

ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ И АНИЗОТРОПИЯ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ПОРИСТОМ КРЕМНИИ

А. И. Ефимова, Е. Ю. Круткова, Л. А. Головань,
М. А. Фоменко, П. К. Кашкаров, В. Ю. Тимошенко*

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 8 февраля 2007 г.

Методом поляризационно-чувствительной инфракрасной спектроскопии исследованы показатель преломления и коэффициенты поглощения на свободных носителях заряда и локальных колебаниях пленок пористого кремния, состоящих из нанометровых кремниевых остатков (нанокристаллов), разделенных порами нанометрового диаметра, образованными в результате электрохимического травления монокристаллов кремния. Показано, что наблюдаемое в данном материале двулучепреломление обусловлено анизотропией формы нанокристаллов и пор, тогда как дихроизм поглощения на локальных колебательных модах определяется преимущественно микрорельефом поверхности нанокристаллов. Продемонстрирована возможность реконструкции поверхностных кремний-водородных связей в нанокристаллах в результате селективной термодесорбции водорода с образованием значительного количества терминированных водородом поверхностных кремний-кремниевых димеров.

PACS: 78.20.Ci, 78.20.Fm

1. ВВЕДЕНИЕ

Пористый кремний (por-Si), получаемый методом электрохимического травления монокристаллического кремния (c-Si), является примером наноструктурированного полупроводника и обладает рядом уникальных электронных и оптических свойств, перспективных для применений в оптоэлектронике и фотонике [1–3]. В частности, por-Si может проявлять исключительно сильную оптическую анизотропию [4–6]. Кроме того, величину двулучепреломления данного материала можно варьировать в широком диапазоне путем изменения его пористости и величины диэлектрической проницаемости вещества в порах [5, 6]. Это может быть использовано, например, в нелинейной оптике для достижения фазового синхронизма при генерации гармоник, а также для построения оптических устройств переключения и управления светом [6]. Помимо этого, благодаря широко развитой внутренней поверхности por-Si и чувствительности его электронных и оптических свойств к диэлектрическому окружению и поверх-

ностному состоянию кремниевых нанокристаллов, данный материал может быть использован для разработки новых высокочувствительных газовых сенсоров, в том числе использующих оптические принципы детектирования [7–9].

Как известно, c-Si относится к кубической сингонии и является в линейном приближении изотропной оптической средой. Оптическая анизотропия por-Si есть проявление анизотропии формы ансамбля кремниевых нанокристаллов и пустот (пор) с характерными размерами, значительно меньше длины световой волны. Эти нанокристаллы и поры образуют упорядоченную текстуру в результате наноструктурирования исходного изотропного материала. Благодаря преимущественному росту пор вдоль кристаллографических направлений (100) (см., например, обзоры [1, 2]) при ориентации исходной кремниевой поверхности (100) пленки por-Si (в дальнейшем обозначаемые как por-Si(100)), сформированные на низкоомных подложках, обладают свойствами двулучепреломляющих одноосных положительных кристаллов, оптическая ось которых перпендикулярна поверхности. В то же время

*E-mail: efimova@vega.phys.msu.ru

при ориентации поверхности подложки (110) пленки por-Si (в дальнейшем обозначаемые как $\text{por-Si}(110)$) ведут себя как анизотропные кристаллы, оптическая ось которых лежит в плоскости поверхности. В последнем случае относительная разность показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн, $\delta n = \Delta n / \langle n \rangle$, может достигать 20% [10], что значительно превышает соответствующую величину в природном двулучепреломляющем материале — исландском шпате, для которого в том же спектральном диапазоне $\delta n \approx 9\%$ [11].

В работах [12–14] показано, что поскольку пленки $\text{por-Si}(110)$ с сильным двулучепреломлением являются, по существу, мезопористыми [1] и могут быть представлены как ансамбль анизотропных легированных кремниевых нанокристаллов с характерными размерами более 5 нм, в них могут существовать равновесные свободные носители заряда. В этом случае имеет место анизотропия поглощения на свободных носителях заряда (дихроизм). Установлено, что дихроизм коррелирует с анизотропией показателя преломления [12, 13]. Оба явления могут быть описаны в рамках модели эффективной среды с учетом анизотропии формы [14].

Анизотропия оптических свойств por-Si также наблюдается при поглощении на локальных колебательных модах кремний-водородных (Si-H_x , $x = 1, 2, 3$) групп на поверхности кремниевых нанокристаллов [12, 13]. В то же время следует ожидать, что такое поглощение должно быть чувствительно к микроструктуре поверхности пор и нанокристаллов. Известно, что благодаря пассивации водородом поверхности por-Si в процессе электрохимического формирования на ней присутствуют различные гидридные группы Si-H_x : моногидриды Si-H , дигидриды Si-H_2 , тригидриды Si-H_3 , а также терминированные водородом кремний-кремниевые димеры H-Si-Si-H . Такие димеры представляют собой напряженные структуры, возникающие при объединении двух оборванных связей соседних атомов кремния [12]. При этом, несмотря на многочисленные исследования поглощения por-Si методами инфракрасной (ИК) спектроскопии [2, 15, 16], а также эксперименты по термостимулированной десорбции и масс-спектроскопии [15], до настоящего времени сохраняется неоднозначность в отнесении линий поглощения нормальным модам локальных колебаний в por-Si из-за разнообразия типов нормальных колебаний поверхностных групп, изменения их частоты в зависимости от локального окружения и перекрытия полос поглощения в области валентных

колебаний. Сложный микрорельеф внутренней поверхности нанокристаллов $\text{por-Si}(100)$ не позволяет экспериментально выделять в спектре валентных колебаний линии поглощения на симметричных и антисимметричных нормальных модах. Кроме того, слабо изучен процесс образования димеров на внутренней поверхности por-Si , несмотря на то что существование димерной фазы на пассивированной водородом поверхности кремния однозначно доказано [17]. Исследование оптически анизотропных пленок $\text{por-Si}(110)$ позволяет разрешить указанные выше проблемы, так как анизотропия формы предполагает упорядоченную ориентацию поверхностных групп Si-H_x . Благодаря дихроизму поглощения на локальных колебаниях [12, 13], пленки анизотропного $\text{por-Si}(110)$ являются оптимальным объектом для детального исследования структуры линий поглощения, корректного отнесения линий в ИК-спектре нормальным модам колебаний групп Si-H_x и анализа микроструктуры поверхности.

В данной работе детально изучено влияние анизотропии структуры пленок $\text{por-Si}(110)$ на их оптические свойства (двулучепреломление и дихроизм поглощения на свободных носителях заряда), а также выполнен анализ данных эксперимента в рамках модели эффективной среды. Подробно рассмотрен дихроизм, обусловленный поглощением на колебаниях поверхностных кремний-водородных групп в области как деформационных, так и валентных мод. Проведен анализ абсолютного и относительно дихроизма в полосе ножничных колебаний Si-H_2 , который показал, что модель эффективной среды лишь в первом приближении учитывает реальную форму нанокристаллов. Детально исследована полоса валентных колебаний Si-H_x и продемонстрирована возможность термостимулированной реструктуризации внутренней поверхности por-Si с образованием терминированных водородом димерных групп.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Свободные пленки por-Si изготавливались стандартным методом электрохимического травления [1–3] монокристаллических пластин $c\text{-Si}$ p -типа (легирование бором), с ориентациями поверхностей (110) и (100) и удельными сопротивлениями $\rho = 1\text{--}5$ мОм·см, 20–70 мОм·см, 10–20 Ом·см. В качестве электролита использовался водный раствор плавиковой кислоты с добавлением этилового спирта, $\text{HF}(48\%) : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1$. Плотность тока

травления j была постоянной в процессе травления и лежала в диапазоне от 20 до 120 мА/см², что позволяло получать образцы различной пористости [1, 2]. Отделение пленки пор-Si от подложки осуществлялось кратковременным увеличением плотности тока до 700 мА/см². Толщины d образцов определялись с помощью оптического микроскопа ЛОМО МетаМ РВ-22 с точностью 1 мкм и варьировались для различных образцов от 10 до 70 мкм путем изменения длительности электрохимического травления.

