

# АНОМАЛЬНОЕ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ СВЕТА В СВОБОДНЫХ ОБРАЗЦАХ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

*М. Е. Компан\*, Я. Салонен\*\*, И. Ю. Шабанов*

*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 15 июля 1999 г.

Обнаружено и исследовано двулучепреломление света в свободных образцах пористого кремния. Эффект интерпретирован как «двулучепреломление формы», т. е. эффект, вызванный строением материала из анизотропных образований с размерами меньше длины волны света и с преимущественной ориентацией. Экспериментально проверено, что образцы не обладают оптической активностью или оптической анизотропией в плоскости пленки пористого кремния. Выявлено, что эффект наблюдается при таком типе поляризации падающего света, который исключает возможность наблюдения двулучепреломления в однородной оптической среде, и не наблюдается в обычной геометрии эксперимента. Приводятся качественные объяснения аномальному характеру обнаруженного эффекта.

PACS: 78.20.Fm, 78.55.Mb

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Современная физика конденсированного состояния включает в рассмотрение все более сложные объекты. Именно к таким объектам относится пористый кремний, активно исследуемый в последнее десятилетие в связи с перспективами создания на его основе нового поколения оптоэлектронных приборов [1]. Напомним, что по существующим представлениям пористый кремний представляет собой самоформирующееся образование из кремниевых «квантовых проволок» с поперечными размерами до десятков ангстрем. Вследствие малости сечений проволок их свойства (и свойства материала в целом) в сильной степени определяются эффектами квантового конфайнмента в электронной и фононной подсистемах [2, 3]. Характер построения материала из отдельных нитей также влияет на свойства материала и является источником дополнительных эффектов (см., например, [4]).

Подобно другим сложным объектам, помимо «логичных» и потенциально полезных свойств пористый кремний демонстрирует неожиданные эффекты, природа которых пока остается загадочной. В частности, в [5] сообщалось о регистрации проявлений ферромагнетизма в пористом кремнии. В рабо-

те [6] при исследовании магнитооптического эффекта Фарадея в пористом кремнии было обнаружено уменьшение магнитооптического вращения при прохождении света через образец под углом к нормали к его поверхности. Предполагалось, что эффект был связан с регистрацией составляющей намагниченности, лежащей в плоскости образца. Однако последующие исследования показали, что при наклоне образца вне зависимости от присутствия магнитного поля изменяется поляризация проходящего света. Таким образом, обнаруженное изменение поляризации проходящего света оказалось результатом двулучепреломления света в пористом кремнии.

Авторам неизвестны работы по двулучепреломлению в пористом кремнии. Относительная простота структурных единиц (атомов кремния) и кубическая кристаллическая решетка, такая же, как в исходном кристаллическом кремнии (см. [1]), исключают основные причины, обычно ответственные за возникновение двулучепреломления в кристаллах. В то же время структурные элементы мезоскопического масштаба — квантовые проволоки — в силу анизотропии формы легко могли бы явиться причиной двулучепреломления даже в случае полной изотропии составляющего их материала. Существуют и специфические механизмы, которые могут приводить к двулучепреломлению в низкоразмерных объектах (см., например, [7]).

В настоящей работе описаны результаты экспе-

\*E-mail: kompan@solid.ioffe.rssi.ru

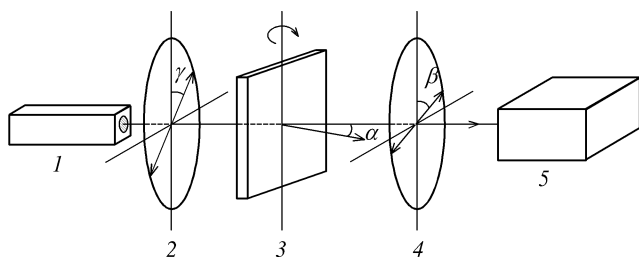
\*\*J. Salonen, Turku University, Finland.

риментальных исследований основных проявлений обнаруженного эффекта двулучепреломления в пористом кремнии.

