

УЛУЧШЕННАЯ МОДЕЛЬ ЛОКАЛИЗАЦИИ ОПТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ В НАНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

В. А. Володин^{a,b,}, В. А. Сачков^c*

*^a Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

*^b Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, Россия*

*^c Омский филиал Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук
644018, Омск, Россия*

Поступила в редакцию 13 февраля 2012 г.

Развита модель расчета спектров комбинационного рассеяния света на фононах, локализованных в нанокристаллах кремния, основанная на хорошо известном подходе, учитывающем неопределенность квазиимпульса фононов, локализованных в нанокристаллах. Существенное улучшение модели состоит в том, что учитывается дисперсия фононов не только по величине квазиимпульса, но и по направлению. Значительное уточнение модели состоит также в том, что дисперсия фононов рассчитывалась в хорошо апробированной модели Китинга, а не аппроксимировалась эмпирическими выражениями, как в используемых ранее подходах. Расчеты, сделанные по представленной модели, позволяют точнее определять размеры нанокристаллов кремния из анализа экспериментальных спектров комбинационного рассеяния света.

DOI: 10.7868/S0044451013010100

1. ВВЕДЕНИЕ

Создание твердотельных наногетероструктур с заданным электронным спектром представляет собой отрасль физики полупроводников, называемую в англоязычной литературе «band gap engineering». Возможность, вследствие размерного квантования носителей заряда, управляемо модифицировать оптические и электронные свойства наноструктур вызывает как фундаментальный, так и практический интерес [1]. Полупроводниковые нанокристаллы в широкозонной матрице диэлектрика вследствие локализации в них электронных волновых функций обладают дискретным электронным спектром и являются квантовыми точками. Дискретность электронного спектра в нанокристаллах кремния в матрице диоксида кремния проявляется в возникновении узких пиков фотolumинесценции одиночного нано-

кристалла [2]. В транспортных свойствах наноструктур, содержащих барьеры SiO₂ с нанокристаллами кремния, проявляются эффекты резонансного туннелирования с участием дискретных электронных уровней [3, 4]. Полупроводниковые нанокристаллы представляют собой своего рода искусственные атомы, при этом их флуоресцентные [5] и люминесцентные [6] свойства можно управляемо варьировать. Колебательный спектр квантовых точек также отличается от колебательного спектра объемного материала и определяется их составом, размерами, формой, механическими напряжениями. Поэтому исследование колебательного спектра наноструктур с применением спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) широко применяется для анализа квантовых точек [7].

Отличия спектра КРС поликристаллического кремния от спектра монокристаллического кремния были экспериментально обнаружены более 30 лет назад [8]. В работе [8] авторы объяснили сдвиг и уширение пика КРС от оптических фононов в на-

*E-mail: volodin@isp.nsc.ru

нокристаллах кремния ослаблением закона сохранения квазиимпульса вследствие увеличения неопределенности по импульсу для квазичастиц в нанокристаллах. Предложенная модель впоследствии была развита в работе [9], обобщена на случай одномерных объектов (квантовых проволок). В работе [9] впервые обсуждался вопрос о зависимости рассчитанных спектров КРС от функции, описывающей степень локализации фононов, т. е. от «оггибающей» функции амплитуд смещения атомов в нанокристалле. В качестве такой функции для нанокристаллов шарообразной формы авторы предлагали убывающие при увеличении радиуса функции: 1) функция Гаусса; 2) убывающая экспонента; 3) функция

$$f \sim \frac{\sin(2\pi r/L)}{r} \quad \text{при } r \leq L/2,$$

$$f = 0 \quad \text{при } r > L/2,$$

где L — диаметр нанокристалла. Предложенная модель называется моделью локализации фононов или phonon confinement model (PCM). Несмотря на ясность и простоту модели, она до настоящего времени совершенствуется [10–15]. Однако все улучшения связаны с оптимизацией «оггибающей» функции смещения атомов в нанокристалле, а вопросы о влиянии дисперсии фононов, о вкладе фононов с различной поляризацией (продольной либо поперечной) практически не рассматриваются. Настоящая работа посвящена исследованию данных вопросов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

В представленной работе для проверки адекватности модели проводился сравнительный анализ рассчитанных и экспериментальных спектров КРС. Все спектры регистрировались в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре при возбуждении линией аргонового лазера 514.5 нм. Падающий свет был линейно поляризован, анализ поляризации рассеянного света не проводился. Спектральное разрешение составляло значение не хуже 1.5 см^{-1} . В качестве детектора использовалась кремниевая матрица фотоприемников, охлаждаемая жидким азотом. Применялась приставка для микроскопических исследований КРС на базе микроскопа Olympus. Мощность лазерного пучка, достигающего до образца, составляла 3–4 мВт. Для того чтобы избежать нагрева структур под действием лазерного пучка, образец помещался чуть ниже фокуса и размер пятна составлял 30 мкм. Использовалось оборудование научно-образовательного комплекса «Наносистемы и современные материалы»

НГУ — спектрометр T64000 производства Horiba Jobin Yvon.