Пористость p образцов рассчитывалась по формуле

$$p = 1 - \frac{m_2}{m_1 - m_3}, \quad (1)$$

где m_1 — масса исходной подложки, m_2 — масса отслоенной пленки после откачки в вакууме 10^{-1} Торр в течение 20–30 мин, m_3 — масса оставшейся после травления подложки. Масса измерялась на аналитических весах ANALITICAL Plus фирмы OHAUS с точностью 10^{-5} г.

В табл. 1 представлены параметры исследованных пленок с различной морфологией и размерами пор и кремниевых нанокристаллов. По данным просвечивающей микроскопии [4] в пленках пор-Si(110), изготовленных на низкоомных подложках (далее обозначаемых как p^{++} -Si), при пористости более 50 % присутствуют кремниевые наноструктуры, вытянутые в направлении $[1\bar{1}0]$, с характерными размерами 30–50 нм. Для образцов пор-Si(110), сформированных на подложках с меньшим исходным уровнем легирования (далее обозначаемых как p^+ -Si), характерна более слабая упорядоченность со средними размерами кремниевых нанокристаллов 10–20 нм [14]. При низком уровне легирования исходной кремниевой пластины пленки пор-Si, сформированные на подложках с различными ориентациями поверхностей, представляют собой неупорядоченную губчатую, или дендроидную, структуру с характерными размерами пор и нанокристаллических остатков 1–2 нм [2].

Спектры пропускания $T(\nu)$ свежеприготовленных пленок пор-Si и образцов, подвергнутых термовакuumному отжигу в диапазоне температур 500–700 К, измерялись в среднем ИК-диапазоне (370–7000 см⁻¹) с помощью фурье-спектрометра Bruker IFS66v с разрешением 2 см⁻¹. Измерения проводились при нормальном падении естественного или плоскополяризованного излучения при комнатной температуре в вакууме 10^{-5} – 10^{-4} Торр.

Показатели преломления n определялись из анализа интерференционных экстремумов в спектрах

$T(\nu)$ тонких (10–20 мкм) пленок на участках, свободных от поглощения на локальных колебаниях. В отсутствие дисперсии показатель преломления n можно рассчитать по простой формуле:

$$n = (2d \Delta\nu)^{-1}, \quad (2)$$

где d — толщина пленки, $\Delta\nu$ — разность между волновыми числами, соответствующими двум соседним максимумам или минимумам в спектре. Однако наличие дисперсии приводит к завышению реальной величины показателя преломления при его вычислении по формуле (2) [18]. С другой стороны, положение интерференционного максимума, наблюдаемого в проходящем свете, задается соотношением

$$2dn = m/\nu, \quad (3)$$

где m — порядок максимума, а ν — соответствующее ему волновое число. В среднем ИК-диапазоне в области прозрачности, где дисперсия пор-Si незначительна, при толщине пленки в 10–20 мкм можно оценить порядок наименьшего наблюдаемого интерференционного максимума, определив показатель преломления по формуле (2). Выделение целой части m дает точный порядок интерференции и правильное значение показателя преломления, далее рассчитываемое по формуле (3).

Для исследования поглощения на свободных носителях заряда и локальных колебаниях поверхностных групп Si–H_x регистрировались спектры пропускания пленок пор-Si достаточной большой (60–70 мкм) толщины, в которых интерференция практически не наблюдалась. Для получения спектров коэффициента поглощения на локальных колебаниях, $\alpha(\nu)$, исходные спектры пропускания $T(\nu)$ выравнивались по базовой линии и преобразовывались по формуле:

$$\alpha(\nu) = -\ln [T(\nu)] / d. \quad (4)$$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Двулучепреломление формы в пленках пористого кремния

На рис. 1 представлены спектры пропускания свежеприготовленной тонкой пленки пор-Si(110) пористостью $p = 60\%$ (сформирована на подложке p^{++} -Si), измеренные при двух направлениях поляризации падающего света: вдоль оптической оси образца $[001]$ ($\mathbf{E} \parallel [001]$) и перпендикулярно ей

Таблица 1. Параметры подложек и исследованных образцов por-Si

Подложка			j , мА/см ²	p , %
Ориентация поверхности	ρ , Ом·см	Условное обозначение		
(110)	0.001–0.005	p^{++} -Si	25–140	55–85
	0.02–0.07	p^+ -Si	20	45
	10–20	p -Si	30	50
(100)	0.001–0.005	p^{++} -Si	100	65
	10–20	p -Si	30	50

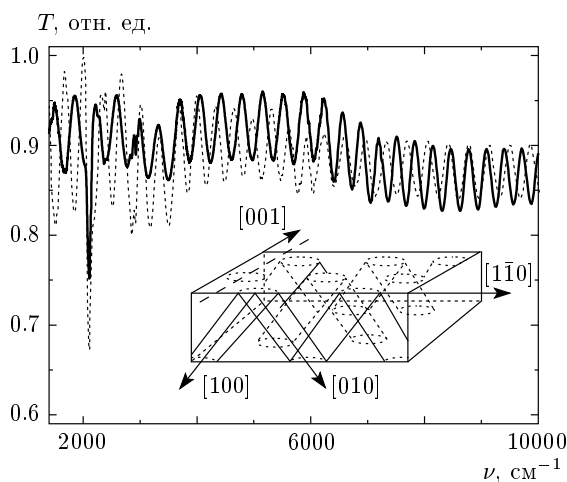


Рис. 1. Спектры пропускания свежеприготовленной пленки por-Si(110) ($p = 60\%$, подложка p^{++} -Si), измеренные при двух направлениях поляризации света в плоскости слоя: $E \parallel [001]$ (сплошная кривая) и $E \perp [001]$ (штриховая кривая). На вставке изображен участок пленки por-Si(110) с отмеченной оптической осью и направлениями роста пор

($E \perp [001]$). На вставке к рис. 1 показаны участок пленки por-Si(110), оптическая ось c и направления роста пор относительно кристаллографических осей в кремнии. На рисунке видны четкие (благодаря высокому оптическому качеству пленки) интерференционные спектры, соответствующие обыкновенной и необыкновенной волнам. Линия поглощения в районе 2100 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями группы Si-H_x, искажение интерференционного спектра в районе $3000\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ связано с поглощением на колебаниях молекул воды, адсорбированной на поверхности пор.

Значения показателей преломления для обыкновенного и необыкновенного лучей, рассчитанные со-

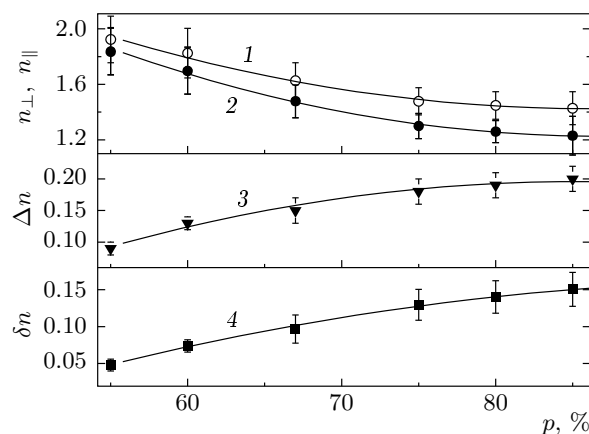


Рис. 2. Зависимости показателей преломления обыкновенного $n_o \equiv n_{\perp}$ (1) и необыкновенного $n_e \equiv n_{\parallel}$ (2) лучей, величины абсолютного $\Delta n = n_o - n_e$ (3) и относительного $\delta n = \Delta n / \langle n \rangle$ (4) двулучепреломления пленок por-Si(110), полученных на подложке p^{++} -Si, от пористости p . Линии проведены для наглядности

гласно описанной в разд. 2 процедуре, а также двулучепреломления пленок por-Si(110) различной пористости представлены на рис. 2. Видно, что с ростом пористости оба показателя преломления уменьшаются, тогда как абсолютная Δn и относительная $\delta n = \Delta n / \langle n \rangle$ величины двулучепреломления возрастают.

