

СПЕКТРЫ РАМАНОВСКОГО РАССЕЙНИЯ ВТОРОГО ПОРЯДКА В ПОРИСТОМ КРЕМНИИ

М. Е. Компан, И. И. Новак, В. Б. Кулик*

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

Поступила в редакцию 10 декабря 2001 г.

Исследованы спектры рамановского рассеяния второго порядка в пористом кремнии. Обнаружены сдвиг полос в спектрах второго порядка в сторону меньших энергий и корреляция величин сдвига полос в спектрах первого и второго порядков. Показано, что наблюдаемый эффект не объясняется принятыми представлениями о механизмах рассеяния в микрокристаллических образцах. Предложена интерпретация обнаруженного эффекта.

PACS: 78.30.Am

1. ВВЕДЕНИЕ

Пористый кремний (por-Si) — одна из «взрывных» тем в физике твердого тела в 90-е годы. Так, количество публикаций, посвященных этому материалу, менее чем за десять лет после работы [1] почти на порядок превысило число публикаций по высокотемпературной сверхпроводимости (см. анализ динамики публикаций в [2]). Значительная часть этих работ была посвящена исследованию рамановского рассеяния. Легко наблюдаемый сдвиг полосы рассеяния в сторону меньших энергий (по сравнению с положением этой полосы в спектре кристаллического материала), наличие принятой интерпретации этого эффекта [3], возможность непосредственно связать наблюдаемый сдвиг с размерами малых областей обусловили большую активность именно в этом направлении.

Рассеяние света в пористом кремнии в подавляющем большинстве работ рассматривалось как частный случай рассеяния на совокупности полупроводниковых объектов нанометровых размеров. Принятый качественный подход в этом случае состоял в следующем: предполагалось, что малость области, в которой происходит рассеяние, частично снимает запрет на рассеяние света фононами с $k \neq 0$. Тем самым, в отличие от объемного материала, рассеяние становилось разрешенным в некотором ин-

тервале волновых векторов (Δk) вблизи максимума дисперсионной кривой ($k = 0$). Ширина интервала Δk оценивалась по соотношению неопределенности $\Delta x \Delta k < 1$, где Δx — линейный размер малой пространственной области. Для областей с размерами порядка нескольких нанометров величина этого интервала порядка $k_{max}/10$, что даже при относительной пологости дисперсионной кривой кремния в области максимума ($k = 0$) соответствовало диапазону энергий от нескольких единиц до нескольких десятков обратных сантиметров. Поэтому спектральный сдвиг и уширение легко детектировались экспериментально.

Количественная интерпретация этого явления практически во всех случаях базировалась на подходе, развитом в работе [3]. В соответствии с этим подходом колебание, возбуждаемое в малом пространственно-ограниченном элементе, рассматривается как волновой пакет из колебаний различных типов, разрешенных для распространения в неограниченной среде. Поскольку все типы волн с $k \neq 0$ имеют энергию меньше, чем в центре зоны Бриллюэна, такое рассмотрение приводит к тем же выводам, что и качественное рассмотрение — полоса рассеяния для наноразмерных объектов должна быть уширена и смещена в сторону меньших энергий. Расчеты в [3] были проведены для двух-, одно- и нульмерных объектов, а результаты расчетов сопоставлены с экспериментами на пленках, тонких нитях и малых

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

сферических образцах.

Существенно, что и описанный выше качественный подход, и количественный расчет в [3] рассматривают влияние малости размеров на процесс рассеяния и фактически исходят из предположения о неизменности фононного спектра материала в наноразмерных объектах. Существуют, однако, причины, по которым собственные энергии фононных колебаний и их затухание в объектах нанометровых размеров могут отличаться от соответствующих параметров для объемных материалов. Некоторые из механизмов, приводящих к таким различиям, были рассмотрены для наночастиц алмаза и германия в [4].