Пленки, содержащие нанокристаллы кремния, были получены в результате кристаллизации аморфных пленок кремния и нестехиометрических нитридов и оксидов кремния. Более подробно процесс получения пленок описан в работах [16–20]. Для изменения нанокристаллов кремния некоторые пленки исследовались с применением высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ). Использовались электронные микроскопы JEOL JSM-7001F и JEOL JEM-4000EX, принадлежащие центру коллективного пользования СО РАН «Наноструктуры».

3. РАСЧЕТЫ

3.1. Модель локализации фононов в нанокристаллах кремния и комбинационное рассеяние света

Модель пространственной локализации фононов [9–11] позволяет рассчитать спектр КРС для нанокристалла произвольного размера. Идея этой модели заключается в следующем. Если рассматривать волновую функцию фонона, имеющего квазиимпульс $\hbar\mathbf{q}_0$, то в бесконечном кристалле она будет иметь вид блоховской функции:

$$\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = u(\mathbf{r})e^{i\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r}}, \quad (1)$$

где $u(\mathbf{r})$ — периодическая функция с периодом, равным параметру решетки, \mathbf{q}_0 — волновой вектор.

Если фонон локализован в нанокристалле, то его волновую функцию $\Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ можно представить в виде произведения функции $\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ на некоторую весовую функцию $W(\mathbf{r}, L)$ («оггибающую» функцию), имеющую характерный размер, равный L (размер нанокристалла):

$$\Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = W(\mathbf{r}, L)\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = \Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})u(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где введено обозначение

$$\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = W(\mathbf{r}, L)e^{i\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r}}.$$

Фонон, таким образом, представляет собой волновой пакет. Далее основная идея заключается в разложении функции $\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ на плоские волны, что математически можно записать в виде преобразования Фурье:

$$\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = \int C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{q}. \quad (3)$$

Таким образом, волновую функцию локализованного в нанокристалле фонона можно представить в

виде суперпозиции блоховских волновых функций свободных фононов с различными волновыми векторами \mathbf{q} . При этом каждое слагаемое имеет свой коэффициент $C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})$. Данный коэффициент является фурье-образом функции $\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$. Следовательно, вероятность обнаружить в этой суперпозиции фонон с квазиимпульсом $\hbar\mathbf{q}$ равна $|C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})|^2$.

Волновое число падающего фотона видимого диапазона (в нашем случае длина волны составляет 514.5 нм) на три порядка меньше волнового числа на границе зоны Бриллюэна, поэтому $\mathbf{q}_0 \approx 0$. Если предположить, что вероятность КРС (в стоковом процессе) на фононах, локализованных в нанокристалле, пропорциональна произведению вероятности обнаружения фонона с соответствующим волновым вектором и вероятности рождения фонона с частотой ω' , то

$$I(\omega) \approx \int |C(0, \mathbf{q})|^2 \frac{n(\omega'(\mathbf{q})) + 1}{(\omega - \omega'(\mathbf{q}))^2 + (\Gamma/2)^2} d\mathbf{q}. \quad (4)$$

Здесь

$$n(\omega'(q)) + 1 = \frac{1}{\exp(\hbar\omega'(q)/kT) - 1} + 1$$

— фактор Бозе–Эйнштейна, $\omega'(\mathbf{q})$ — дисперсия фонона, Γ — ширина на полувысоте спектра КРС от одиночной моды [10–15].

Однако авторами работ [10–15] не учитывалось, что колебательные моды с меньшей частотой будут иметь большую амплитуду колебаний. Связано это с тем, что энергия колебания, равная $\hbar\omega'$, пропорциональна среднеквадратичному отклонению атома от положения равновесия $\langle u^2 \rangle$, умноженному на жесткость связи $k = m\omega'^2$ (m — масса атома), следовательно, $\langle u^2 \rangle \propto \hbar/\omega'$ (формула (2.26) в монографии [21]). Эта поправка может быть существенной в случае большой дисперсии фононов по частоте, что и имеет место в кремнии, где частоты оптических фононов лежат в пределах от ~ 350 до 520.6 см^{-1} . Поэтому правильная интенсивность КРС записывается как

$$I(\omega) \approx \int_0^1 |C(0, \mathbf{q})|^2 \times \frac{n(\omega'(\mathbf{q})) + 1}{\omega'(\mathbf{q}) \left((\omega - \omega'(\mathbf{q}))^2 + (\Gamma/2)^2 \right)} d\mathbf{q}. \quad (5)$$

Как уже отмечалось во Введении, в работе [9] в качестве «огibaющих» функций были предложены три вида функций. Физическая обоснованность выбора наиболее правильной функции будет обсуждаться ниже.