Для теоретического анализа представленных экспериментальных зависимостей была использована модель эффективной среды [19]. В рамках этой модели пористый кремний, у которого характерные размеры пор и нанокристаллов много меньше длины волны ИК-излучения, можно рассматривать как однородную оптическую среду, характеризующуюся эффективной диэлектрической проницаемостью

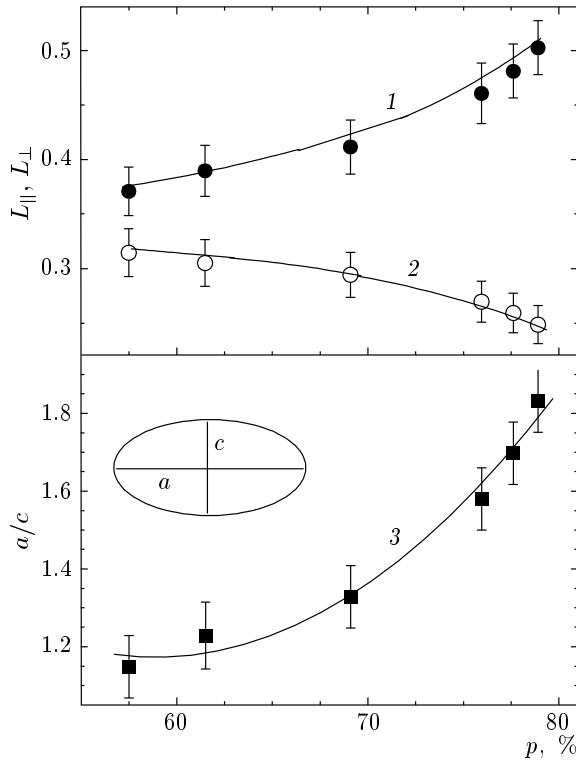


Рис. 3. Расчетные зависимости факторов деполаризации L_{\parallel} (1), L_{\perp} (2) и отношения a/c полуосей эллипсоидов (3) пленок $\text{por-Si}(110)$ (получены на подложке $p^{++}\text{-Si}$) от пористости p . Линии приведены для наглядности. Вставка на нижней панели показывает расположение осей эллипсоида

ϵ^{eff} . Оптически отрицательный двулучепреломляющий $\text{por-Si}(110)$ можно аппроксимировать ансамблем упорядоченных одинаковых сплюснутых эллипсоидов вращения из кремния и пустот, находящихся в однородной эффективной среде. При этом оптическая ось por-Si параллельна оси вращения c эллипсоида: $c \parallel [001]$ (см. вставку на рис. 3). Эффективная диэлектрическая проницаемость ϵ^{eff} связана с диэлектрическими проницаемостями кремниевых нанокристаллов ϵ_{Si} и пор ϵ_d и величиной пористости согласно обобщенной формуле Бруггемана [19]

$$p \frac{\epsilon_d - \epsilon_{\parallel,\perp}^{eff}}{\epsilon_{\parallel,\perp}^{eff} + L_{\parallel,\perp}(\epsilon_d - \epsilon_{\parallel,\perp}^{eff})} + (1-p) \frac{\epsilon_{\text{Si}} - \epsilon_{\parallel,\perp}^{eff}}{\epsilon_{\parallel,\perp}^{eff} + L_{\parallel,\perp}(\epsilon_{\text{Si}} - \epsilon_{\parallel,\perp}^{eff})} = 0, \quad (5)$$

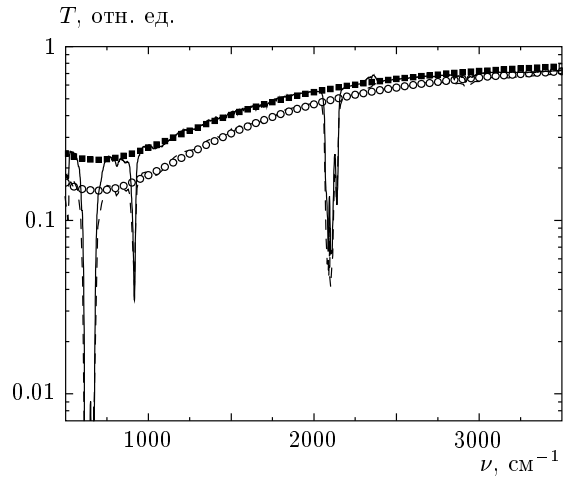


Рис. 4. Экспериментальные (сплошная и штриховая кривые) и рассчитанные по формулам (5)–(9) (\blacksquare , \circ) спектры пропускания пленки свежеприготовленного $\text{por-Si}(110)$ ($p = 70\%$, подложка $p^{++}\text{-Si}$) для двух направлений поляризации света: $\mathbf{E} \parallel [001]$ (сплошная кривая и \blacksquare) и $\mathbf{E} \perp [001]$ (штриховая кривая и \circ)

где¹⁾ $\epsilon_d = 1$ (в нашем случае поры заполнены воздухом), а $L_{\parallel,\perp}$ — факторы деполаризации, величины которых зависят от ориентации электрического поля \mathbf{E} относительно эллипсоида и определяются соотношением его полуосей. Если электрическое поле направлено с осью вращения эллипсоида, $\mathbf{E} \parallel [001]$, то

$$L_{\parallel} = \frac{x^2}{x^2 - 1} \left[1 - \frac{\arcsin(x^{-1}\sqrt{x^2 - 1})}{\sqrt{x^2 - 1}} \right], \quad (6)$$

где $x = a/c$ — соотношение длин полярной и азимутальной осей эллипсоида вращения [20]. Факторы деполаризации $L_{\perp} = L_a$ и $L_{\parallel} = L_c$ связаны между собой соотношением $2L_{\perp} + L_{\parallel} = 1$.

На рис. 3 приведены рассчитанные согласно рассмотренной модели эффективной среды параметры L_{\parallel} , L_{\perp} и отношение a/c полуосей эллипсоидов в зависимости от пористости рассматриваемых пленок $\text{por-Si}(110)$. Как можно заметить, увеличение пористости сопровождается увеличением анизотропии формы нанокристаллов и пор, формирующих данную пленку por-Si .

¹⁾ В формуле (5) и далее индексы « \perp » и « \parallel » при эффективной диэлектрической проницаемости, показателе преломления и коэффициенте поглощения используются соответственно для указания направлений поляризации излучения $\mathbf{E} \perp [001]$ и $\mathbf{E} \parallel [001]$.

3.2. Дихроизм поглощения на свободных носителях заряда

На рис. 4 представлены характерные для свежеприготовленных толстых пленок спектры пропускания $\text{por-Si}(110)$ (пористость $p = 70\%$, получены на подложках $p^{++}\text{-Si}$) для разных направлений поляризации. В спектрах регистрируется монотонное уменьшение пропускания пленки por-Si с уменьшением волнового числа, которое связано с поглощением на свободных носителях заряда (дырках), присутствующих в нанокристаллах кремния, а также отдельные линии поглощения на локальных колебаниях (детальное обсуждение последних будет проведено ниже). Видно, что поглощение больше для обыкновенной волны ($\mathbf{E} \perp [001]$) и дихроизм увеличивается с уменьшением волнового числа, что хорошо согласуется с результатами работ [12, 13].