При рассеянии второго порядка малый импульс фотона передается паре фононов, у каждого из которых импульс может быть не равен нулю. Это снижает обычное для рассеяния первого порядка ограничение $\Delta k = 0$ и соответствующие правила отбора. В результате в рассеянии могут принимать участие фононы со всей зоны Бриллюэна, и спектр второго порядка в большей мере отражает весь спектр фононных частот кристалла (перенесенный в область удвоенных частот). Явно выраженные особенности в спектрах второго порядка отвечают точкам дисперсионной кривой, в которых имеется особенность в плотности состояний, $(dE/dn)(E) \rightarrow 0$. Такие особенности, в частности, проявляются в спектрах при значениях энергий, равных комбинациям энергий фононных ветвей на краях зоны Бриллюэна. Теоретический анализ и экспериментальные данные для рассеяния второго порядка в кристаллическом кремнии можно найти в [5, 6].

Имеется лишь несколько публикаций, упоминающих о наблюдении двухфононного рассеяния в пористом кремнии. Впервые спектры двухфононного рассеяния были зарегистрированы для образцов пористого кремния на кремниевых подложках (см., например, [7, 8]). Поскольку влияние подложки на результат оставалось не вполне ясным, авторы лишь констатировали наличие полосы, характерной для двухфононного рассеяния, и смогли указать на большую интенсивность этой полосы по сравнению с соответствующими спектрами для кристаллического кремния. (Отметим, что природа одного специфического механизма усиления рамановского рассеяния в пористом кремнии, обусловленного конфайнментом в электронной подсистеме, рассмотрена нами в [9].) В [10] спектры рассеяния в широкой спектральной области, включающей спектральную область рассеяния второго порядка, были зарегистрированы для свободных образцов пористого кремния.

Авторы работы [10], не конкретизируя, ограничились замечанием, что спектры второго порядка не соответствуют существующей теории эффекта Рамана в микрокристаллических объектах.

Действительно, как указано выше, спектры рассеяния первого и второго порядков подчиняются разным закономерностям. Именно поэтому сравнение спектров рассеяния первого и второго порядков может дать независимую информацию о фононном спектре наноразмерных кремниевых объектов. Однако к настоящему моменту отсутствует понимание, какие особенности должны проявляться в спектрах рамановского рассеяния второго порядка для пористого кремния и сколь информативными могут быть подобные эксперименты.

2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ

В данной работе спектры рассеяния регистрировались с помощью спектрометра RAMALOG-5 с тройным монохроматором. Спектральная ширина щели в экспериментах составляла 7 см^{-1} . Спектры возбуждались аргоновым лазером ($\lambda = 488 \text{ нм}$) непрерывного действия. Для выделения слабых сигналов на фоне шумов использовалось компьютерное накопление спектров. Исследования проводились при комнатной температуре.

В экспериментах использовались различные образцы пористого кремния, приготовленные по различной технологии. Образцы на подложке из кристаллического кремния были изготовлены из компенсированного поликристаллического кремния по методике из [11]: химическим травлением с предварительной ионной бомбардировкой исходного кремния.

Основная часть экспериментов была выполнена на свободных (free standing) образцах, изготовленных из вырожденного кремния n -типа с исходным удельным сопротивлением $0.4\text{--}0.9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, при плотности тока анодирования $50 \text{ мА}/\text{см}^2$, при освещении сфокусированным светом галогенной лампы. Травление проводилось в растворе HF : этанол (1:1). В заключительной фазе травления плотность тока повышали примерно на порядок, что и приводило к отделению образцов. Полученные таким образом образцы представляли собой достаточно большие пластинки (площадью до 0.5 см^2) с чистой блестящей поверхностью. При возбуждении светом ультрафиолетового диапазона в образцах наблюдалась люминесценция в красно-оранжевой области спектра, а

наиболее тонкие из образцов обладали также заметной прозрачностью в той же области.