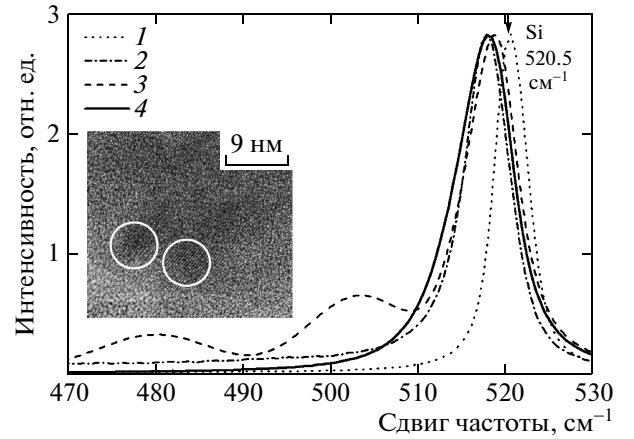


Рис. 1. Экспериментальные (1, 2) и рассчитанные (3, 4) спектры КРС: 1 — монокристаллический кремний; 2 — нанокристаллы кремния в SiO_x , размер 7 нм; 3 — расчет, огibaющая функция $f \sim \sin(2\pi r/L)/r$ при $r \leq L/2$ и $f = 0$ при $r > L/2$, L — диаметр нанокристалла; 4 — расчет, огibaющая — функция Гаусса. На вставке — ВРЭМ-изображение нанокристаллов

3.2. Локализации фононов в нанокристаллах кремния: влияние граничных условий

Предположим, что нанокристаллы имеют шарообразную форму с диаметром шара L , тогда «огibaющая» функция $W(\mathbf{r}, L)$ зависит только от радиуса r и не зависит от углов. Если предположить, что на границе нанокристалла ($r = L/2$) амплитуда огibaющей меньше амплитуды в центре нанокристалла в e раз (e — показатель натурального логарифма),

$$W(\mathbf{r}, L) = \exp(-4r^2/L^2),$$

то

$$C(0, \mathbf{q}) \approx \exp\left(-\frac{|\mathbf{q}|^2 L^2}{16}\right), \quad (6)$$

$$|C(0, \mathbf{q})|^2 \approx \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{8}\right).$$

Если взять «огibaющую» функцию в виде

$$W(\mathbf{r}, L) = \frac{\sin(2\pi r/L)}{2\pi r/L}, \quad r \leq L/2,$$

$$W(\mathbf{r}, L) = 0, \quad r > L/2,$$

то

$$|C(0, q)|^2 \approx \frac{\sin^2(qL/2)}{(4\pi^2 - q^2 L^2)^2}. \quad (7)$$

Выясним, какая функция более адекватно описывает экспериментальные спектры КРС на фононах,

локализованных в нанокристаллах кремния, находящихся в аморфной матрице. На рис. 1 представлены экспериментальные спектры КРС монокристаллическим кремнием и пленкой SiO_x с нанокристаллами кремния (соответственно кривые 1 и 2). По данным электронной микроскопии [20] средний размер нанокристаллов кремния составлял 7 нм. Кривые 3 и 4 — это спектры, рассчитанные в модели локализации фононов. Диаметр нанокристалла в обоих случаях $L = 7$ нм, а форма огибающей выбиралась в виде различных функций. Для обоих случаев дисперсия оптических фононов аппроксимировалась следующей зависимостью [12]:

$$\omega'(q) = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{126100q^2}{q + 0.53}}. \quad (8)$$

Здесь ω_0 — частота оптического фонона в центре зоны Бриллюэна (для кремния составляет 520.6 см^{-1} , исторически сложилось, что в колебательной спектроскопии частота измеряется в обратных сантиметрах), волновое число q меняется от 0 до 1 (край зоны Бриллюэна в выбранной нормировке). Такая зависимость использовалась во многих работах, в частности [12, 15]. На рис. 1 видно, что на кривой 3 помимо основной локализованной моды четко наблюдаются моды более высоких порядков — пики при меньших частотах. Это качественно напоминает картину локализации фононов в плоских слоях в случае «жестких» граничных условий, когда амплитуда колебаний атомов на границе раздела стремится к нулю. Тогда разрешенными по волновому числу модами являются стоячие волны с длинами волн $\lambda_N = 2L_1/N$, где L_1 — толщина слоя, а N — целое число [7, 22]. Судя по виду кривой 3, в случае стоячих волн в нанокристалле шарообразной формы должны наблюдаться пики более высоких порядков. Однако в экспериментальном спектре (кривая 2) ничего подобного не наблюдается. Значит, в случае нанокристалла, помещенного в аморфную матрицу, на границе не происходит отражения волн с образованием стоячей волны, а происходит демпфирование колебаний атомов. Применение в расчетах огибающей в виде функции Гаусса (кривая 4) вполне адекватно описывает реальный спектр, несмотря на то что дисперсия оптического фонона аппроксимировалась зависимостью (8), отличающейся от реальной дисперсии фононов. Таким образом, в дальнейшем в качестве огибающей будет использоваться функция Гаусса.