В рамках используемой модели эффективной среды вклад свободных носителей заряда в комплексную диэлектрическую проницаемость ϵ_{Si} кремниевых нанокристаллов в ИК-области может быть учтен следующим образом [13]:

$$\epsilon_{\text{Si}} = \epsilon_{\infty} - \frac{\nu_p^2}{\nu^2 + i(g_0 + g_1/\nu)\nu}, \quad (7)$$

где $\epsilon_{\infty} = 11.7$ — высокочастотная (оптическая) диэлектрическая проницаемость кремния, ν_p — волновое число плазменных колебаний,

$$\nu_p = \frac{\omega_p}{4\pi c} = \sqrt{\frac{Ne^2}{m^*\epsilon_0}},$$

N и m^* — концентрация и эффективная масса свободных носителей заряда, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, g_0 и g_1 — параметры, учитывающие затухание и рассеяние квазиимпульса свободных носителей заряда в por-Si . Отметим, что формула, аналогичная (7), используется для описания оптических свойств малых металлических частиц [21].

Коэффициент поглощения por-Si для разных направлений поляризации можно выразить следующим образом:

$$\alpha_{\parallel,\perp} = 4\pi\nu \sqrt{\text{Im} \epsilon_{\parallel,\perp}^{\text{eff}}}. \quad (8)$$

При достаточно большой толщине исследуемых пленок por-Si можно не учитывать многолучевую интерференцию в пленке и воспользоваться упрощенной формулой для расчета коэффициента пропускания:

$$T_{\parallel,\perp} = (1 - R_{\parallel,\perp})^2 \exp[-\alpha_{\parallel,\perp} d], \quad (9)$$

где $R_{\parallel,\perp}$ — коэффициент отражения пленки por-Si , являющийся функцией показателя преломления $n_{\parallel,\perp} = \text{Re} \sqrt{\epsilon_{\parallel,\perp}^{\text{eff}}}$.

Результаты теоретического анализа дихроизма представлены на рис. 4. Параметры, используемые при моделировании экспериментальных спектров поглощения по формулам (5)–(9), дают следующие характеристики анализируемого $\text{por-Si}(110)$:

$$a/c = 1.13, \quad \nu_p = 400 \text{ см}^{-1}, \quad N = 0.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}, \\ g_0 = 750 \text{ см}^{-1}, \quad g_1 = 700 \text{ см}^{-2}.$$

Видно, что расчеты в рамках модели хорошо описывают поглощение на свободных носителях заряда и его анизотропию, однако они не учитывают поглощения на локальных колебаниях групп Si-H_x .

3.3. Анизотропия поглощения на локальных колебательных модах

3.3.1. Влияние условий формирования и хранения пористого кремния на анизотропию поглощения на локальных колебаниях

Было установлено, что при нормальном падении ИК-излучения спектры поглощения свежеприготовленных пленок por-Si , сформированных на подложках с ориентацией поверхности (100) с различным уровнем легирования, не зависят в пределах точности измерений от направления поляризации. Такое отсутствие дихроизма находится в полном соответствии с представлениями об отсутствии анизотропии кремниевых нанокристаллов и пор в плоскости пленки $\text{por-Si}(100)$. Действительно, поры в образцах, сформированных на подложках с ориентацией поверхности (100), ориентированы преимущественно перпендикулярно поверхности, в результате чего в плоскости пленки выделенное направление отсутствует [1–3].

Измерения спектров пропускания пленок $\text{por-Si}(110)$ показали, что наряду с двулучепреломлением и дихроизмом поглощения на свободных носителях заряда имеет место дихроизм, обусловленный поглощением на локальных колебаниях групп Si-H_x . Величина дихроизма уменьшается с уменьшением уровня легирования подложки, используемой для получения пленки. Для образцов, сформированных на подложках $p^+\text{-Si}$ и $p\text{-Si}$, величина дихроизма не превышала 1%, что затрудняло его анализ. В то же время для пленок образцов, полученных из $p^{++}\text{-Si}$, наблюдался значительный дихроизм поглощения на локальных

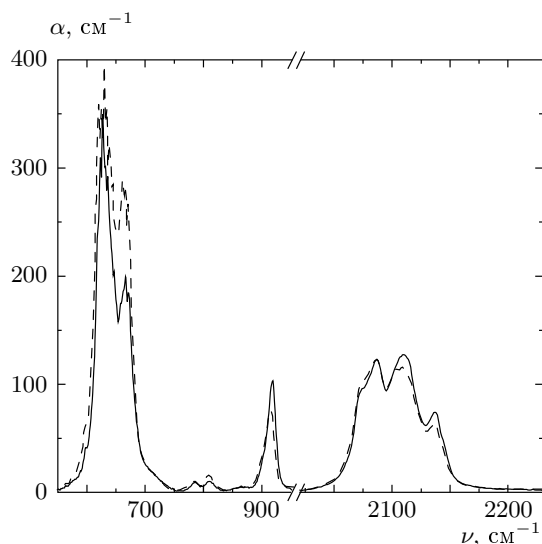


Рис. 5. Спектры поглощения свежеприготовленного p -Si(110) ($p = 70\%$, подложка p^{++} -Si) в области деформационных и валентных колебаний для двух направлений поляризации света: $\mathbf{E} \parallel [001]$ (сплошная кривая) и $\mathbf{E} \perp [001]$ (штриховая)

колебаниях групп Si-H_x. Величина дихроизма была максимальна для свежеприготовленных образцов и уменьшалась в результате их естественного окисления в результате пребывания на воздухе. Последний результат можно объяснить тем, что начальная стадия окисления p -Si(110) вызывает дезориентацию той части групп Si-H_x, в обратные связи кремния которых встроились атомы кислорода. Это приводит к отсутствию анизотропии поглощения на валентных колебаниях Si-H_x групп в (O_y-)Si-H_x ($x, y = 1, 2, 3$; в скобки заключены атомы, расположенные внутри нанокристаллов). Однако поглощение на валентных колебаниях групп (Si_{4-x}-)Si-H_x и на деформационных модах остается дихроичным. Поглощение на образовавшихся в результате окисления связях O-Si-O, как было установлено, практически не зависит от направления поляризации падающей волны [13].

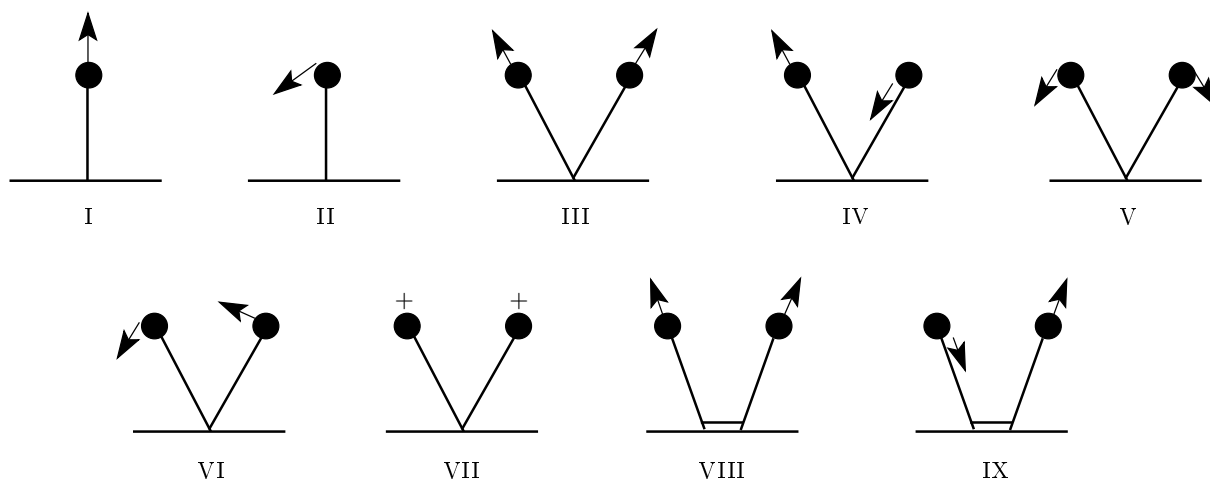
3.3.2. Дихроизм и идентификация локальных колебательных мод