## 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Образцы для исследований были получены анодным травлением стандартных кремниевых пластин с удельным сопротивлением 0.015–0.025 Ом/см и ориентацией (100), в смеси 40% HF с этанолом в соотношении 1 : 1 без дополнительного освещения образцов. Ток анодирования поддерживался на уровне 70 мА/см<sup>2</sup>. После 6–16 мин формирования слоя при указанных условиях плотность тока травления повышалась на порядок, что приводило к отделению сформировавшегося слоя от подложки. При этом получающиеся образцы имели толщину 15–50 мкм и пористость около 65%. Отделение образцов от подложки (исходного кристалла кремния) осуществлялось резким увеличением тока анодирования. При оптическом контроле образцы демонстрировали типичные для пористого кремния люминесценцию в оранжевой области спектра и сдвиг полосы рамановского рассеяния в сторону меньших энергий на 8–10 см<sup>-1</sup> вследствие конфайнмента в фоновой подсистеме.

В основной части экспериментов регистрировалась интенсивность света, прошедшего последовательно через линейный поляризатор, пленочный образец пористого кремния и анализатор в зависимости от углового положения последнего. Подобный способ описания поляризации света, согласно [8], называется проекционной картиной. Схема эксперимента и используемые далее в статье обозначения



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 — He–Ne-лазер; 2 — дополнительный поляризатор; 3 — образец; 4 — анализатор; 5 — фотоприемник. Буквами обозначены следующие углы:  $\alpha$  — между нормалью к плоскости образца и направлением падения света;  $\beta$  — угловое положение анализатора относительно оси вращения образца;  $\gamma$  — угловое положение поляризатора относительно той же оси

углов приведены на рис. 1. В свою очередь, проекционные картины регистрировались при различных углах между нормалью к поверхности образца и направлением распространения света. В опытах использовался линейно поляризованный свет, различным образом ориентированный ( $\gamma = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ ) относительно оси разворота образца. В типичном случае направление зондирующего луча, направление электрических колебаний световой волны и ось вращения были ориентированы вдоль осей декартовой системы координат. Эксперименты проводились с излучением маломощного (2–4 мВт) несфокусированного гелий-неонового лазера на длине волны 6328 Å при комнатной температуре.

Поскольку образцы пористого кремния не столь совершенны, как традиционные материалы для оптических поляризационных исследований, в эксперименте имелся разброс данных и нерегулярные отклонения регистрируемых зависимостей от тех, которые диктуются законами симметрии. С большой вероятностью подобные отклонения — результат существования неоднородностей в материале. Подобные отклонения не рассматривались; в материал статьи вошли регулярно наблюдаемые зависимости, типичные для целого ряда образцов.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

1. В экспериментах было обнаружено, что поворот образца (см. рис. 1) изменяет поляризацию прошедшего через него света. Наибольший эффект наблюдался в тех случаях, когда вектор  $\mathbf{E}$  линейно поляризованного падающего на образец света был ориентирован вдоль или перпендикулярно оси вращения образца, лежащей в его плоскости. Различие результатов в двух этих случаях было существенно меньше самого эффекта.

Представление о характере данных, непосредственно регистрируемых в эксперименте, дает рис. 2. Когда угол между плоскостью поляризации падающего света и осью вращения образца составляет  $\gamma = 45^\circ$ , эффект изменения поляризации практически не наблюдался. Соответствующая зависимость представлена на рис. 2а. При ориентации вектора  $\mathbf{E}$  световых колебаний параллельно или перпендикулярно оси поворота образца зависимости были существенно иные. На рис. 2б собраны проекционные картины, полученные при нескольких углах наклона образца ( $0^\circ < \alpha < 50^\circ$ ) относительно направления распространения света. Для всех кривых семейства  $\gamma = 90^\circ$  по оси абсцисс графиков отложен угол  $\beta$  поворота анализатора относительно положения скрещивания с анализатором, по оси ординат — интенсивность света,