3.3. Уточнение модели: влияние дисперсии фононов

Как уже отмечалось, ранее в подходе РСМ использовались эмпирические зависимости частоты оптических фононов от волнового числа, с хорошей точностью описывающие дисперсию фононов только в окрестностях центра зоны Бриллюэна — выражение (8) [10, 12, 15] либо похожие выражения. При этом не учитывалось различие в дисперсии продольных оптических (ЛО) и поперечных оптических (ТО) фононов.

Попытка учесть разницу в частотах поперечных и продольных фононов была сделана в работе [23]. Зависимость $\omega'_i(q)$ была найдена из аппроксимации экспериментально определенной (методом рассеяния медленных нейтронов) дисперсии фононов в кремнии в направлении [100] [24–26]. Лучшее совпадение происходит при следующих выражениях:

$$\begin{aligned} \omega'_1(q) &= 455.6 + 65 \cos(\pi q) - \text{ЛО-фононы,} \\ \omega'_{2,3}(q) &= 497 + 23 \cos(\pi q) - \text{ТО-фононы,} \\ \omega'_4(q) &= 390.6 \sin(\pi q/2) - \text{ЛА-фононы,} \\ \omega'_{5,6}(q) &= 150 \sin(\pi q/2) - \text{ТА-фононы} \end{aligned} \quad (9)$$

(ЛА — продольные акустические, ТА — поперечные акустические). Частота фонона измеряется в обратных сантиметрах, а волновое число меняется от 0 до 1 (край зоны Бриллюэна). Таким образом, выражение для интенсивности спектра КРС на фононах, локализованных в нанокристаллах кремния и затухающих по закону $W(\mathbf{r}, L) = \exp(-4r^2/L^2)$, выглядит следующим образом:

$$I(\omega) \approx \sum_{i=1}^6 \int_0^1 \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{8}\right) \times \frac{n(\omega'_i(\mathbf{q})) + 1}{\omega'_i(\mathbf{q}) \left((\omega - \omega'_i(q))^2 + (\Gamma/2)^2 \right)} q^2 dq. \quad (10)$$

В выражении (10) учтено, что у кремния шесть ветвей закона дисперсии (i — номер ветви), поперечные ветви для высокосимметричного направления [100] двукратно вырождены. Учтено также, что элемент фазового объема пропорционален $q^2 dq$, зона Бриллюэна при этом аппроксимируется сферой.

Результаты расчетов, выполненных с использованием выражений (8) и (9) для аппроксимации дисперсии фононов, показаны соответственно на рис. 2 и 3. Для удобства восприятия все спектры нормированы по интенсивности. Из сравнения рис. 2 и 3 видно, что рассчитанные спектры различаются, особенно для нанокристаллов с размерами 3 нм и мень-

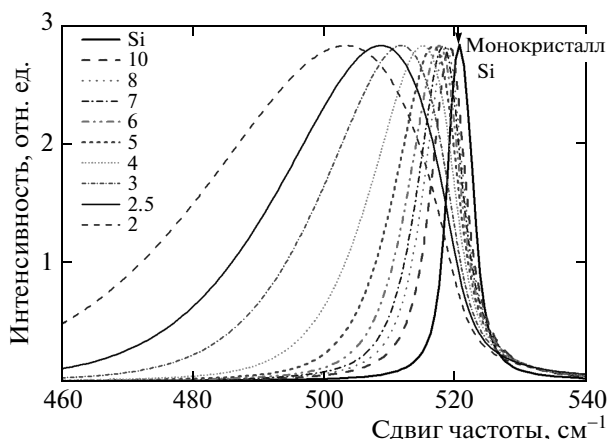


Рис. 2. Нормированные спектры КРС на фонах, локализованных в нанокристаллах кремния, рассчитанные без учета расщепления ТО- и LO-фононов. Числа у линий — диаметры нанокристаллов в нанометрах

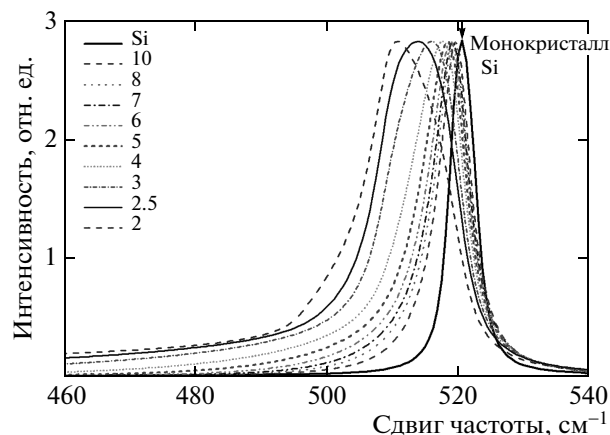


Рис. 4. Нормированные спектры КРС на фонах, локализованных в нанокристаллах кремния, рассчитанные с учетом угловой дисперсии фононов (дисперсия рассчитана в модели Китинга). Числа у линий — диаметры нанокристаллов в нанометрах

