

УДК 537.9, 536.4

А. С. Качко¹, В. Н. Ваховский², В. А. Володин^{1,2}

¹ Институт физики полупроводников СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, Россия

² Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: kachko.alex@gmail.com, volodin@isp.nsc.ru

АНГАРМОНИЗМ ФОНОНОВ В КРЕМНИИ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Исследован ангармонизм фононов в кремнии, проявляющийся в зависимости частоты пика в спектре комбинационного рассеяния от температуры, в диапазоне от 80 до 900 К. Полученные данные позволят уточнить методику определения средних размеров кремниевых нанокристаллов из анализа спектров комбинационного рассеяния света в случае, если в процессе снятия спектра нанокристаллы находятся при температуре, отличной от комнатной.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, фононы, ангармонизм, кремний, нанокристаллы.

Введение

В связи с прогрессом нанотехнологий актуальной становится задача развития экспрессных, недорогих и бесконтактных методов контроля размеров различных наночастиц. Данная задача лежит в русле одного из самых современных направлений науки и техники – нанометрологии.

Колебательный спектр наночастиц зависит от их размеров, поэтому спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) используется для определения их размеров уже достаточно давно [1; 2]. Однако частоты фононов зависят не только от размеров нанокристаллов, но и, вследствие эффектов ангармонизма, от температуры. Учет данных эффектов важен, в случае если в процессе снятия спектра КРС нанокристаллы находятся при температуре, отличной от комнатной. Образец может, к примеру, находиться при пониженной температуре в криостате либо, наоборот, разогреваться под воздействием возбуждающего КРС лазерного излучения, если поглощение в нем велико, а теплоотвод мал. Так, в случае исследования КРС в пористом кремнии, его нагрев

может быть весьма существенным – 400 °С при плотности накачки 65 кВт/см² [3]. Особенно важно учесть поправки, возникающие вследствие ангармонизма, в случае, когда регистрация спектров КРС ведется в процессе получения нанокристаллов – *in situ*. Учет этих поправок здесь важен, так как температура в реакторе (соответственно и температура исследуемого образца) может меняться в широких пределах. Следует отметить, что измерения *in situ* требуются для отработки технологии получения пленок или нанопорошков [4].

Целью данной работы было исследование зависимости спектров КРС кремния от температуры, с тем чтобы уточнить поправки, возникающие вследствие ангармонизма фононов, в модели «свертки» фононных состояний, из которой определяют размер нанокристаллов. Выбор кремния в качестве материала исследования обусловлен его широчайшим применением в микроэлектронике и перспективами использования гетероструктур на основе кремния в оптоэлектронике. Нанокристаллы кремния в различных матрицах, нанопорошки и нановолокна кремния имеют перспективы при-

менения не только в области электроники, но и для создания нанокompозитных материалов.

Эксперимент

Монокристаллический кремний и наноструктуры на основе кремния были исследованы методом КРС. Спектры КРС регистрировались при различной температуре в геометрии квазиобратного рассеяния, для возбуждения использовалась линия Ar^+ лазера с длиной волны 514,5 нм. Использовалось оборудование научно-образовательного комплекса «Наносистемы» НГУ – спектрометр с тройным монохроматором T64000 производства «Horiba Jobin Yvon». В качестве детектора использовалась кремниевая матрица фотоприемников, охлаждаемая жидким азотом. Применялась приставка для микроскопических исследований КРС (micro-Raman) на основе микроскопа «Olympus». Применение различных объективов позволяло фокусировать лазерное излучение в пятно с размерами от 1 до 20 мк. Прибор оснащен термоячейкой LinCam THMS600, что позволило регистрировать спектры при температуре от 80 до 900 К.

Были исследованы: кремний марки КЭФ-4.5 (кремний электронного типа проводимости с удельным сопротивлением 4,5 Ом·см) с ориентацией (100) и нанопорошок кремния. Нанопорошок кремния был получен испарением кремния электронным пучком в атмосфере инертного газа. Более подробно технология получения описана в работах [5; 6].

