для ЩКС имеет место линейная зависимость интенсивности стоксовой компоненты КРС от интенсивности излучения накачки. Это говорит о том, что в этих структурах режим вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) не достигается, а реализуется режим спонтанного КРС. Возможно, это связано с тем, что в исследуемых структурах рост величины компонент тензора рамановского рассеяния был недостаточным для компенсации потерь и реализации режима ВКР.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования межзонной ФЛ и ее поляризационных характеристик для ЩКС, а также влияния обработки поверхности на скорость поверхностной рекомбинации в таких структурах. Кроме этого, проведено исследование влияния равновесных и неравновесных СНЗ на величину эффективных показателей преломления и двулучепреломления в ЩКС.

**В разделе 4.1** приведены экспериментальные данные по межзонной ФЛ и ее поляризационным зависимостям для ЩКС при возбуждении излучением с  $\lambda = 1.064$  мкм. Было обнаружено, что для ЩКС интенсивность сигнала ФЛ приблизительно в 10 раз выше, чем для подложки c-Si (см. рис. 6). Такой рост интенсивности сигнала ФЛ для ЩКС можно объяснить как уменьшением скорости поверхностной рекомбинации, так и многократным возрастанием объема вещества,



**Рис. 6.** Спектры межзонной ФЛ для ЩКС ( $A = 5$  мкм,  $h = 30$  мкм) и подложки c-Si при возбуждении излучением с длиной волны 1.064 мкм.

взаимодействующего с излучением накачки, вследствие эффекта слабой локализации излучения в кремниевых слоях. Эксперименты показали, что межзонная ФЛ в ЩКС имеет преимущественную поляризацию вдоль направления, определяемого ориентацией кремниевых слоев в структуре, что объясняется эффектом анизотропии формы.

**В разделе 4.2** рассмотрено влияние обработки поверхности на рекомбинацию неравновесных носителей заряда в ЩКС. Установлено, что обработка поверхности ЩКС может привести к многократному росту интенсивности сигнала межзонной ФЛ. Данный рост объясняется существенным уменьшением скорости поверхностной рекомбинации для ЩКС. Для детального исследования влияния обработки поверхности на величину сигнала межзонной ФЛ в ЩКС образцы были подвергнуты различным физико-химическим обработкам. Обнаружено, что наибольший рост интенсивности ФЛ наблюдается при обработке поверхности микроструктур раствором  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , что указывает на высокий уровень пассивации поверхностных центров безызлучательной рекомбинации. При химическом окислении в растворе  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$  наблюдалось уменьшение интенсивности ФЛ практически до уровня исходного образца, что говорит о существенном увеличении концентрации дефектов на поверхности стенок ЩКС. Проведенное методом ЭПР спектроскопии исследование позволило установить, что доминирующими дефектами в ЩКС являются, так называемые,  $P_b$  – центры, которые представляют собой оборванную связь кремния на границе раздела  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . Рассчитанные из спектров ЭПР концентрации  $P_b$  – центров в расчете на единицу поверхности ЩКС, хорошо объясняют изменение интенсивности межзонной ФЛ при различных обработках поверхности.

**В разделе 4.3** представлены результаты исследования влияния равновесных СНЗ на оптические характеристики ЩКС в среднем и дальнем ИК диапазонах спектра. Учитывая, что характерные размеры кремниевых слоев в изучаемых образцах составляют единицы микрометров, для рассмотрения такого влияния была использована классическая модель Друде-Лоренца,

согласно которой частотная зависимость диэлектрической проницаемости может быть записана в виде:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\nu_p^2}{\nu^2 + i \cdot g \cdot \nu}, \quad (3)$$