Известно, что пористый кремний может реализовываться в самых различных морфологиях. Структура использованных свободных образцов пористого кремния была изучена с помощью атомно-силовой микроскопии. Эти исследования показали, что даже в пределах одного образца на внешне однородной поверхности имеются участки с сильно различающимися характеристиками микрорельефа. Как следствие этого, при анализе результатов мы не пытаемся соотносить наблюдаемые сдвиги полос в спектрах с наличием кремниевых кластеров определенных размеров и форм. Мы полагаем лишь, что в наших экспериментах по рассеянию света на каждом образце исследовалась некая неоднородная совокупность наноразмерных кластеров. Однако использование образцов различных типов с различающимися спектрами рассеяния позволяет с большей уверенностью говорить о типичности наблюдаемых результатов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Наблюдавшиеся спектры рассеяния второго порядка в пористом кремнии были подобны спектрам рассеяния второго порядка для кристаллического кремния, но отличались от последних формой и положением полос.

Наиболее яркой деталью спектра второго порядка являлась характерная трапецевидная полоса в области $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. Во всех спектрах рассеяния второго порядка, полученных для пористого кремния, положение этой полосы было смещено относительно ее положения в кристаллическом материале в сторону меньших энергий. Примеры спектров рассеяния второго порядка в области полосы $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ приведены на рис. 1. Для сравнения вверху на рисунке приведен спектр для кристаллического кремния, остальные спектры — для различных образцов пористого кремния. Указанные на верхнем спектре интерпретации особых точек взяты из [12].

Для полученных спектров просматривается заметная тенденция: при малых сдвигах форма полосы близка к ее форме для кристаллического кремния; при относительно больших сдвигах полоса деформируется, теряя характерную трапецевидную форму. Существенно, что во всех случаях спектры для образцов пористого кремния уширены и сдвинуты в область меньших энергий.

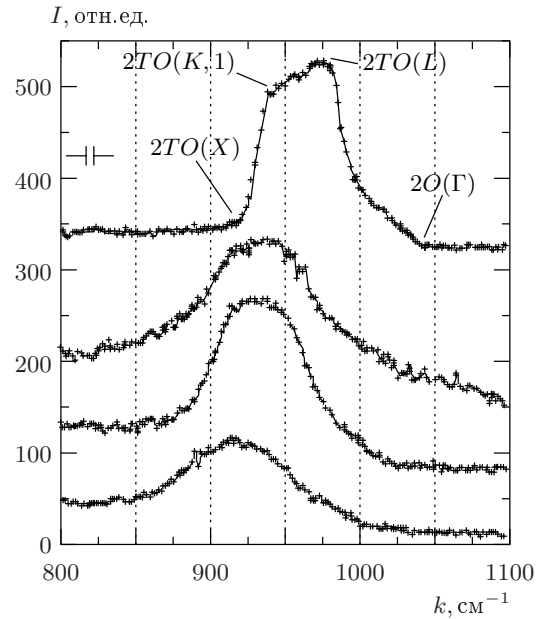


Рис. 1. Положение полосы в области $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ в спектрах рассеяния второго порядка для кристаллического кремния (верхняя кривая) и для различных образцов пористого кремния (I — интенсивность рассеянного света, k — волновое число). Для спектров пористого кремния легко различим сдвиг полос в область меньших энергий. Интерпретация положений особых точек на верхней кривой взята из [12]

Для тех же образцов пористого кремния были зарегистрированы и спектры рассеяния первого порядка. Положение полосы фундаментального рассеяния в спектрах первого порядка (рис. 2) было типичным для пористого кремния — фундаментальная полоса (вблизи 520 см^{-1}) также была сдвинута в область меньших энергий относительно соответствующих полос в спектре кристаллического материала и уширена.

Спектры рассеяния для образцов пористого и кристаллического кремния в области около 300 см^{-1} приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что и в этом случае характерная полоса в спектре двухфононного рассеяния сдвинута в сторону меньших энергий относительно положения соответствующей полосы для кристаллического материала.