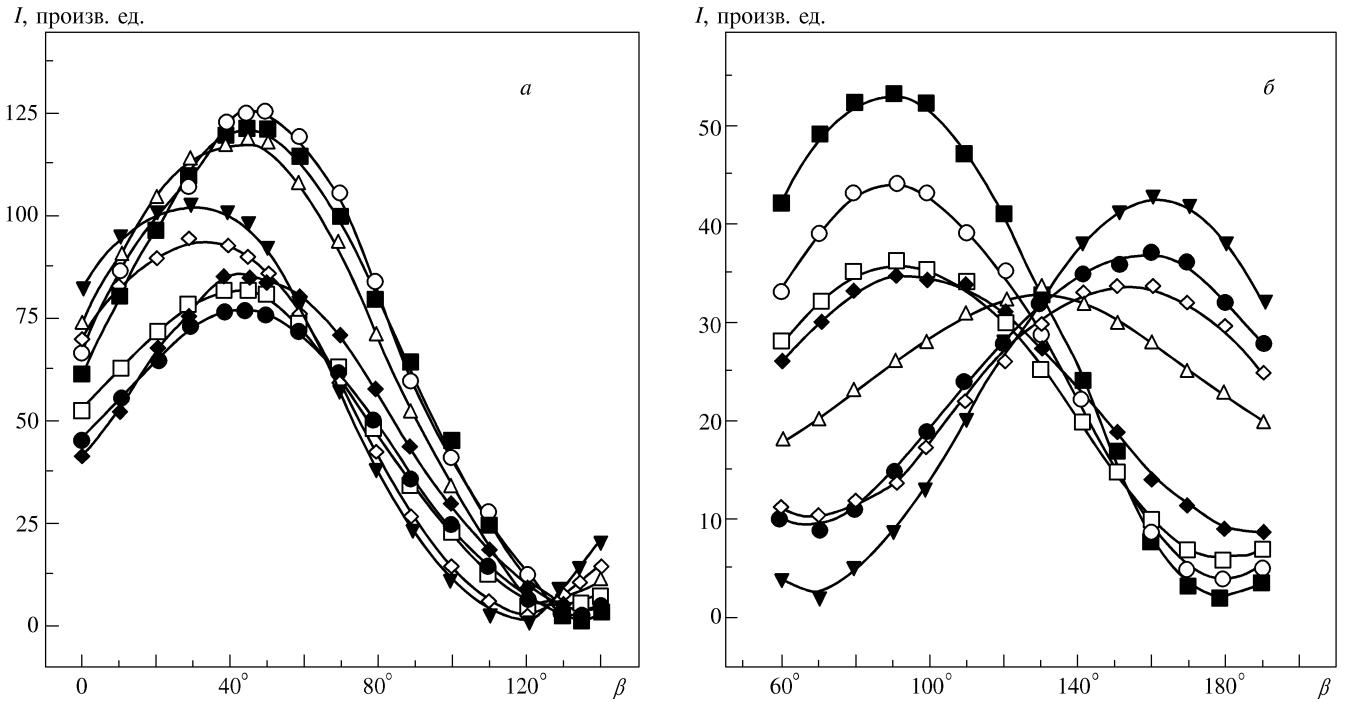


Рис. 2. Проекционные кривые для поляризации света, прошедшего пленочный образец пористого кремния для  $\gamma = 45^\circ$  (а),  $\gamma = 90^\circ$  (б) и для различных углов  $\alpha$  разворота образца:  $\blacksquare$  —  $\alpha = 0^\circ$ ;  $\circ$  —  $\alpha = 10^\circ$ ;  $\triangle$  —  $\alpha = 20^\circ$ ;  $\blacktriangledown$  —  $\alpha = 30^\circ$ ;  $\diamond$  —  $\alpha = 35^\circ$ ;  $\square$  —  $\alpha = 40^\circ$ ;  $\blacklozenge$  —  $\alpha = 45^\circ$ ;  $\bullet$  —  $\alpha = 50^\circ$

прошедшего через анализатор. Различные кривые семейства соответствуют различным углам поворота образца. Из рисунка видно, что при вращении образца изменяется проекционная картина, характеризующая поляризацию света. Важно отметить, что по мере поворота образца максимумы и минимумы проекционных картин меняются местами, причем для некоторых образцов многократно, в то время как точки пересечений кривых почти не сдвигаются.