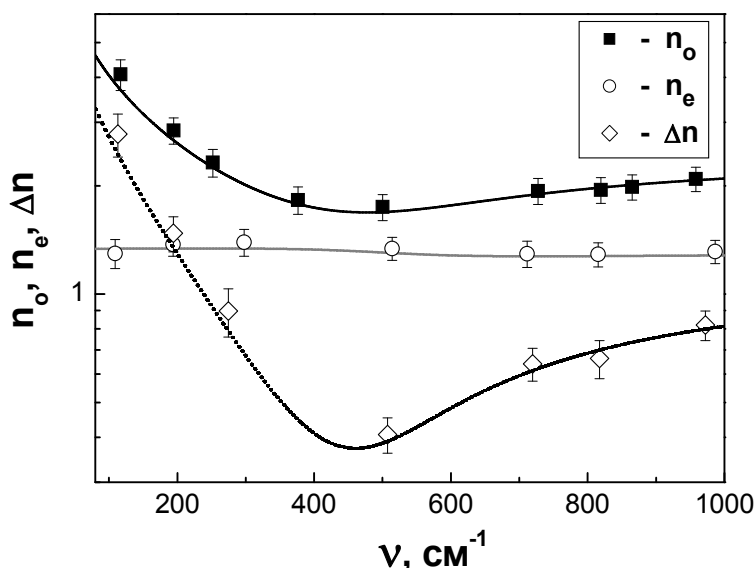
где  $\varepsilon_{\infty}$  – высокочастотная диэлектрическая проницаемость полупроводника,  $m^*$  – эффективная масса СНЗ, а  $\nu_p$  и  $g$  – плазменная частота и параметр затухания, соответственно. Для ЩКС с низкой концентрацией СНЗ ( $N_{\text{СНЗ}} \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) величины показателей преломления и двулучепреломления оказываются практически константами на всем протяжении рассматриваемого спектрального диапазона.

Для образцов, полученных на подложках с-Si с умеренным и высоким уровнем легирования ( $N_{\text{СНЗ}} = 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), наблюдается сильная модификация спектральных зависимостей показателей преломления и величины

двулучепреломления (см. рис. 7). В обоих случаях на спектральных зависимостях показателей преломления наблюдается участок

аномальной дисперсии, обусловленный вкладом СНЗ в эффективную диэлектрическую проницаемость гетеросистемы. Из рис. 7 также видно, что экспериментальные спектры хорошо описываются расчетными кривыми, полученными с использованием модели эффективной среды для слоистой системы, дополненной моделью Друде-Лоренца.

В разделе 4.4 рассмотрено влияние фотовозбужденных СНЗ на двулучепреломление ЩКС. Вклад СНЗ в эффективную диэлектрическую

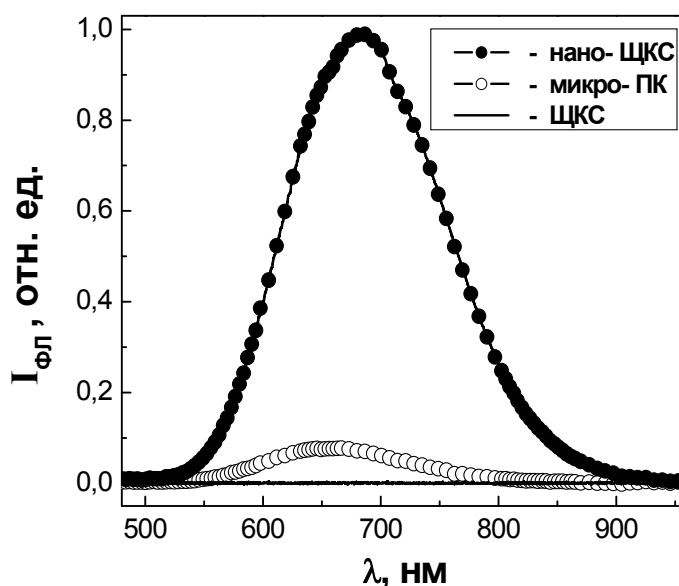


**Рис. 7.** Зависимости показателей преломления ( $n_o$ ,  $n_e$ ) и величины двулучепреломления ( $\Delta n$ ) от волнового числа для ЩКС ( $A = 5 \text{ мкм}$ ), полученной на подложке с  $\rho = 1-10 \text{ мОм}\cdot\text{см}$ . Сплошные линии – расчет по модели эффективной среды (пористость  $p = 0.56$ ,  $N_{\text{СНЗ}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $g = 420 \text{ см}^{-1}$ ).