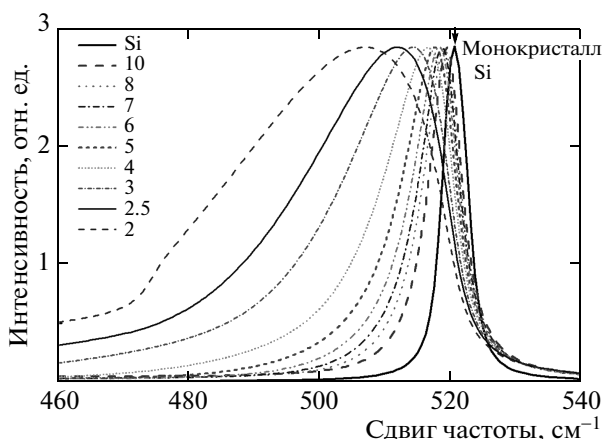


Рис. 3. Нормированные спектры КРС на фонах, локализованных в нанокристаллах кремния, рассчитанные с учетом расщепления ТО- и LO-фононов. Числа у линий — диаметры нанокристаллов в нанометрах

ше. Различаются как положение максимума, так и форма спектров. Для уточнения модели необходимо использовать для дисперсии выражение, более близкое к реальной дисперсии фононов в кремнии.

Есть модели, в которых для вычисления частот фононов применяются подходы *ab initio* [27], но в таком случае для расчета спектров КРС кластеров, состоящих всего из сотни атомов, необходимо использовать суперкомпьютеры, а нанокристаллы с размерами от 5 нм содержат более тысячи атомов. Поэтому была рассмотрена простая физическая модель ва-

лентных сил Китинга [28]. В данной модели учитывалось взаимодействие только ближайших соседей, а упругая энергия кристалла зависит от отклонения длины связей и от отклонения угла между связями. Для кристалла с типом решетки алмаза упругая энергия равна

$$E = \frac{3}{16} \sum_i \sum_j \frac{k_l}{a^2} \left((\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 - \frac{3a^2}{16} \right)^2 + \frac{3}{8} \sum_i \sum_{k,j>k} \frac{k_\varphi}{a^2} \left((\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) + \frac{a^2}{16} \right)^2, \quad (11)$$

где k_l и k_φ — константы жесткости, a — постоянная решетки. При этом частота оптических фононов в центре зоны Бриллюэна составляет

$$\omega'_0 = \sqrt{\frac{8(k_l + 3k_\varphi)}{3m}}, \quad (12)$$

где m — масса атома кремния. Частоты ТО- и LO-фононов в центре зоны Бриллюэна вырождены и равны 520.6 см^{-1} . Таким образом, константа жесткости k_φ не являлась независимой величиной, а определялась константой жесткости k_l , которая, в свою очередь, подгонялась из аппроксимации рассчитанной дисперсии в направлениях [100], [110] и [111] к экспериментальной дисперсии, полученной из данных рассеяния медленных нейтронов [24–26]. Наилучшее совпадение с экспериментальной дисперсией достигалось при $k_l = 4.3 \cdot 10^{-18} \text{ Г/см}^2$, $k_\varphi = 1.4 \cdot 10^{-19} \text{ Г/см}^2$.

Вторым важным уточнением модели является учет дисперсии по направлениям. В эксперименте, как правило, наблюдается сигнал от большого ансамбля хаотически ориентированных нанокристаллов. Поэтому необходимо учитывать фононы с волновым вектором всех направлений. Аналитические выражения для дисперсии фононов можно найти только для высокосимметричных направлений [100], [111] и [110].

Для направления [100] дисперсия зависит от волнового числа q как

$$\omega_{LO}(q, 0, 0) = \sqrt{\frac{8 \left(k_l + 6k_\varphi - 3k_\varphi \cos \frac{\pi q}{2} \right)}{3m}} \cos \frac{\pi q}{4},$$

$$\begin{aligned} \omega_{TO}(q, 0, 0) &= \\ &= \sqrt{\frac{4 \left(k_l + 3k_\varphi + \sqrt{k_l^2 + 9k_\varphi^2 + 6k_l k_\varphi \cos(\pi q)} \right)}{3m}}. \end{aligned}$$

Для направления [111] зависимость дисперсии от волнового числа q имеет вид

$$\omega_{LO}(q, q, q) = \sqrt{\frac{2\sqrt{2d} + 8k_l + 33k_\varphi - 9k_\varphi \cos(2\pi q)}{6m}},$$

$$\omega_{TO}(q, q, q) = 2\sqrt{\frac{k_l + 3k_\varphi + \sqrt{k_l^2 + 3k_l k_\varphi + \frac{9k_\varphi^2}{2} + 3k_\varphi \left(k_l + \frac{3}{2}k_\varphi \right) \cos(2\pi q)}{3m}},$$

где

$$d = 5k_l^2 + 6k_l k_\varphi + 117k_\varphi^2 + 3(k_l - k_\varphi)(k_l + 15k_\varphi) \cos(2\pi q).$$