На рис. 5 представлены спектры коэффициента поглощения $\alpha(\nu)$ (далее — спектры поглощения) свежеприготовленной пленки p -Si(110), измеренные при двух направлениях поляризации света, соответствующих обыкновенной ($\mathbf{E} \perp [001]$) и необыкновенной ($\mathbf{E} \parallel [001]$) волнам в отрицательном двулуче-

преломляющем кристалле, который может быть рассмотрен в качестве модели для описания показателей преломления исследуемых образцов (см. п. 3.1). В рассматриваемых и последующих спектрах вклад поглощения на свободных носителях заряда вычтен согласно процедуре, описанной в разд. 2. Из рисунка следует, что вне зависимости от поляризации света наблюдаются следующие основные группы полос поглощения на локальных колебаниях: 1) в области 600–700 cm^{-1} — линии деформационных мод групп Si-H_x и примесной объемной моды; 2) в области 900–920 cm^{-1} — линия ножничных колебаний δ_{sc} дигидридов Si-H₂; 3) в области 2050–2200 cm^{-1} — полосы валентных симметричных ν_s и антисимметричных ν_{as} колебаний групп Si-H_x. Подробнее сведения о частотах нормальных мод колебаний поверхностных групп Si-H_x и их схематические изображения даны в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что в научной литературе имеет место значительный разброс значений частот колебаний практически для каждой из мод поверхностных групп Si-H_x. Это обусловлено как сложностью структуры поверхности нанокристаллов в пленках p -Si, зависимостью частот колебаний от различных факторов, в частности, величины эффективной диэлектрической проницаемости окружающей среды [2, 3] и наличия близлежащих поверхностных групп, так и невозможностью выделить поляризационно-чувствительные моды колебаний в изотропных пористых пленках [15, 16]. Отметим, что наиболее точная идентификация типов нормальных колебаний и определение их частот достигается с использованием поляризованного излучения [22–24]. Такой подход был применен в данной работе. В частности, из анализа спектров свежеприготовленных образцов, представленных на рис. 5, следует равенство отношений интегральных коэффициентов поглощения α_{int} на ножничных колебаниях и в полосе 665 cm^{-1} ($\alpha_{int\parallel}^{sc}/\alpha_{int\perp}^{sc} = \alpha_{int\perp}^{665}/\alpha_{int\parallel}^{665} = 1.3$) при рассматриваемых ортогональных направлениях колебаний вектора \mathbf{E} . Этот факт свидетельствует в пользу отнесения полосы 665 cm^{-1} к деформационным вверным колебаниям δ_w дигидридов.

Из рис. 5 видно, что в спектрах свежеприготовленных пленок p -Si(110) при $\mathbf{E} \parallel [001]$ поглощение на ножничных и валентных колебаниях дигидридов (2100–2200 cm^{-1}) больше, чем при ортогональной поляризации. В то же время обратная ситуация наблюдается в полосе поглощения на валентных колебаниях моногидридов (2072 cm^{-1}). Данный результат, в частности, указывает на различную преиму-



Форма нормальных колебаний

Таблица 2. Типы нормальных колебаний групп Si-H_x

Форма нормальных колебаний	Условное обозначение, название	ν , см ⁻¹	Примечания
I	ν_s Si-H валентное симметричное моногидрида	2083 [26] 2070 [27] 2071 [16] 2071	c-Si (111) por-Si por-Si Данная работа
II	δ Si-H деформационное моногидрида	625 [2] 616, 627 [25]	por-Si por-Si
III	ν_s Si-H ₂ валентное симметричное дигидрида	2090 [24] 2106, 2116 [22] 2134 [26] 2087 [15] 2110 [15, 27] 2089 [16]	c-Si (ν_s) c-Si (ν_s или ν_{as}) c-Si, ПУ por-Si (ν_s или ν_{as}) por-Si (ν_s или ν_{as}) por-Si, ПИ (ν_s или ν_{as}) por-Si, ЧИ (ν_s или ν_{as})
IV	ν_{as} Si-H ₂ валентное антисимметричное дигидрида	2110, 2116 [16] 2111 2119 2138, 2147 [16] 2140 2145	Данная работа: И (ν_{as}) Данная работа: И (ν_s) por-Si, ПУ (ν_s или ν_{as}) Данная работа: ПУ (ν_{as}) Данная работа: ПУ (ν_s)
V	δ_{sc} Si-H ₂ ножничное дигидрида	916 [16] 910 [15] 906 [2] 902 [23] 910 913 [23] 918	por-Si por-Si por-Si, И c-Si, И Данная работа: И c-Si, ПУ Данная работа: ПУ

Таблица 2. Продолжение

Форма нормальных колебаний	Условное обозначение, название	ν , см ⁻¹	Примечания
VI	δ_r Si-H ₂ маятниковое дигидрида	616, 627 [25]	por-Si
VII	δ_w Si-H ₂ веерное дигидрида	660 [2]	por-Si
		662 [25]	por-Si
		665	Данная работа
VIII	ν_s H-Si-Si-H валентное симметричное димера	2097–2100 [23]	c-Si (ν_s)
		2097–2090 [23]	c-Si (ν_{as})
		2102 [16]	por-Si (ν_s или ν_{as})
		2102 [12, 15]	por-Si (ν_s)
IX	ν_{as} H-Si-Si-H валентное антисимметричное димера	2102	Данная работа (ν_s)
		2089	Данная работа (ν_{as})

Примечание: ПУ — плотноупакованные; ПИ — полностью изолированные; ЧИ — частично изолированные; И — изолированные.

ществленную ориентацию моно- и дигидридов в образцах por-Si(110).

Для детального анализа дихроизма поглощения на локальных колебаниях и идентификации наблюдаемых линий были исследованы образцы por-Si(110), подвергнутые процедуре селективного удаления водорода с поверхности нанокристаллов, что достигалось термовакuumным отжигом при определенной температуре [12, 15]. На рис. 6 показаны спектры поглощения на ножничных колебаниях дигидридов, измеренные при $\mathbf{E} \parallel [001]$ на свежеприготовленных и подвергнутых отжигу пленках. Видно, что в свежеприготовленных образцах (кривая 1) максимум полосы расположен на частоте 918 см⁻¹. В образцах после отжига при $T > 650$ К в течение 1 ч наблюдаются значительное уменьшение интегрального поглощения и смещение максимума полосы в область меньших волновых чисел. При этом, как показано на вставке на рис. 6, уменьшение интегрального коэффициента поглощения после отжига больше для поляризации света $\mathbf{E} \parallel [001]$, чем для $\mathbf{E} \perp [001]$.

На рис. 7 приведены зависимости интегральных абсолютного $\Delta\alpha_{int} = \alpha_{int\parallel} - \alpha_{int\perp}$ и относительного $\delta\alpha_{int} = \Delta\alpha_{int} / \alpha_{int}^{nonpol}$ дихроизмов (α_{int}^{nonpol} — инте-

гральный коэффициент поглощения при неполяризованном излучении) в полосе ножничных колебаний в зависимости от пористости пленок por-Si(110), полученных на подложках p⁺⁺-Si. Видно, что абсолютный дихроизм незначительно возрастает с ростом пористости (рис. 7a). Однако интегральный относительный дихроизм практически не зависит от пористости образцов (рис. 7b), что существенно отличается от вида зависимости двулучепреломления от пористости (см. рис. 2).