Результаты и выводы

На рис. 1 представлены спектры КРС монокристаллического кремния, зарегистрированные при различных температурах. Спектры регистрировались в поляризационной геометрии $Z(XY)\bar{Z}$: падающий свет (ось X) был поляризован вдоль кристаллографической оси (100), из рассеянного света выделялась поляризация вдоль направления (010) – ось Y . Такая геометрия регистрации КРС является разрешенной для регистрации продольных оптических (LO) фононов в кремнии при обратном рассеянии от поверхности с ориентацией (001) – ось Z . Вследствие трансляционной симметрии в монокристаллическом кремнии квазиим-

пульс сохраняется, и в процессе КРС могут принимать участие фононы из центра зоны Бриллюэна, так как импульс светового фотона примерно на три порядка меньше границ зоны Бриллюэна. Частота оптических фононов в центре зоны Бриллюэна при комнатной температуре составляет 520 см^{-1} , пик КРС имеет форму кривой Лоренца, искаженной аппаратной функцией спектрометра. Исторически сложилось, что частоты фононов в КРС и спектроскопии пропускания в инфракрасном диапазоне (ИК-спектроскопии) измеряют в обратных сантиметрах. Чтобы получить значение частоты в герцах, надо ее величину (в обратных сантиметрах) умножить на скорость света.

Из рис. 1, А видно, что с ростом температуры подложки положение пика смещается в сторону меньших частот, ширина пика растет, а его интенсивность падает. На рис. 1, В показана область спектра, в которой проявляется двухфононное рассеяние на поперечных акустических (ТА) модах. Наблюдаемый пик связан с особенностями плотности колебательных состояний в кремнии. Вблизи центра зоны Бриллюэна плотность колебательных состояний акустических мод растет квадратично с ростом волнового числа (так, она пропорциональна площади изоэнергетической поверхности, а энергия акустического фонона в центре зоны Бриллюэна пропорциональна волновому числу). Вблизи края зоны Бриллюэна ТА фононы имеют частоту около 150 см^{-1} и практически бездисперсны, т. е. их частота слабо зависит от волнового вектора. Поэтому в области 150 см^{-1} возникает отчетливый максимум в плотности колебательных состояний. Как уже отмечалось, импульс светового фотона примерно на три порядка меньше границ зоны Бриллюэна, но фотон может передать энергию двум фононам с практически противоположными волновыми векторами, при этом передав решетке лишь малый импульс. Удвоенная энергия, переданная фотоном при неупругом рассеянии на двух ТА фононах, составляет 300 см^{-1} , и соответствующий пик с таким положением наблюдается в спектрах КРС (см. рис. 1, В). Узкие пики с частотами до 120 см^{-1} возникают вследствие КРС на колебательно-вращательных модах молекул азота, так как спектры регистрировались в обычной атмосфере. Особенность в спектрах при 430 см^{-1} связана с двухфононным рассеянием на

продольных акустических (LA) и ТА модах. Следует отметить, что в применяемой геометрии рассеяния $Z(XY)\bar{Z}$ интенсивность данного пика КРС на 2–3 порядка меньше интенсивности пика от LO фононов. В неполяризованном свете либо в параллельной поляризации $Z(XY)\bar{Z}$ интенсивность данного пика вырастает примерно на порядок. Положение 2-ТА пика также смещается в сторону меньших частот с ростом температуры, а его интенсивность зависит от температуры немонотонно. Причины такой зависимости будут обсуждены ниже. Остановимся лишь на факте, что соотношение

интенсивностей LO и 2-ТА пиков максимально при температуре 80 К, поэтому, если необходимо избавиться от влияния последнего пика, измерения лучше проводить при низких температурах.

Так как данные о размерах нанокристаллов получаются из анализа однофононного пика КРС, то положение, ширина и интенсивность данного пика в зависимости от температуры были исследованы более подробно. Пики были аппроксимированы кривой Лоренца, данные по зависимости параметров пиков от температуры приведены на рис. 2–4.