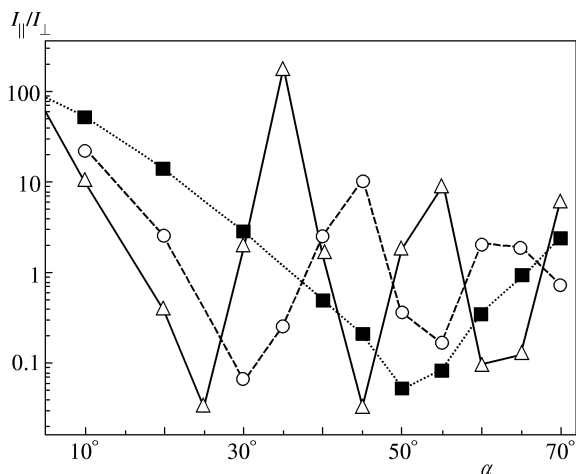
Эксперимент показал, что характер наблюдающихся кривых, в частности период чередования максимумов и минимумов, зависит от толщины образца. Это видно из графиков, приведенных на рис. 3: для образцов с большей толщиной период осцилляций (как функция угла поворота образца) меньше.

Для выяснения природы наблюдающегося эффекта на одном из образцов та же серия экспериментов была проведена повторно, после того как образец был импрегнирован парафиновым маслом (иммерсионная среда для микроскопов). Такая обработка образца уменьшила наблюдающийся эффект двулучепреломления приблизительно вдвое.

2. Была проведена серия дополнительных экспериментов, направленная на поиск других проявлений оптической анизотропии. Эти эксперименты по-

казали, что поляризация прошедшего через образец света не изменяется в случае, когда свет проходит через образец нормально к поверхности. На рис. 4 видно, что свет, прошедший через образец по этому направлению, полностью гасится линейным анализатором. Положение анализатора при этом точно совпадает с тем, при котором в установке гасится зондирующий луч в отсутствие образца. Общий ход зависимости достаточно точно повторяет закон Малюса (сплошная линия), что свидетельствует о том, что свет остался линейно поляризованным с тем же направлением поляризации, которую имел до прохождения через образец.

В случае, когда поляризатор и анализатор взаимно ориентированы для достижения максимального пропускания и образец расположен между ними так, что нормаль к его поверхности направлена вдоль светового пучка, вращение образца относительно нормали к его поверхности не приводило к периодическому изменению интенсивности света, пропущенного анализатором. Для некоторых образцов в таких опытах наблюдались изменения интенсивности до 30–40%, однако ни в одном случае не наблюдалась характерная угловая зависимость с периодом  $\pi/4$  (рис. 5). Последнее обстоятельство дает основание считать, что в тех случаях, когда измене-



**Рис. 3.** Отношения интенсивностей компонент с исходной поляризацией  $I_{\parallel}$  и ортогональной к ней  $I_{\perp}$  как функции угла поворота  $\alpha$  для трех образцов пористого кремния толщиной 15 (■), 30 (○) и 50 (△) мкм. График демонстрирует влияние толщины образца на частоту смены поляризации, вызванной поворотом образца

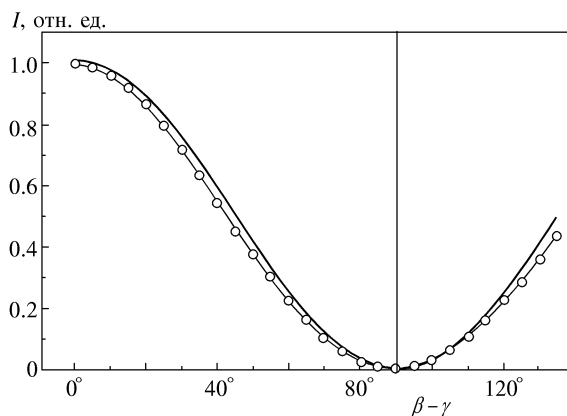
ние интенсивности наблюдалось, оно было вызвано просто недостаточным оптическим качеством образцов, а не наличием оптической анизотропии в плоскости образца.

Совокупность результатов экспериментов, описанных в п. 2, интерпретируется нами как однозначное свидетельство отсутствия в наших образцах (свободных пленках пористого кремния) а) заметной деполаризации линейно поляризованного света, б) вращения плоскости поляризации (немагнитного) и в) оптической анизотропии (оптической оси или ее проекции), лежащей в плоскости исследуемых пленок. Принимая во внимание, что образцы были получены из изотропного материала (кремния с его кубической решеткой) при такой процедуре, как травление, последний результат представляется совершенно естественным.