Для направления [110] дисперсия зависит от волнового числа q как

$$\omega_{O1}(q, q, 0) = \sqrt{\frac{\sqrt{x_1 - x_2} - 4k_l(-5 + \cos(\pi q)) - 3k_\varphi(-17 + \cos(2\pi q))}{12m}},$$

$$\omega_{O2}(q, q, 0) = \sqrt{\frac{12k_l + 75k_\varphi + \sqrt{x_1 + x_2} + 4(k_l - 6k_\varphi) \cos(\pi q) - 3k_\varphi \cos(2\pi q)}{12m}},$$

$$\omega_{TO}(q, q, 0) = 2\sqrt{\frac{2k_l + 3k_\varphi(1 + \cos(\pi q))}{3m}},$$

где

$$\begin{aligned} x_1 &= 152k_l^2 + 48k_l k_\varphi + \frac{4491k_\varphi^2}{2} + \\ &+ 12(8k_l^2 + 80k_l k_\varphi + 45k_\varphi^2) \cos(\pi q) + \\ &+ (8k_l^2 + 528k_l k_\varphi - 522k_\varphi^2) \cos(2\pi q) + \\ &+ \frac{9}{2}k_\varphi^2 (8 \cos(3\pi q) + \cos(4\pi q)), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_2 &= 48k_\varphi(3(k_l + 17k_\varphi) + 12(k_l + 5k_\varphi) \cos(\pi q) + \\ &+ (17k_l - 15k_\varphi) \cos(2\pi q)) \sin\left(\frac{\pi q}{2}\right)^2. \end{aligned}$$

Для направления [110] один оптический фонон является строго поперечным, а два менее симметричных фонона являются смешанными продольно-поперечными и обозначены как O1 и O2.

Далее полученные выражения подставлялись в формулу (10) и спектр КРС рассчитывался как сумма трех интегралов, каждый из них со своим весом. Поскольку в кристалле с решеткой типа алмаза имеется шесть физически эквивалентных направлений типа [100], вклад фононов с дисперсией вдоль данного направления брался с весом 6. По той же причине вклад фононов с дисперсией вдоль направления [111] брался с весом 8, а вдоль [110] — с весом 12. Итак, на рис. 4 представлены результаты расчетов спектров КРС, выполненных с учетом дисперсии фононов в модели Китинга, с учетом дисперсии по трем главным направлениям в кристалле кремния. Данные спектры отличаются от спектров, рассчитанных по упрощенным моделям (рис. 2 и 3), как по положению, так и по ширине и форме.

4. СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Критерием адекватности применяемых моделей является эксперимент. На рис. 5 приведены результаты расчетов в сравнении с экспериментальным спектром КРС на фонах, локализованных в нанокристаллах кремния со средним размером 2 нм. Это минимальный размер нанокристаллов, который удалось получить в результате импульсной кристаллизации аморфного кремния [18, 19]. Видно, что кривые 2 и 3 (рассчитанные без учета угловой дисперсии фононов) плохо совпадают с экспериментальным спектром. Положения пиков почти одинаковы, но форма и ширина рассчитанных пиков сильно отличается от формы и ширины экспериментального пика. Использование дисперсии по модели Китинга и учет угловой дисперсии (кривая 1) позволяет более адекватно описать эксперимент. Отличие экспериментального спектра, в частности большая, чем у расчетного спектра, ширина, может быть обусловлено дисперсией по размерам нанокристаллов.

На рис. 6 и 7 приведены обобщенные результаты моделирования и экспериментальные результаты. На рис. 6 видна разница между положением пиков КРС на нанокристаллах и монокристаллическом кремнии. Результаты расчетов в улучшенной модели хорошо совпадают с экспериментальными

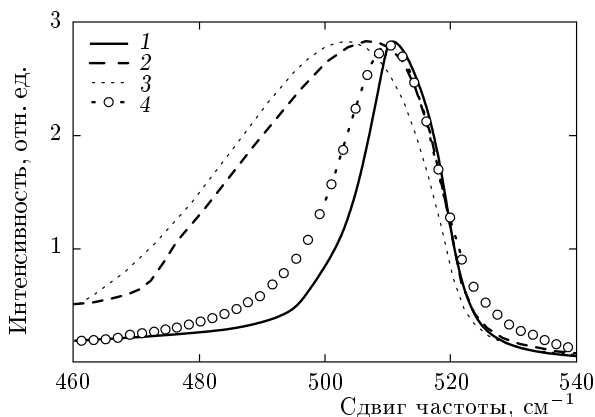


Рис. 5. Спектры КРС, рассчитанные по различным моделям, и экспериментальный спектр. Кривая 1 — дисперсия фононов в модели Китинга, учет угловой дисперсии; кривая 2 — учет расщепления ТО- и ЛО-фононов (выражение для дисперсии (9)); кривая 3 — без учета расщепления ТО- и ЛО-фононов (выражение для дисперсии (8)); кривая 4 — экспериментальный спектр, размер нанокристаллов кремния 2 нм