проницаемость ЩКС может приводить к существенной модификации оптических свойств образцов и, в частности, величины двулучепреломления. Фотовозбуждение носителей заряда осуществлялось линейно поляризованным излучением с  $\lambda = 1.064$  мкм. Обнаружено, что с увеличением концентрации фотовозбужденных СНЗ происходит уменьшение коэффициента пропускания ЩКС в дальнем ИК диапазоне спектра, что хорошо описывается увеличением поглощения на СНЗ. При увеличении концентрации фотовозбужденных СНЗ наблюдалась существенная модификация спектральной зависимости величины двулучепреломления, а также уменьшение его абсолютного значения. При использованных интенсивностях фотовозбуждения до  $\sim 10$  Вт/см<sup>2</sup> удавалось достичь изменения величины двулучепреломления до 3%. Полученные экспериментальные данные хорошо описываются в рамках модели эффективной среды с учетом влияния СНЗ по модели Друде-Лоренца.

**Пятая глава** посвящена исследованию ФЛ и КРС в наноструктурированных ЩКС (нано-ЩКС). В разделе 5.1 представлены экспериментальные данные по ФЛ и КРС в изученных структурах. Обнаружено, что для всех исследованных образцов наблюдалась интенсивная ФЛ в виде широкой полосы в диапазоне 550–900 нм с максимумом на 650–700 нм. Данная ФЛ объясняется излучательной рекомбинацией экситонов в кремниевых нанокристаллах в слое микропористого кремния (микро-ПК), покрывающего стенки нано-ЩКС. Характерные спектры ФЛ нано-ЩКС и слоя микро-ПК, образовавшегося на подложке c-Si после химического травления при аналогичных условиях, представлены на рис. 8. Интенсивность сигнала ФЛ для нано-ЩКС многократно ( $\sim 10$  раз) превосходит интенсивность сигнала ФЛ для слоя микро-ПК. Помимо ФЛ в видимом диапазоне спектра, для нано-ЩКС наблюдалась межзонная ФЛ при возбуждении излучением с  $\lambda = 1.064$  мкм, которая существенно ( $\sim 3$  раз) превышала сигнал ФЛ для исходных образцов ЩКС. Данное увеличение интенсивности межзонной ФЛ можно объяснить уменьшением скорости поверхностной рекомбинации после процесса химического травления. Исследование КРС в образцах нано-ЩКС при

возбуждении излучением с  $\lambda = 0.488$  мкм показало, что интенсивность сигнала КРС для nano-ЩКС оказывается существенно больше, чем для исходных образцов ЩКС и слоя ПК, полученного при тех же условиях. Рост интенсивности сигнала КРС для nano-ЩКС можно объяснить уменьшением поглощения излучения в структуре, что увеличивает



**Рис. 8.** Спектры ФЛ для образца ЩКС, nano-ЩКС, и слоя микро-ПК на подложке c-Si, полученного при тех же условиях. Длина волны возбуждающего излучения 0.337 мкм.

объем вещества, взаимодействующего с излучением. Помимо многократного роста интенсивности сигнала КРС для образцов nano-ЩКС, полученных посредством химического травления ЩКС с наименьшей толщиной кремниевых стенок, наблюдалось существенное уширение линии КРС ( $\sim 2$  см<sup>-1</sup>), а также ее низкочастотный сдвиг до значения  $\sim 519$  см<sup>-1</sup>, что указывает на присутствие нитевидных кремниевых нанокристаллов с диаметрами 7 - 8 нм. Это говорит о том, что в полученных образцах пористый слой, покрывающий поверхность nano-ЩКС, представляет, по-видимому, двухфазную систему, состоящую из тонкого слоя люминесцирующих нанокристаллов и слоя более крупных нанокристаллов.