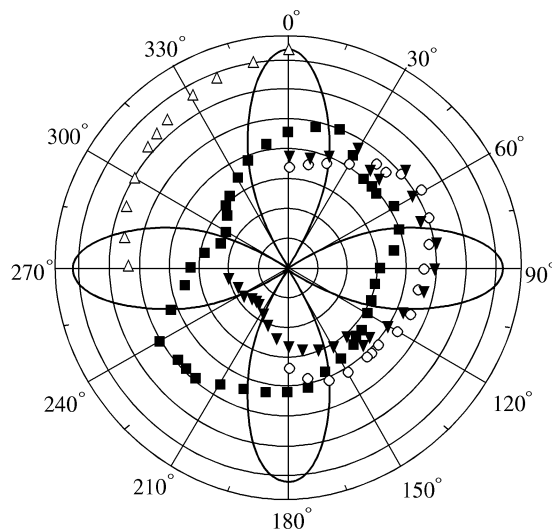
#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интерпретация обнаруженных фактов и выводы могут быть однозначно разделены на две группы.

1. В общих чертах обнаруженный эффект понятен, почти тривиален. В пленочном материале направления вдоль и перпендикулярно пленке могут быть неэквивалентными. В анизотропных материалах существуют собственные моды колебаний, обычно имеющие различную поляризацию. Эти моды,



**Рис. 4.** Зависимость интенсивности света, прошедшего поляризатор и анализатор, от угла  $\beta-\gamma$  между осями максимального пропускания с образцом пористого кремния между ними (кружки) и без образца, т. е. закон Малюса (сплошная линия). График демонстрирует отсутствие деполаризации и оптической активности в образце в направлении нормали к поверхности



**Рис. 5.** Зависимость интенсивности света, прошедшего последовательно поляризатор, образец и анализатор, от угла разворота образца при вращении его относительно нормали к его поверхности. Образец ориентирован нормально лучу света, анализатор и поляризатор исходно установлены в положение максимального пропускания. Кривые, представленные разными значками, соответствуют различным образцам. Сплошной кривой показан вид зависимости ( $\cos 4\varphi$ ), который указывал бы на наличие оптической оси в плоскости образца

обычно называемые обыкновенным и необыкновенным лучом, распространяются в кристалле без изменения типа колебания, однако скорости их распространения различны, что соответствует различным показателям преломления для этих мод. При изменении угла падения света на образец изменяются эффективные показатели преломления и оптические длины пути для обыкновенного и необыкновенного лучей.

В результате при выходе света из образца суперпозиция мод может привести к свету иной поляризации, нежели поляризация света при входе в образец. Поскольку изменение поляризации возникло из-за различия оптических путей двух компонент света в образце, это изменение должно возрасти при увеличении как толщины образца, так и угла между нормалью к образцу и направлением падения света. Обе эти тенденции ясно наблюдались в эксперименте, и ответственные за них эффекты легко описываются известными формулами [9].

Сдвиг фазы между компонентами, распространяющимися с различной скоростью, можно записать в виде

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} d(n_o - n_e).$$

Здесь  $\Delta n = n_o - n_e$  — разность показателей преломления между компонентами света с разной поляризацией,  $d$  — геометрическая длина пути света в образце ( $d = t / \cos\theta$  в случае прохождения света через образец толщиной  $t$  под углом  $\theta$ ). В свою очередь, угол  $\theta$  может быть найден по известному углу падения и коэффициенту преломления. Исходя из ранее полученных данных [10], средний коэффициент преломления можно считать известным ( $n = 1.75$  для пористости  $P = 65\%$ ). Отсюда, определив угол поворота образца, обеспечивающий поворот проекционной картины на  $90^\circ$  (что соответствует переходу от максимума к минимуму на проекционной картине типа приведенной на рис. 2 или сдвигу фаз  $\pi/2$  между компонентами с разной поляризацией), получим разность коэффициентов для двух типов волн  $\Delta n = 0.10$ , что существенно больше, чем, например, в  $\text{ZnGeP}_2$  [11] или  $(\text{Al})\text{GaInP}$  [12]. Разброс значений  $\Delta n$ , полученных для различных образцов, не превысил 20–25%.