Новым экспериментальным фактом явилась обнаруженная корреляция между величинами сдвигов полос для рассеяния первого и второго порядков. У исследованных нами образцов сдвиг полосы в спектрах второго порядка был больше для тех образцов, у которых был больше и сдвиг в спектре первого по-

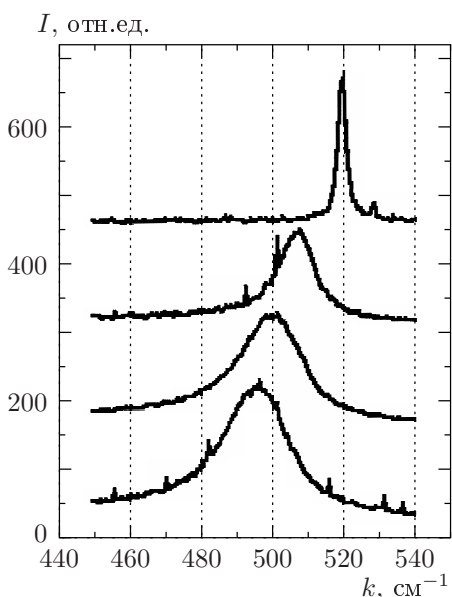


Рис. 2. Положение полосы в области 400–540 см^{-1} в спектрах рассеяния первого порядка для кристаллического кремния (верхняя кривая) и для различных образцов пористого кремния. Для спектров пористого кремния легко различим сдвиг полос в сторону меньших энергий

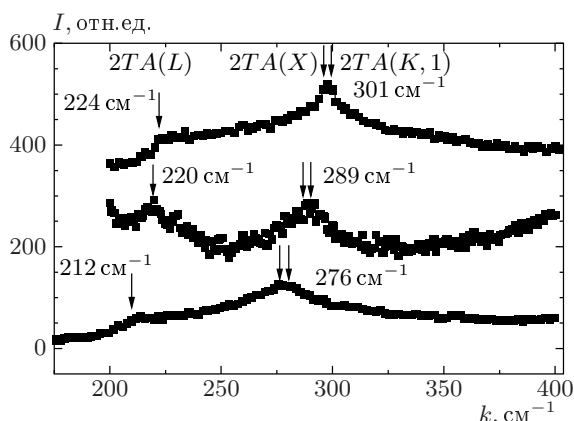


Рис. 3. Сравнение положений особенностей в спектрах рассеяния второго порядка в области вблизи 300 см^{-1} для кремния (верхняя кривая) и пористого кремния (две нижние кривые). Интерпретация особых точек также из [12]

рядка. Сопоставление положений пиков в спектрах первого порядка и особенностей в спектрах второго порядка (приведенных на рис. 1) для четырех образцов показано на рис. 4. В связи с тем, что на показанных спектрах форма полос эволюционирует от

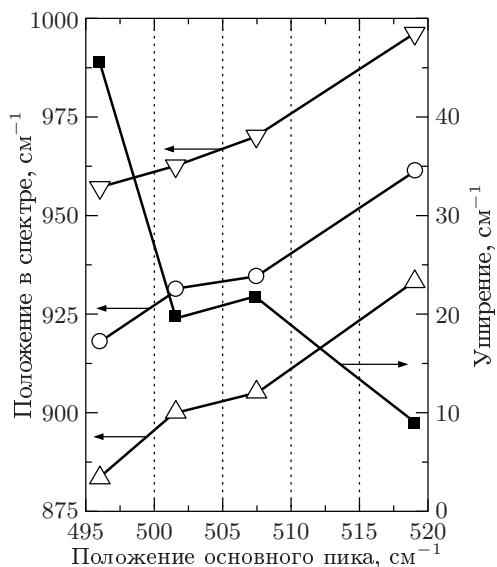


Рис. 4. Корреляция между положениями полос в спектрах рассеяния первого порядка (отложены по горизонтальной оси) и положениями характерных точек в спектрах рассеяния второго порядка для тех же образцов (отложены по вертикальной оси). Светлые треугольники и кружки — соответственно, край и середина полосы для спектра каждого образца, темные квадраты — оценка уширения компонент в см^{-1} по правой вертикальной шкале