**Раздел 5.2** посвящен изучению поляризационных зависимостей интенсивности ФЛ в видимом диапазоне спектра для nano-ЩКС. Установлено, что ФЛ таких структур имеет преимущественную поляризацию вдоль кристаллографического направления, совпадающего с направлением кремниевых стенок в ЩКС, что можно объяснить анизотропией формы щелевой кремниевой микроструктуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В работе были изучены оптические свойства щелевых кремниевых микроструктур, сформированных и модифицированных различными методами, включая наноструктурирование поверхности кремниевых слоев, а также многослойных структур на основе пористого кремния, и выявлены основные закономерности влияния структурных параметров образцов и концентрации свободных носителей заряда в них на эффективные показатели преломления, двулучепреломление, дихроизм и эффективность комбинационного рассеяния света в таких системах. Были получены следующие основные результаты:

1. Теоретически и экспериментально продемонстрирована возможность многократного увеличения эффективности комбинационного рассеяния света ближнего инфракрасного диапазона спектра на краю фотонной запрещенной зоны в периодических слоистых структурах на основе пористого кремния.
2. Обнаружено увеличение (до 8 раз) интенсивности сигнала комбинационного рассеяния света видимого и ближнего инфракрасного диапазонов спектра в щелевых кремниевых микроструктурах с периодом от 4 до 24 мкм по сравнению с подложкой c-Si, что объясняется эффектами слабой локализации излучения в щелях и кремниевых слоях.
3. Установлено, что для щелевых кремниевых микроструктур интенсивность комбинационного рассеяния света при возбуждении светом с длиной волны 1.064 мкм практически линейно зависит от логарифма концентрации свободных носителей заряда в диапазоне от  $10^{15}$  до  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>, что объясняется поглощением света на свободных носителях заряда и эффектом Фано.
4. Обнаружено многократное (в 10-20 раз) увеличение интенсивности сигнала комбинационного рассеяния света на локальных колебаниях молекул (бензола, четыреххлористого углерода, этанола, ацетона), помещенных в щелевые кремниевые микроструктуры, что открывает

возможность использования таких структур для построения высокочувствительных сенсоров на молекулы с оптическим методом считывания информации.

5. Установлено, что величина сигнала межзонной фотолюминесценции в щелевых кремниевых микроструктурах при возбуждении излучением с длиной волны 1.064 мкм в 10-50 раз выше, чем для подложки c-Si, к тому же фотолюминесценция кремниевых микроструктур обладает преимущественной поляризацией, задаваемой ориентацией кремниевых структур.
6. Методом поляризационно-чувствительной инфракрасной спектроскопии исследованы спектральные зависимости показателей преломления и величины двулучепреломления в дальнем и среднем инфракрасном диапазонах спектра щелевых кремниевых микроструктур с различной концентрацией равновесных и неравновесных носителей заряда и установлено, что экспериментальные результаты для рассматриваемого диапазона спектра хорошо описываются в рамках модели эффективной среды с учетом взаимодействия света со свободными носителями заряда по модели Друде-Лоренца.
7. Исследованы оптические свойства модифицированных щелевых кремниевых микроструктур со слоями микропористого кремния на поверхности кремниевых стенок и обнаружено, что наноструктурирование поверхности стенок приводит к дополнительному росту интенсивности сигнала комбинационного рассеяния света при возбуждении видимым излучением, а также к появлению интенсивной фотолюминесценции в диапазоне 550 – 900 нм, обусловленной излучательной рекомбинацией экситонов в кремниевых нанокристаллах в микропористых слоях.

## Цитируемая литература

1. D. L. Kendall // *Ann. Rev. Mater. Science*, 1979, v. 9, pp. 373-403.
2. Е.В. Астрова, Т.С. Рогова, В.А. Толмачев, А.Д. Ременюк, J. Vij, A. Moore // *ФТП*, 2003, т. 37, вып. 4, с. 417–421.
3. В.А. Толмачев, Л.С. Границына, Е.Н. Власова, Б.З. Волчек, А.В. Нащекин, А.Д. Ременюк, Е.В. Астрова // *ФТП*, 2002, т. 36, вып. 8, с. 996–1000.
4. O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi // *Surface Science Report*, 2000, v. 38, pp. 1–126.
5. А. Ярив, П. Юх. *Оптические волны в кристаллах*, 1987, М.: Мир.
6. J. V. Renucci, R. N. Tyte, M. Cardona // *Phys. Rev. B*, 1975, v. 11, pp. 3885-3895.
7. Л.А. Осминкина, Е.В. Курепина, А.В. Павликов, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров // *ФТП*, 2004, т. 38, в. 5, с. 603-609.
8. A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.G. Calcott // *J. Appl. Phys*, 1997, v. 82, pp. 909 – 964.
9. B. Bulakh, N. Korsunskaya, L. Khomenkova, T. Stara, Ye. Venger, T. Kryshtab, A. Kryvko // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2009, v. 20, pp. 226–229.
10. М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики*, 1973, М.: Наука.
11. S. H. Zaidi, An-Sh. Chu, S. R. J. Brueck // *J. Appl. Phys.*, 1996, v. 80, pp. 6997–7008.
12. Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров // *УФН*, 2007, т. 177, № 6, с. 619-673.



## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. L.A. Osminkina, A.S. Vorontsov, S.A. Kutergin, A.E. Tkachenko, D.A. Mamichev, A.V. Pavlikov, E.A. Konstantinova, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov “Influence of iodine molecule adsorption on electronic properties of porous silicon studied by FTIR and EPR spectroscopy” // *Phys. Status Solidi (c)*, 2007, v. 4, Issue 6, pp. 2121-2125.
- A2. Н.А. Пискунов, С.В. Заботнов, Д.А. Мамичев, Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров “Модификация двулучепреломляющих свойств наноструктурированного кремния при изменении уровня легирования подложки бором” // *Кристаллография*, 2007, т. 52, № 4, стр. 711–715.
- A3. А.В. Зотеев, Л.А. Головань, Е.Ю. Круткова, А.В. Лактюнькин, Д.А. Мамичев, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко, Е.В. Астрова, Т.С. Перова “Усиление комбинационного рассеяния света в щелевых кремниевых структурах” // *ФТП*, 2007, т. 41, вып. 8, стр. 989–991.
- A4. D.A. Mamichev, V.Yu. Timoshenko, A.V. Zoteyev, L.A. Golovan, E.Yu. Krutkova, A.V. Laktyunkin, P.K. Kashkarov, E.V. Astrova, T.S. Perova “Enhanced Raman scattering in grooved silicon matrix” // *Phys. Status Solidi (b)*, 2009, v. 246, Issue 1, pp. 173-176.
- A5. Е.Ю. Круткова, Д.А. Мамичев, Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко. “Оптическая анизотропия кремниевых микро- и наноструктур” // *Ломоносовские чтения – 2006*, Москва, 18-25 апреля, 2006, с. 80-82.
- A6. L.A. Osminkina, A.S. Vorontsov, S.A. Kutergin, A.E. Tkachenko, D.A. Mamichev, A.V. Pavlikov, E.A. Konstantinova, V. Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov “Influence of iodine molecule adsorption on electronic properties of porous silicon studied by FTIR and EPR spectroscopy” // *Book of abstract of 5<sup>th</sup> International Conference on Porous Semiconductors – Since and Technology*, Sitges-Barcelona, Spain, 12-17 March, 2006, p. 326.

- A7. E.V. Astrova, L.A. Golovan, B.P. Gorshunov, P.K. Kashkarov, E.Yu. Krutkova, D.A. Mamichev, T.S. Perova, V.Yu. Timoshenko, A.A. Volkov “Optical anisotropy of silicon micro- and nanostructures” // 3<sup>rd</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, Moldova, 3-6 October, 2006, p. 227.
- A8. P.K. Kashkarov, L.A. Golovan, S.V. Zobotnov, D.A. Mamichev, V.Yu. Timoshenko “Novel photonic media based on nanostructured semiconductors and dielectrics” // 3<sup>rd</sup> International Conference on Micro-Nanoelectronics, Nanotechnology & MEMs, Athens, Greece, 18-21 November, 2007, abstract MN127.
- A9. Д.А. Мамичев, В.Ю. Тимошенко, Е.В. Астрова “Оптические свойства щелевых кремниевых структур” // XI Всероссийская школа-семинар “Волновые явления в неоднородных средах”, Звенигород, Россия, 26-31 мая, 2008, с. 7.
- A10. D.A. Mamichev, V.Yu. Timoshenko, V.A. Goryachev, T.S. Perova “Enhanced raman scattering in grooved silicon microstructures” // 4<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, Moldova, 23-26 September, 2008, p. 77