Эксперимент с образцом, импрегнированным парафиновым маслом, однозначно указывает на причину оптической анизотропии. Как указывалось выше, одной из причин оптической анизотропии в пористом кремнии может быть преимущественная ориентация анизотропных элементов, образующих материал пористого кремния. Наличие в материале внутренних поверхностей, направленных определенным образом, с учетом необходимости выполне-

ния граничных условий для светового вектора  $\mathbf{E}$  приведет к различным величинам электрической проницаемости для различных направлений, т. е. к двулучепреломлению. Соответствующие формулы и терминология имеются в известной монографии Борна и Вольфа [9]. Можно считать, что размеры структурных элементов пористого кремния сравнимы или больше размера молекул масла, поэтому последнее может проникать в пористый материал, выравнивая разность коэффициентов преломления между отдельными элементами и средой между ними. (Дополнительно отметим, что, тем не менее, размеры этих анизотропных элементов должны быть меньше длины волны зондирующего света; в противном случае эксперимент обнаруживал бы рассеяние и деполяризацию, но не двулучепреломление.) Заполнение пространства между анизотропными элементами средой с коэффициентом преломления ( $n_{oil}$ ), промежуточным между коэффициентами преломления материала «квантовой проволоки» ( $n_{Si}$ ) и вакуума, с очевидностью уменьшит оптическую анизотропию и двулучепреломление, обусловленные наличием анизотропных структурных элементов. Поэтому результат опыта с импрегнированным образцом доказывает, что причина наблюдающейся анизотропии состоит в том, что материал образован анизотропными элементами, расположенными с некоторой преимущественной ориентацией (так называемое двулучепреломление формы [9]). Этот вывод, безусловно, согласуется с существующими представлениями о строении пористого кремния.

2. Однако попытка более детальной интерпретации результатов оказывается обескураживающе непродуктивной.

Прежде всего необходимо принять во внимание, что эффект наблюдается и при направлении колебаний светового вектора  $\mathbf{E}$  вдоль оси вращения образца. Этот факт делает бессмысленной приведенную выше формальную интерпретацию, по крайней мере, для случая оптически однородной среды. Действительно, при направлении вектора  $\mathbf{E}$  электрических колебаний света вдоль оси вращения образца ( $\gamma = 0$ , см. рис. 1) направление вектора  $\mathbf{E}$  не изменяется ни при входе света в образец, ни при выходе света;  $\mathbf{E}$  будет лежать в плоскости образца; будут отсутствовать также компоненты вектора, направленные по нормали к поверхности образца. Другими словами, компоненты с другой поляризацией при такой постановке эксперимента нет. В этих условиях изменение угла падения изменит длину оптического пути и фазу выходящего света относительно фазы света, который выходил нормально к поверхности. Но поскольку двух компонент с разной по-

ляризацией, для которых наклон образца изменял бы разность фаз, нет, то и изменения поляризации выходящего света тоже быть не может.

Такие компоненты могли бы возникнуть, если бы в образце была оптическая ось, проходящая под ненулевым углом к оси вращения. Однако эксперименты, описанные в п. 3.2, однозначно показывают, что такой оси нет.

*A priori* можно представить еще одну возможность: двулучепреломление сосуществует с вращением плоскости поляризации в материале. В этом случае направление колебаний вектора  $\mathbf{E}$  могло бы быть изменено за счет вращения плоскости поляризации, что фактически означало бы появление светового колебания с другой поляризацией, и между двумя основными типами волн могла бы возникать разность фаз в соответствии с приведенными выше формулами. Однако и эта возможность экспериментально не подтверждается — данные на рис. 4 ясно указывают, что вращения плоскости поляризации в образце нет.

3. Предложить интерпретацию наблюдавшимся эффектам удастся лишь на качественном уровне при существенном усложнении модели. Одна из возможностей — предположить, что образец неоднороден, так что свет, пропущенный через него, последовательно проходит, например, через области с различными направлениями вращения плоскости поляризации. В этом случае нормально прошедший через образец свет может сохранить плоскость поляризации, которая была у падающего света, как в описанном выше эксперименте. В то же время внутри образца поляризация направлена под углом к основным направлениям, так что поворот образца будет приводить к появлению фазового сдвига между компонентами и в этом случае к изменению поляризации.

Сделанное выше предположение в первую очередь подразумевает сложность (иерархичность) структуры пористого кремния. Само по себе оно не содержит необычных гипотез. В работах по этому материалу приводятся экспериментальные свидетельства, например, слоистости. При этом каждый слой в свою очередь образован совокупностью ориентированных «квантовых проволок» [13–15]. Подобная структура могла бы обеспечить, например, вращение плоскости поляризации на входе в слой и обратное вращение на выходе из него; суммарное вращение при проходе света нормально сквозь слой могло бы быть близким к нулю. Но уже при наклонном проходе слой с подобными свойствами мог бы демонстрировать и проявление дихроизма с зависимостями, аналогичными тем, которые наблюдались в наших экспериментах.