почти трапецевидной к колоколообразной, проследить положения особых точек не представляется возможным. Для характеристики полос в каждом спектре (т.е. в спектре конкретного образца) на рис. 4 приведены значения середины полосы и спектральные положения краев полосы. В качестве положений краев брались координаты точки с максимальной производной от интенсивности по координате, а для верхнего графика, у которого края полосы убывают линейно, — середина соответствующего участка. На этом же графике приведены значения оценок уширения линий. В связи с тем, что показанная полоса исходно является суперпозицией нескольких компонент, в качестве меры уширения компонент полосы брался минимальный радиус кривизны (в соответствующих единицах) деталей полос конкретного спектра. Данные на рис. 4 ясно показывают, что сдвиг полосы в области 900–1000 см^{-1} в спектре второго порядка имеет тот же знак, что и сдвиг полосы фундаментального рассеяния в спектре первого порядка, и коррелирует с ним по величине. Из данных заметна и другая тенденция — сдвиг полосы сопровождается уширением компонент. Этот факт хорошо известен для спектров первого порядка, однако

для спектров рассеяния второго порядка это зафиксировано впервые.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, в работе обнаружено, что для пористого кремния полосы в спектрах рамановского рассеяния второго порядка сдвинуты в область меньших энергий по сравнению с соответствующими полосами для кристаллического кремния и этот сдвиг коррелирует с аналогичным сдвигом и уширением полосы для пористого кремния в спектре первого порядка. С точки зрения принятой модели, приписывающей известный сдвиг в спектре первого порядка влиянию пространственного конфинмента на спектры рассеяния, этот результат является неожиданным и требует анализа. Также достаточно уверенно прослеживается, что уширение полос возрастает, в то время как расстояние между компонентами при этом не изменяется или изменяется незначительно по сравнению с наблюдающимся сдвигом.

Прежде всего покажем, что представления, обычно используемые для интерпретации данных по рамановскому рассеянию в пористом кремнии [3], вообще не позволяют объяснить полученные результаты для спектров второго порядка. Безусловно, при рассеянии света от нанометровых объектов неопределенность импульса фонона рассеяния должна иметь место для любых точек фононной диаграммы. Однако если бы сдвиг полосы в области $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ был вызван неопределенностью импульса фонона (т. е. механизм, предложенный в [3]), то сдвиг должен был бы иметь знак, противоположный сдвигу полосы в первом порядке, поскольку наклоны дисперсионных ветвей оптических колебаний имеют противоположные знаки в точке $k = 0$ и на границах зоны Бриллюэна.

Однако на самом деле и это неверно. В случае рассеяния второго порядка нет запрета на рассеяние света фононами с $k \neq 0$. Отсюда следует, что основной механизм, обеспечивающий сдвиг полосы рассеяния первого порядка, — нарушение правила отбора $\Delta k = 0$ — не является существенным при формировании спектров рассеяния второго порядка. Тем не менее эксперимент однозначно показывает сходные сдвиги и уширения полос в спектрах и первого, и второго порядков для пористого кремния.

Среди других возможных причин сдвигов линий в спектрах рассеяния безусловно следует обсудить возможную деформацию исследуемого материала. Влияние давления на положение полос в спектрах

второго порядка можно считать известным. Для кремния полоса вблизи 1000 см^{-1} должна сдвигаться в сторону больших энергий при увеличении давления с коэффициентом примерно $1\text{ см}^{-1}/\text{кбар}$. А priori трудно предположить определенный тип деформации материала в случае пористого кремния. Почти несомненно, что деформация должна быть неоднородной, однако экспериментальный спектр не просто уширен — полоса различимо сдвинута в меньшие энергии. С учетом известных зависимостей [13] это должно соответствовать растягивающим напряжениям в материале. Однако такой вывод не может быть сделан независимо от данных по положению других полос.