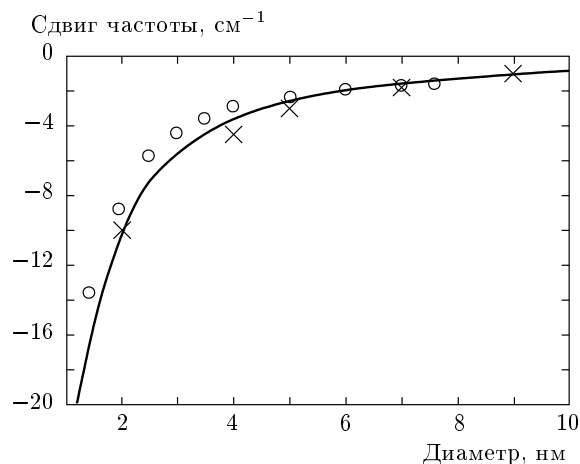


Рис. 6. Сдвиг положения пика КРС на локализованных в нанокристаллах различного размера оптических фононах. Кружки — расчетные данные Ченга [27]; сплошная линия — полученные нами данные по модели локализации фононов (дисперсия в модели Китинга, учет угловой дисперсии); кресты — данные эксперимента

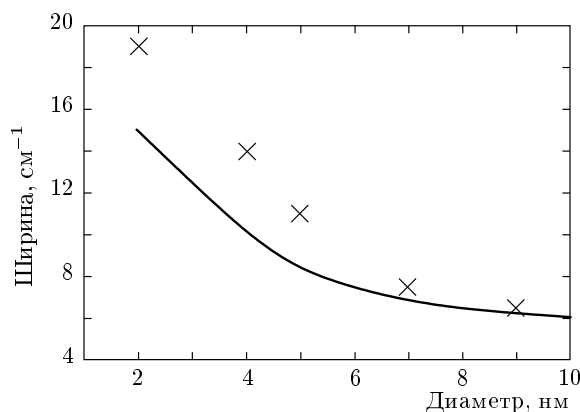


Рис. 7. Ширина пика КРС на локализованных в нанокристаллах различного размера оптических фононах. Кривая — результаты расчетов; кресты — данные эксперимента

данными, а также с результатами моделирования *ab initio*. Результаты расчетов вполне адекватны для размеров нанокристаллов вплоть до 1.5 нм. В данной модели сдвиг пика составит 16 см⁻¹, а по расчетам *ab initio* — 14 см⁻¹ [27]. При размерах 1 нм и менее наша модель фактически отражает эффективную плотность состояний в кремнии. Действительно, длина корреляции фононов в аморфном кремнии составляет величину приблизительно 1 нм, и его спектр КРС обладает широким пиком с положени-

ем максимума $475\text{--}480\text{ см}^{-1}$. Спектр, рассчитанный для параметра $L = 30\text{ нм}$, практически не отличается от экспериментального спектра монокристаллического кремния. Это позволяет утверждать, что при комнатной температуре корреляционная длина оптических фононов (т. е. размер волнового пакета) в монокристаллическом кремнии составляет величину приблизительно 30 нм .

Необходимо обратить внимание, что, если в процессе измерения происходит нагрев образца, то пик КРС также будет смещаться (вследствие ангармонизма колебаний). В монокристаллическом кремнии нагрев на 100 °C приводит к смещению на 2 см^{-1} [29], в нанокристаллическом кремнии эффект приблизительно такой же [30]. Если в системе присутствуют механические напряжения, то они также вызывают сдвиг пика КРС в кремнии. Двухосные латеральные механические напряжения в 10^9 Па (10^4 атм. , что близко порогу разрушения кремния) вызывают сдвиг 2.5 см^{-1} [31]. Экспериментальные данные были получены для нанокристаллов кремния (средний размер определялся из данных ВРЭМ), находящихся в аморфной матрице — SiO_x , SiN_x либо аморфного кремния. На рис. 7 показаны зависимости ширины пика КРС от размеров нанокристаллов — результаты расчетов по улучшенной модели и экспериментальные данные. Как уже отмечалось, большая ширина пика в эксперименте связана с тем, что нанокристаллы имеют дисперсию по размерам. Были попытки из анализа спектров КРС определить не только средний размер, но и дисперсию нанокристаллов по размерам [13], но существует методическая сложность — интенсивность пика КРС на фононах, локализованных в нанокристаллах, зависит от их размеров [32]. Однако при аккуратном учете влияния нагрева и механических напряжений (если эти факторы существенны) представленная модель позволяет определить средние размеры нанокристаллов кремния из анализа их спектров КРС в случае, когда размеры меняются в широких пределах — от 1.5 до 10 нм .

5. ВЫВОДЫ

Учет угловой дисперсии поперечных и продольных оптических фононных мод и использование расчета их дисперсии в модели Китинга позволяет более точно определить размеры нанокристаллов кремния из анализа спектров комбинационного рассеяния света. Развита модель адекватно описывает

экспериментальные данные в очень широком диапазоне размеров нанокристаллов кремния.