Такое предположение о скомпенсированном вращении плоскости поляризации позволяет связать в одной модели данные всех экспериментов. Однако в этом случае нетривиальным представляется сам факт точной компенсации вкладов отдельных областей. Достаточно вспомнить, что размагниченность (в среднем) обычного куска железа обеспечивается достаточно сложным комплексом явлений, минимизирующих объемную энергию магнитного поля. В принципе, сложное иерархическое построение пористого кремния из нано- и микрообъектов различного масштаба оставляет такую возможность — сбалансированное сочетание правого и левого вращений. Вопросом является, почему из гигантского набора возможностей природа выбирает именно такой вариант.

По отношению к пористому кремнию подобный вопрос последователен и уместен, поскольку само образование пористого кремния представляет собой самоформирование массива наноразмерных элементов, не вполне понятое на настоящий момент (см., например, [16]). Однако до настоящего времени попытки анализа относились лишь к процессу формирования собственно квантовых проволок. Обнаружение в настоящей работе двулучепреломления света указывает на то, что организация квантово-размерных элементов в единый материал — пористый кремний — нетривиальна и неслучайна, и этот вопрос требует специального исследования.

## 5. ВЫВОДЫ

Таким образом, в настоящей работе впервые обнаружено и исследовано двулучепреломление света в пористом кремнии. Комплекс результатов наблюдений формально легко интерпретируется как проявление двулучепреломления исследованного материала. Опыт с импрегнированным образцом однозначно указывает, что наблюдающееся двулучепреломление является так называемым двулучепреломлением формы и обусловлено строением материала из анизотропных объектов с некоторой преимущественной ориентацией последних.

Тем не менее корректное описание части экспериментальных данных известными формулами двулучепреломления не исчерпывает вопросов о природе наблюдавшихся эффектов. Всю совокупность результатов различных экспериментов удастся объяснить лишь на качественном уровне с привлечением достаточно сложных предположений о структуре материала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. P. J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
2. L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
3. I. Gregora, B. Champagnon, and A. Halimaoui, *J. Appl. Phys.* **75**, 3034 (1994).
4. М. Е. Компан, В. Б. Кулик, И. И. Новак, Я. Салонен, А. В. Субашиев, *Письма в ЖЭТФ* **67**, 95 (1998).
5. R. Laiho, E. Lahderanta, L. Vlasenko, and M. Affanas'ev, *J. Luminescence* **57**, 197 (1993).
6. М. Е. Компан, И. Ю. Шабанов, *ФТТ* **41**, 54 (1999).
7. L. C. Lew Yan Voon, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2446 (1997).
8. У. Шерклифф, *Поляризованный свет*, Мир, Москва (1965).
9. М. Борн, Э. Вольф, *Основы оптики*, Наука, Москва (1970).
10. J. Salonen, K. Saarinen, J. Peuta, J. Viinikanoja, I. Salomaa, E. Laine, and J. Kauppinen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **486**, 323 (1998).
11. D. W. Fisher and M. C. Omher, *J. Appl. Phys.* **81**, 4225 (1997).
12. R. Wirth, A. Moritz, C. Geng, F. Scholz, and A. Hangleiter, *Phys. Rev. B* **55**, 1730 (1997).
13. В. И. Беклемишев, В. М. Гонтарь, В. В. Левенец, И. И. Махонин, С. В. Тихомиров, *Электронная промышленность* № 2, 36 (1994).
14. М. Е. Компан, В. Е. Харчиев, И. Ю. Шабанов, А. Н. Парбуков, *ФТТ* **39**, 21137 (1997).
15. V. Parkhutik, in *Abstracts of PSST (International Conference on Porous Silicon — Science and Technology)*, Majorca (1998), p. 16.
16. М. Е. Компан, Я. Салонен, И. Ю. Шабанов, *Электронный журнал «Исследовано в России»* (1999), <http://zhurnal.mipt.rssi.ru/articles/1999/001.pdf>