Влияние деформации на спектральное положение полосы в спектре первого порядка для кремния также известно. Эта полоса (520 см^{-1}) также должна сдвигаться в область меньших частот при растягивающих напряжениях [13]. Тем самым, предположение о существовании деформации растяжения автоматически объяснило бы корреляцию между сдвигами указанных полос в спектрах первого и второго порядков.

Однако полоса вблизи 300 см^{-1} имеет другой знак деформационной константы ($dk/dP \approx -0.4\text{ см}^{-1} \cdot \text{кбар}^{-1}$) и должна была бы сдвигаться при растягивающей деформации в сторону больших энергий. Эксперимент же показывает обратное. Обе полосы в спектре второго порядка, и вблизи 300 см^{-1} , и вблизи $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, сдвигаются в область меньших энергий. Именно в силу одинакового знака сдвига этих двух полос мы вынуждены исключить деформацию материала из возможных причин наблюдаемого эффекта.

С другой стороны, именно согласованный сдвиг полос, особенно с сохранением ширины полосы вблизи $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, дает ключ к пониманию причины явления. Учтем, что спектр второго порядка формируется при наложении рассеяния от всех фононных ветвей и положение особенностей в спектре отражает энергию особых точек фононной диаграммы. Тогда наблюдающийся общий сдвиг спектра в сторону меньших энергий следует понимать как следствие уменьшения (в среднем) упругости материала для колебаний в соответствующей области частот. Однако возможная общая причина уменьшения упругих констант пористого материала почти очевидна — собственно, этой причиной является очевидное уменьшение упругости пористого материала. Упругие силы, возвращающие элемент среды при колебаниях в исходное положение, складываются из сил, противодействующих сжатию с одной стороны

данного элемента, и сил, противодействующих натяжению с противоположной стороны. В случае пористой среды значительная часть материала лежит на поверхности пор (или кластеров), и при колебаниях возвращающая сила будет действовать на приповерхностные слои лишь с одной стороны, что однозначно должно привести к уменьшению собственных частот колебаний. Качественно это можно интерпретировать и так, что в пористой среде к объемным колебаниям начинают подмешиваться поверхностные моды. Более строгие утверждения в данной ситуации невозможны из-за неоднородности пористой структуры, но в целом предложенная причина наблюдавшегося однородного сдвига полос рассеяния в область меньших энергий представляется верной.

Но теперь, в свою очередь, результаты по рассеянию второго порядка должны быть согласованы с известными данными по однофононному рамановскому рассеянию. Проблема заключается в том, что изменения фононных частот, которые, по сделанному предположению, ответственны за сдвиги полос во втором порядке, должны были бы привести к изменению всей дисперсионной диаграммы решеточных колебаний, а это, в свою очередь, неизбежно должно сказаться и на спектрах рассеяния первого порядка. Однако, как указывалось, наблюдаемый сдвиг полосы в спектре первого порядка уже однозначно интерпретирован как проявление фононного конфейнмента [3]. При этом численные значения наблюдаемых сдвигов полос в первом и втором порядках сравнимы по величине, и это не позволяет манипулировать представлениями о малости одного из вкладов или об их компенсации.

Поставленная проблема, тем не менее, находит решение с учетом характера колебаний в точке $k = 0$ фононной диаграммы. В этой точке оптические колебания представляют собой колебания ($d\omega/dk = 0$) одной подрешетки относительно другой. При колебаниях такого типа макроскопическое окружение для отдельного элемента среды малосущественно; возвращающая сила для каждого атома определяется взаимодействием с ближайшими соседями. Отсюда следует, что влияние пористости среды не должно существенно влиять на собственные частоты вблизи максимума дисперсионной кривой.

В точках на краях зоны Бриллюэна колебания не являются строго оптическими. В этом случае колебания частично включают и совместные колебания подрешеток, т. е. колебания материала как целого. В свою очередь, колебания такого типа должны быть чувствительны к наличию внутренних границ (по-

верхностей) материала, как это указывалось выше. Собственные частоты колебаний такого типа должны быть меньше вблизи поверхности.