Проанализируем подробнее поглощение на локальных колебаниях, для чего используем в качестве первого приближения модель Лоренца, согласно которой комплексная диэлектрическая проницаемость ансамбля гармонических осцилляторов может быть описана формулой

$$\epsilon = 1 + C \sum_i \frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu^2 - i\nu\Gamma_i}, \quad (10)$$

где ν_i — частота колебаний, Γ_i — константа затухания, f_i — сила осциллятора, C — коэффициент, зависящий от массы осциллирующего заряда, его величины, а также от используемой системы единиц. Коэффициент поглощения $\alpha(\nu)$ может быть выражен через мнимую часть комплексной диэлектрической проницаемости с использованием соотношения (8).

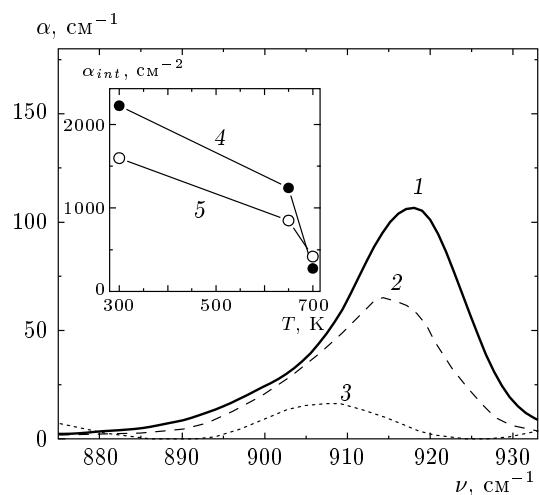


Рис. 6. Спектры поглощения por-Si(110) ($p = 75\%$, получен на подложке p^{++} -Si) в области ножничных колебаний при $\mathbf{E} \parallel [001]$: свежеприготовленный (1) и после термовакуумных отжигов при $T = 650\text{ K}$ (2) и $T = 700\text{ K}$ (3). На вставке показано интегральное поглощение в данной полосе для двух направлений поляризации света: $\mathbf{E} \parallel [001]$ (4) и $\mathbf{E} \perp [001]$ (5)

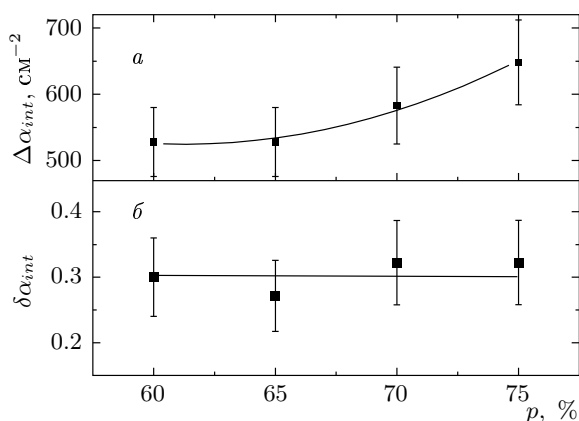


Рис. 7. Зависимости интегральных абсолютно $\Delta\alpha_{int} = \alpha_{int\parallel} - \alpha_{int\perp}$ (а) и относительно $\delta\alpha_{int} = \Delta\alpha_{int}/\alpha_{int}^{nonpol}$ (б) дихроизмов полосы ножничных колебаний от пористости p пленок por-Si(110) (получены на подложке p^{++} -Si). Линии проведены для наглядности

В рассматриваемом приближении в спектрах поглощения на ножничных колебаниях можно выделить две компоненты (рис. 8), соотношение между которыми зависит от поляризации излучения и от того, была или не была данная пленка подвергнута термовакуумному отжигу. Максимум низкочастотной составляющей для исходного por-Si (рис. 8а–8в) находится на частоте $\nu_1 = 910 \pm 1\text{ cm}^{-1}$, а высокочас-

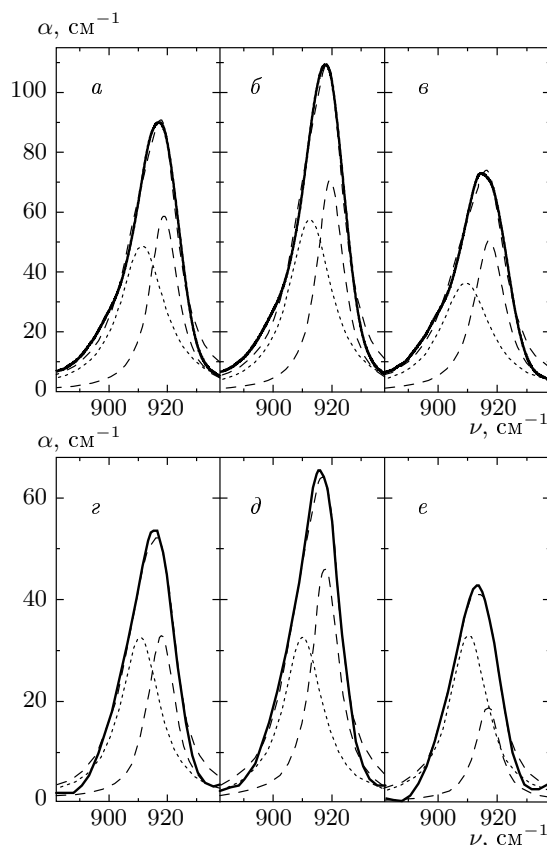


Рис. 8. Спектры поглощения в полосе ножничных колебаний (сплошные линии) исходного (а, б, в) и подвергнутого термоактивационному отжигу при 650 K в течение 1 ч (z, d, e) por-Si(110) ($p = 75\%$, получен на подложке p^{++} -Si) и их разложение на низкочастотную (пунктирная кривая) и высокочастотную (штриховая кривая) компоненты в соответствии с формулой (10) при неполяризованном излучении (а, z) и при $\mathbf{E} \parallel [001]$ (б, d), $\mathbf{E} \perp [001]$ (в, e)

тотной — на частоте $\nu_2 = 918 \pm 1\text{ cm}^{-1}$. Для исходных образцов ширина первой компоненты почти в два раза больше второй: $\Gamma_1 = 18\text{ cm}^{-1}$ и $\Gamma_2 = 10\text{ cm}^{-1}$. После отжига в течение 1 ч при температуре 650 K (рис. 8z–8e) наблюдается сужение низкочастотной компоненты (Γ_1 уменьшается на 15%) без изменения ширины высокочастотной.

Результаты исследования поверхности кристаллического кремния [23] позволяют предположить, что низкочастотная составляющая ножничных колебаний соответствует поглощению дигидридов в структурах практически изолированных дигидридов, например, димер–дигидрид–димер [2]. Большая ширина низкочастотной линии определяется влиянием различного соседнего окружения. Высокочас-

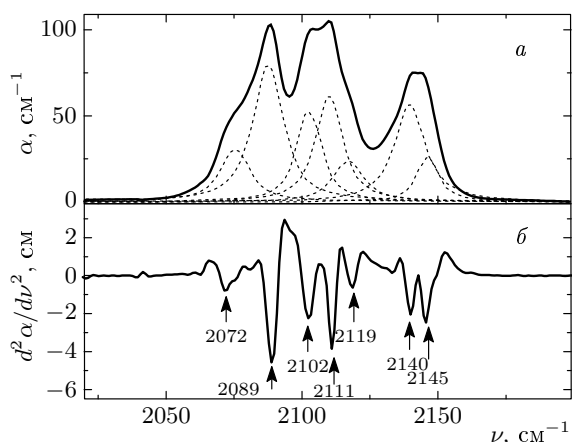


Рис. 9. Разложение исходной полосы поглощения на валентных колебаниях $\text{por-Si}(110)$ ($p = 75\%$, получен на подложке $p^{++}\text{-Si}$) на лоренцевы составляющие в соответствии с формулой (10) (а) и спектр второй производной рассматриваемого спектра поглощения (б); $\mathbf{E} \parallel [001]$

стотная составляющая ножничных колебаний соответствует плотноупакованным дигидридным структурам, возникающим при электрохимическом травлении на участках ориентации (100) внутренней поверхности por-Si . В этой конфигурации соседние дигидриды взаимодействуют между собой, увеличивая частоту ножничных колебаний.