Авторы признательны М. А. Неклюдовой и Л. И. Феединой (ИФП СО РАН) за представленные ВРЭМ-изображения нанокристаллов, А. Х. Антоненко (ИФП СО РАН), А. А. Попову (Ярославский филиал ФТИ РАН), I. Balberg (Hebrew University) за пленки аморфного кремния, SiN_x и SiO_x .

Работа поддержана Федеральной целевой программой «Научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (проект № 14.В37.21.1069).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. И. Алферов, ФТП **32**, 3 (1998).
2. I. Sychugov, R. Juhasz, J. Valenta, and J. Linnros, Phys. Rev. Lett. **94**, 087405 (2005).
3. D. V. Averin, A. N. Korotkov, and K. K. Likharev, Phys. Rev. B **44**, 6199 (1991).
4. М. Д. Ефремов, Г. Н. Камаев, В. А. Володин, С. А. Аржанникова, Г. А. Качурин, С. Г. Черкова, А. В. Кретинин, В. В. Малютина-Бронская, Д. В. Марин, ФТП **39**, 945 (2005).
5. И. С. Осадько, УФН **176**, 23 (2006).
6. В. А. Демин, Е. А. Константинова, П. К. Кашкаров, ЖЭТФ **138**, 939 (2010).
7. *Light Scattering in Solids V. Superlattices and Other Microstructures*, ed. by M. Cardona and G. Günterodt, Springer-Verlag, Berlin (1989).
8. H. Richter, Z. P. Wang, and L. Lay, Sol. St. Comm. **39**, 625 (1981).
9. I. H. Campbell and P. M. Fauchet, Sol. St. Comm. **58**, 739 (1986).
10. V. Paillard, P. Puech, M. A. Laguna, R. Carles, B. Kohn, and F. Huisken, J. Appl. Phys. **86**, 1921 (1999).
11. С. В. Гайслер, О. И. Семенова, Р. Г. Шарафутдинов, Б. А. Колесов, ФТТ **46**, 1484 (2004).
12. G. Faraci, S. Gibilisco, P. Russo, A. R. Pennisi, and S. L. Rosa, Phys. Rev. B **73**, 033307 (2006).
13. P. Miska, M. Dossot, T. D. Nguen, M. Grun, H. Rinert, M. Vergnat, and B. Humbert, J. Phys. Chem. C **114**, 17344 (2010).

14. I. F. Crowe, M. P. Halsall, O. Hulko, A. P. Knights, R. M. Gwilliam, M. Wodjak, and A. J. Kenyon, *J. Appl. Phys.* **109**, 083534 (2011).
15. G. Faraci, S. Gibilisco, A. R. Pennisi, and C. Faraci, *J. Appl. Phys.* **109**, 074311 (2011).
16. Т. Т. Корчагина, В. А. Володин, В. Н. Чичков, *ФТП* **44**, 1660 (2010).
17. V. A. Volodin, Т. Т. Korchagina, J. Koch, and В. N. Chichkov, *Physica E* **42**, 1820 (2010).
18. В. А. Володин, А. С. Качко, *ФТП* **45**, 268 (2011).
19. V. A. Volodin, A. S. Kachko, A. G. Cherkov, A. V. Latyshev, J. Koch, and В. N. Chichkov, *Письма в ЖЭТФ* **93**, 665 (2011).
20. V. A. Volodin, Т. Т. Korchagina, A. K. Gutakovsky, L. I. Fedina, M. A. Neklyudova, A. V. Latyshev, J. Jedrzejewski, I. Balberg, J. Koch, and В. N. Chichkov, *Phys. Express* **2**, 5 (2012).
21. *Light Scattering in Solids II. Basic Concept and Instrumentation*, ed. by M. Cardona and G. Günterodt, Springer-Verlag, Berlin (1982).
22. В. А. Володин, М. Д. Ефремов, В. А. Сачков, *ЖЭТФ* **130**, 739 (2006).
23. M. D. Efremov, V. A. Volodin, and V. V. Bolotov, *Sol. St. Phenom.* **82**, 681 (2002).
24. G. Dolling, *IAEA* **1**, 37 (1963).
25. G. Nilsson and G. Nelin, *Phys. Rev. B* **6**, 3777 (1972).
26. J. Kulda, D. Strauch, P. Pavone, and Y. Ishii, *Phys. Rev. B* **50**, 13347 (1994).
27. Wei Cheng and Shang-Fen Ren, *Phys. Rev. B* **65**, 205305 (2002).
28. P. N. Keating, *Phys. Rev.* **145**, 637 (1966).
29. А. С. Качко, В. Н. Ваховский, В. А. Володин, *Вестник НГУ, сер. Физика* **5**, 48 (2010).
30. G. Faraci, S. Gibilisco, and A. R. Pennisi, *Phys. Rev. B* **80**, 193410 (2009).
31. V. V. Bolotov, M. D. Efremov, V. V. Karavaev, V. A. Volodin, and A. V. Golomedov, *Thin Solid Films* **208**, 217 (1992).
32. E. Bustarret, M. A. Hachicha, and M. Brunel, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1675 (1988).