В совокупности это и приводит к наблюдающимся эффектам. При рассеянии первого порядка наблюдается рассеяние из области вблизи экстремума ($k = 0$). Для этого типа колебаний малосущественна пористость материала, собственные частоты в области вблизи $k = 0$ остаются неизменными. Зато сама возможность однофононного рассеяния света связана с условием $k = 0$, и частичное нарушение запрета на рассеяние на фонах с $k \neq 0$ приводит к сдвигу и уширению фундаментальной полосы рассеяния в наблюдаемом спектре. Особенности в спектрах рассеяния второго порядка соответствуют частотам фононных ветвей на границах зоны Бриллюэна. В этом случае отсутствует влияние запрета на переходы с $k \neq 0$, зато фононные частоты материала оказываются чувствительными к наличию пор, и уже другой механизм обеспечивает сдвиг полос в сторону меньших энергий. В целом оказывается, что механизмы сдвигов полос в спектрах первого и второго порядков разные, но в обоих случаях механизмы «запускаются» тем, что исследуемый материал не является сплошной средой, а представляет собой конгломерат кластеров или пористую среду. Эта общая причина, действуя через разные механизмы, и приводит к наличию корреляции в сдвигах полос, которая была обнаружена в данной работе.

5. ВЫВОДЫ

Таким образом, в серии экспериментов показано, что полосы в спектрах рассеяния света второго порядка сдвинуты в сторону меньших энергий по сравнению со спектрами рассеяния второго порядка для кристаллического материала. Эти результаты находятся в согласии с уже опубликованными результатами отдельных экспериментов других авторов. Предложено объяснение обнаруженному эффекту. В экспериментах этой работы впервые получены данные об изменении спектра фононных частот пористого кремния.

Также найдена явно выраженная корреляция между сдвигами полос в спектрах первого и второго порядков рассеяния и дано объяснение иерархии механизмов, ответственных за сдвиги полос в спектрах разных порядков.

Авторы выражают благодарность И. А. Меркулову за обсуждение результатов экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
2. V. Parkhutik, J. Porrous Mat. **7**, 363 (2000).
3. I. H. Campbell and P. M. Faucheet, Sol. St. Comm. **58**, 739 (1986).
4. В. С. Горелик, А. В. Иго, С. Н. Миков, ЖЭТФ **109**, 2141 (1996).
5. K. Uchinikura, T. Sekine, and E. Matsuura, J. Phys. Chem. Sol. **35**, 171 (1974).
6. W. Windl, P. Pavone, K. Karch, O. Schutt, D. Stauch, P. Gianozzi, and S. Baroni, Phys. Rev. B **48**, 3164 (1993).
7. H. Munder, C. Andrzejak, M. G. Berger, U. Klemradt, H. Luth, R. Herino, and M. Legion, Thin Solid Films **221**, 27 (1992).
8. I. Gregora, B. Champagnon, and A. Halimaoui, J. Appl. Phys. **75**, 3034 (1994).
9. М. Е. Компан, И. И. Новак, В. Б. Кулик, Н. А. Камакова, ФТТ **41**, 1320 (1999).
10. Shu-Lin Zhang, Xin Wang, Kouk-san Ho, Jinjian Li, Peng Diao, and Shengmin Cai, J. Appl. Phys. **76**, 3016 (1994).
11. В. И. Беклемишев, В. М. Гонтарь, В. В. Левенец, И. И. Махонин, С. В. Тихомиров, Электронная промышленность № 2, 36 (1994).
12. B. A. Weinstein, G. J. Piemarini, J. D. Barnett, and S. Block, Science **176**, 284 (1972).
13. *Light scattering in Solids IV*, ed. by M. Cardona and G. Gunterodt, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio (1984) (русский перевод: *Рассеяние света в твердых телах*, Мир, Москва (1986)).