На рис. 9 представлен спектр поглощения рассматриваемой пленки $\text{por-Si}(110)$ в области полосы валентных колебаний, а также показаны вторая производная спектра и его разложение на лоренцевы составляющие с использованием формулы (10). Отметим, что двойное дифференцирование спектра полосы валентных колебаний позволяет корректно определить положение составляющих компонент. Таким образом были определены положения максимумов следующих лоренцевых составляющих: 2072, 2089, 2102, 2111, 2119, 2140 и 2145 cm^{-1} (с точностью $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$). Полученные значения хорошо согласуются с литературными данными для различных нормальных мод групп Si-H_x (см. табл. 2). Однако ввиду имеющейся в литературе неопределенности в отнесении данных волновых чисел к конкретным колебательным модам групп Si-H_x , были выполнены дополнительные поляризационные измерения для образцов, подвергнутых термовакuumному отжигу.

Было установлено, что анизотропия поглощения на валентных колебаниях, наблюдаемая на свежеприготовленных пленках (рис. 5 и рис. 10е), сохраняется и после отжига, но изменяет свой характер.

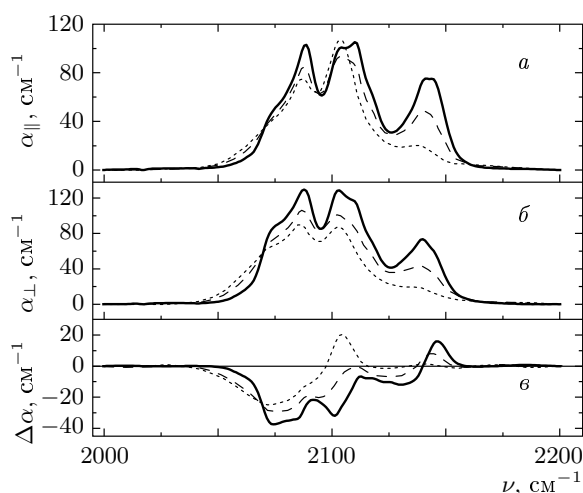


Рис. 10. Спектры поглощения на валентных колебаниях свежеприготовленного (сплошная кривая), после отжига при 650 К (штриховая кривая) и последующего отжига при 700 К (пунктирная кривая) $\text{por-Si}(110)$ ($p = 75\%$, получен на подложке $p^{++}\text{-Si}$) для двух направлений поляризации света: $\mathbf{E} \parallel [001]$ (а) и $\mathbf{E} \perp [001]$ (б) и спектр абсолютного дихроизма $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ в полосе валентных колебаний (в)

На исходных пленках при $\mathbf{E} \parallel [001]$ преобладает поглощение на колебаниях дигидридов в областях частот 2145 cm^{-1} и 2111 cm^{-1} (табл. 2). После отжига при 650 К в течение 1 ч абсолютный дихроизм $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ уменьшается во всем диапазоне валентных колебаний (рис. 10в). После дополнительного отжига при 700 К превалирующим становится поглощение на колебаниях димеров при $\mathbf{E} \parallel [001]$ (это приводит к смене знака абсолютного дихроизма на частоте 2102 cm^{-1}) в согласии с нашими ранее опубликованными данными [12].

Количественный анализ интегрального поглощения в поляризованном излучении для образцов после термовакuumного отжига (рис. 10) свидетельствует об увеличении числа димерных групп одновременно с уменьшением общего количества дигидридов. Десорбция водорода с дигидридных групп Si-H_2 проявляется в ослаблении как дигидридных валентных полос в областях 2111–2119 cm^{-1} и 2140–2145 cm^{-1} , так и полосы ножничных колебаний и рассмотренной ранее ее высокочастотной компоненты 918 cm^{-1} (см. рис. 8). Таким образом, при отжиге при температурах 650–700 К одновременно с десорбцией водорода с части дигидридов происходит замыкание оборванных связей соседних дигидридов, т. е. реструктуризация внутренней поверхно-

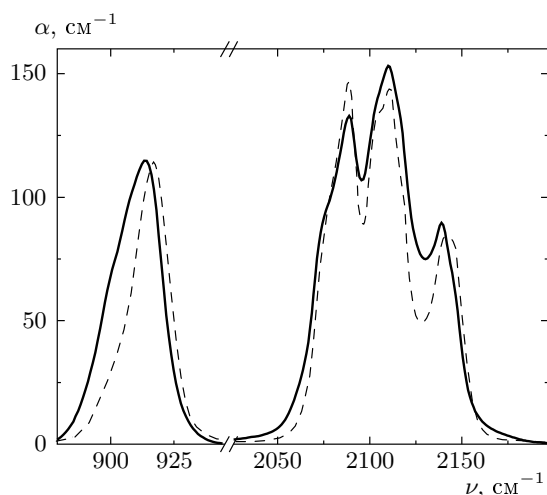


Рис. 11. Спектры поглощения пленок пор-Si(100), полученных на подложках p^{++} -Si (сплошная кривая) и p -Si (штриховая кривая). Спектры нормированы на максимум полосы ножничных колебаний

сти пор-Si с возникновением димеров.

Синбатное изменение поглощения в полосе 2102 см^{-1} и в низкочастотной (910 см^{-1}) составляющей полосы ножничных колебаний в результате отжига подтверждает сделанный выше вывод об отнесении этой полосы к нормальным колебаниям изолированных дигидридов, окруженных димерами. Проведенный для рассматриваемого типа пленок анализ результатов последовательного отжига при 650 К и 700 К в течение 1 ч , а также при 700 К в течение $30, 60, 90 \text{ мин}$ позволяет предположить, что низкочастотная полоса в спектре ножничных колебаний и полоса 2119 см^{-1} определяются колебаниями одной и той же поверхностной дигидридной группы. Одинаковый характер дихроизма в полосе 918 см^{-1} и в полосе 2145 см^{-1} валентных колебаний до и после отжига позволяет считать, что они относятся к колебаниям одних и тех же поверхностных групп. Это предположение подтверждается результатами исследования пор-Si(100). На рис. 11 видно, что в полосе ножничных колебаний максимум смещается в высокочастотную область в спектрах тех образцов, у которых в высокочастотном крыле спектра валентных колебаний наблюдается большее поглощение на частоте 2145 см^{-1} .

Таким образом, анализ формы полос поглощения до и после термоактивационного отжига, а также их дихроизма, позволяет провести следующее отнесение частот валентных колебаний к нормальным модам групп Si-H_x : полоса с максимумом при

$\nu = 2072 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям моногидридов; полосы 2089 см^{-1} и 2102 см^{-1} — антисимметричным и симметричным колебаниям димеров; полосы 2111 см^{-1} и 2119 см^{-1} — колебаниям изолированных дигидридов; полосы 2140 см^{-1} и 2145 см^{-1} — колебаниям напряженных дигидридных групп.

3.3.3. Анализ причин анизотропии поглощения на локальных колебаниях

Проанализируем подробнее причину различия спектров поглощения двулучепреломляющего пор-Si(110), зарегистрированных при двух ортогональных направлениях поляризации падающего излучения, а также изменения дихроизма в результате термовакуумного отжига. Как обсуждалось выше, двулучепреломление в анизотропных пленках пор-Si(110), сформированных на сильнолегированных подложках p^{++} -Si, объясняется анизотропией формы и может быть описано в рамках модели эффективной среды при аппроксимации пористой структуры ансамблем сплюснутых эллипсоидов вращения. С ростом пористости увеличиваются как абсолютная Δn , так и относительная δn величины двулучепреломления. В то же время анализ поглощения на ножничных колебаниях свидетельствует о том, что относительный дихроизм поглощения на локальных колебаниях не зависит от пористости образцов и определяется в большей степени микроструктурой поверхности, чем анизотропией формы нанокристаллов и пор. Одновременно с изменением формы наноструктур, описываемой в модели эффективной среды увеличением отношения a/c полуосей эллипсоидов, в рассмотренном диапазоне пористостей происходит рост числа дигидридных групп за счет роста внутренней поверхности пор-Si без заметного увеличения анизотропии распределения групп Si-H_2 по поверхности нанокристаллов.

Как известно [24–26], вид групп Si-H_x , возникающих на поверхности нанокристаллов в процессе электрохимического травления, зависит от кристаллографической ориентации и степени шероховатости (дефектности) поверхности. Заметим, что при формировании образцов пор-Si(110) в процессе электрохимического травления ток в среднем направлен по нормали к поверхности, тогда как рост пор происходит преимущественно под углом 45° к поверхности пленки. Это, по-видимому, приводит к образованию пор с неэквивалентной морфологией их внутренней поверхности. А именно, внутренняя поверхность пор имеет в сечении овальную или близкую к прямоугольной форму, при этом участки поверхности пор,

перпендикулярные кристаллографическому направлению [001], являются, по-видимому, локально более гладкими. Тогда пленки $\text{por-Si}(110)$ достаточной большой пористости ($p > 60\%$) можно рассматривать как совокупность нанокристаллов, сплюснутых в направлении [001] и имеющих локально-гладкие участки ориентации (001), что находится в согласии с выводами работы [12].

Когда падающее излучение поляризовано вдоль оптической оси ($\mathbf{E} \parallel [001]$), колебания вектора напряженности электрического поля световой волны индуцируют на локально-гладких участках поверхности (001) перпендикулярные диполи, т. е. возбуждают на них все виды симметричных валентных колебаний ν_s и ножничные моды δ_{sc} , а на ступеньках и различным образом ориентированных неровностях этой поверхности — все возможные нормальные моды. На боковых неровных поверхностях нанокристаллов возбуждаются в основном антисимметричные (ν_{as}) валентные и деформационные моды колебаний.

При поляризации падающего света перпендикулярно оптической оси ($\mathbf{E} \perp [001]$) на локально-гладких участках поверхности (001) возбуждаются деформационные веерные моды δ_w дигидридов и димеров, а также деформационная мода моногидрида. Антисимметричные валентные моды ν_{as} на поверхности (001) возбуждаются слабо, так как световой луч распространяется вдоль направления [110], совпадающего как с осью димеров [17], так и с направлением Н–Н в дигидридах, расположенных на локально-гладких участках (001). На боковых поверхностях нанокристаллов возбуждаются все симметричные ν_s и антисимметричные ν_{as} валентные моды гидридов, а также ножничные моды δ_{sc} .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе установлено, что двулучепреломляющий $\text{por-Si}(110)$, сформированный на сильнолегированных подложках $p^{++}\text{-Si}$, проявляет значительный дихроизм, обусловленный поглощением на свободных носителях заряда и на колебаниях поверхностных групп Si-H_x . Как двулучепреломление, так и дихроизм обусловлены анизотропией формы кремниевых нанокристаллов и пор в исследуемых образцах, но дихроизм поглощения на локальных фоновых определяется в большей степени микрорельефом поверхности нанокристаллов. Выполненное детальное исследование дихроизма и структуры полосы поглощения на ножничных колебаниях групп Si-H_2 в por-Si показывает, что положение

максимума полосы определяется соотношением количества изолированных и плотноупакованных дигидридных групп. Поляризационные измерения поглощения свежеприготовленных и отожженных в вакууме пленок $\text{por-Si}(110)$ позволили лучше идентифицировать линии поглощения на валентных колебаниях кремний-водородных групп, определить их ориентацию относительно кристаллографических направлений и сделать вывод о локальной форме и морфологии поверхности кремниевых нанокристаллов. Результаты экспериментов и их анализ свидетельствуют о том, что нанокристаллы в двулучепреломляющем $\text{por-Si}(110)$ представляют собой сплюснутые в направлении [001] структуры, у которых на локально-гладких участках с кристаллографической ориентацией поверхности (001) расположены преимущественно дигидриды либо чередующиеся дигидриды и димеры, а на микрошероховатых «боковых» поверхностях присутствуют все возможные виды групп Si-H_x (моногидриды, димеры и дигидриды). Установлено, что в образцах, подвергнутых термовакуумному отжигу при температурах 650–700 К, происходит реструктуризация поверхности нанокристаллов с частичным разрушением дигидридов и образованием терминированных водородом кремниевых димеров.

Данная работа была выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования МГУ им. М. В. Ломоносова в рамках Федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002–2006 гг. (государственные контракты №№ 02.451.11.7012, 02.452.12.7080, 02.434.11.2028) и поддержана РФФИ (гранты №№ 04-02-08083, 05-02-16735, 06-02-90879) и Европейским Сообществом (проект FP6-STRP — контракт № NMP4-СТ-2004-013875).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
2. W. Theiß, *Surf. Sci. Rep.* **29**, 91 (1997).
3. O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1 (2000).
4. N. Künzner, D. Kovalev, J. Diener et al., *Opt. Lett.* **26**, 16 (2001).
5. P. K. Kashkarov, L. A. Golovan, A. B. Fedotov et al., *J. Opt. Soc. Amer. B* **19**, 2273 (2002).

6. П. К. Кашкаров, Л. А. Головань, С. В. Заботнов и др., ФТТ **47**, 153 (2005).
7. L. Boarino, C. Boratto, F. Geobaldo et al., Mater. Sci. Eng. B **69–70**, 210 (2000).
8. L. Rancheri, C. J. Oton, Z. Cabarro et al., Sens. Actuators B: Chem. **89**, 237 (2003).
9. А. В. Павликов, Л. А. Осминкина, И. А. Белогорохов и др., ФТП **39**, 1385 (2005).
10. Л. П. Кузнецова, А. И. Ефимова, Л. А. Осминкина и др., ФТТ **44**, 780 (2002).
11. И. К. Кикоин, *Таблицы физических величин (справочник)*, Атомиздат, Москва (1976).
12. V. Yu. Timoshenko, L. A. Osminkina, A. I. Efimova et al., Phys. Rev. B **67**, 113405 (2003).
13. V. Yu. Timoshenko, L. A. Osminkina, A. I. Efimova et al., Phys. Stat. Sol. (c) **2**, 3461 (2005).
14. N. Künzner, J. Diener, E. Gross et al., Phys. Rev. B **71**, 195304 (2005).
15. P. Gupta, V. T. Colvin, and S. M. George, Phys. Rev. B **37**, 8234 (1988).
16. T. Ito, Y. Kato, A. Hiraki, in *The Structure of Surfaces II*, ed. by J. F. Van der Veen and M. A. Van Hove, Springer, Berlin (1988), p. 378.
17. J. J. Boland, Surf. Sci. **261**, 17 (1992).
18. М. И. Страшникова, Опт. и спектр. **93**, 142 (2002).
19. J. E. Spanier and I. P. Herman, Phys. Rev. B **61**, 10437 (2000).
20. J. A. Osborn, Phys. Rev. **67**, 351 (1945).
21. Ю. А. Петров, *Физика малых частиц*, Наука, Москва (1982).
22. Y. J. Chabal and K. Raghavachari, Phys. Rev. Lett. **53**, 282 (1984).
23. H. Noda and T. Urusi, Chem. Phys. Lett. **326**, 163 (2000).
24. Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari et al., J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 2104 (1989).
25. T. Tsuboi, T. Sakka, and Y. H. Ogata, Sol. St. Comm. **109**, 195 (1999).
26. M. Nakamura, M.-B. Song, and M. Ito, Electrochem. Acta **41**, 681 (1996).
27. Y. Kimura, Y. Kondo, and M. Niwano, Appl. Surf. Sci. **175–176**, 157 (2001).