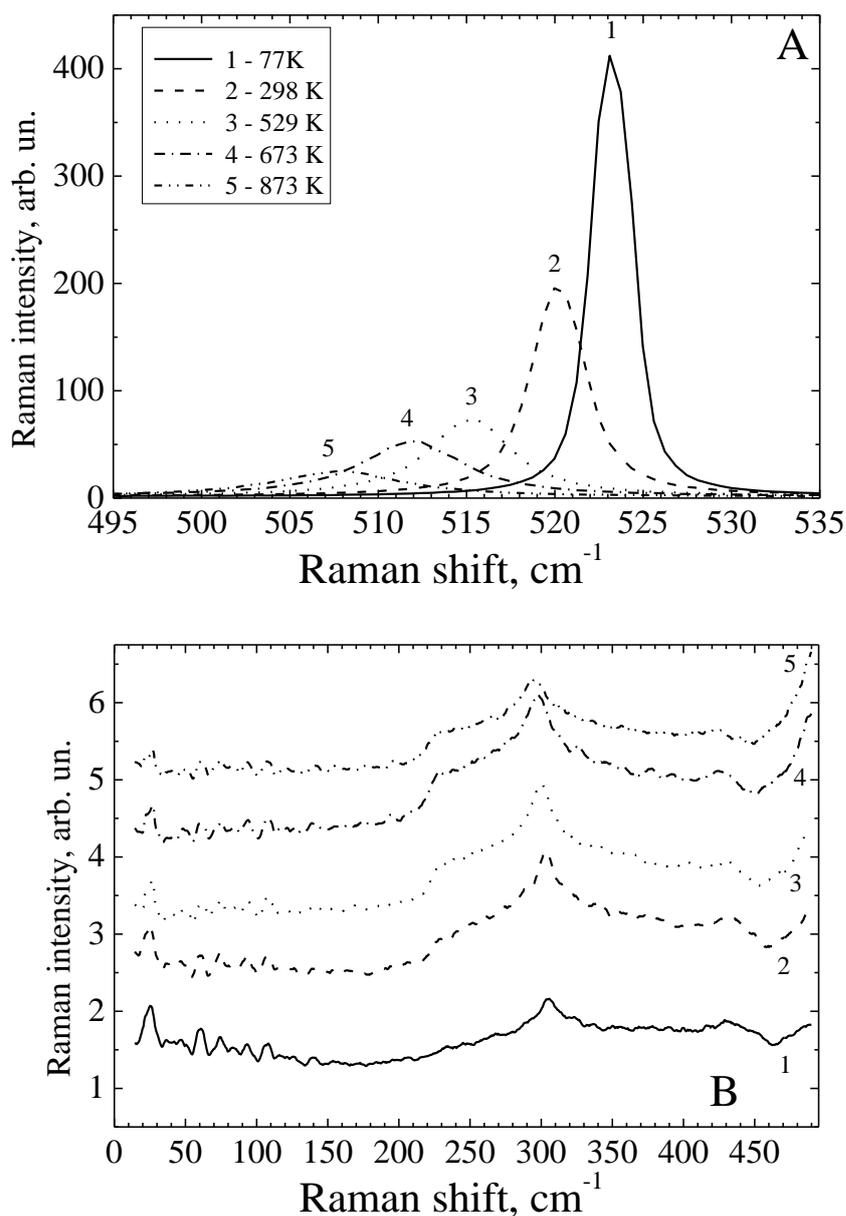


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света монокристаллического кремния: А – в области рассеяния на LO-фононе из центра зоны Бриллюэна; В – в области двухфононного рассеяния

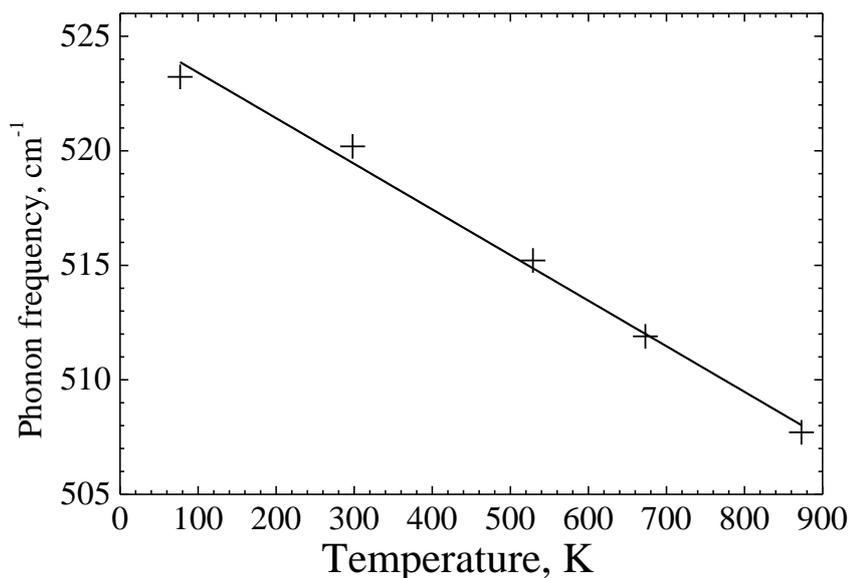


Рис. 2. Частота LO-фонона из центра зоны Бриллюэна в зависимости от температуры

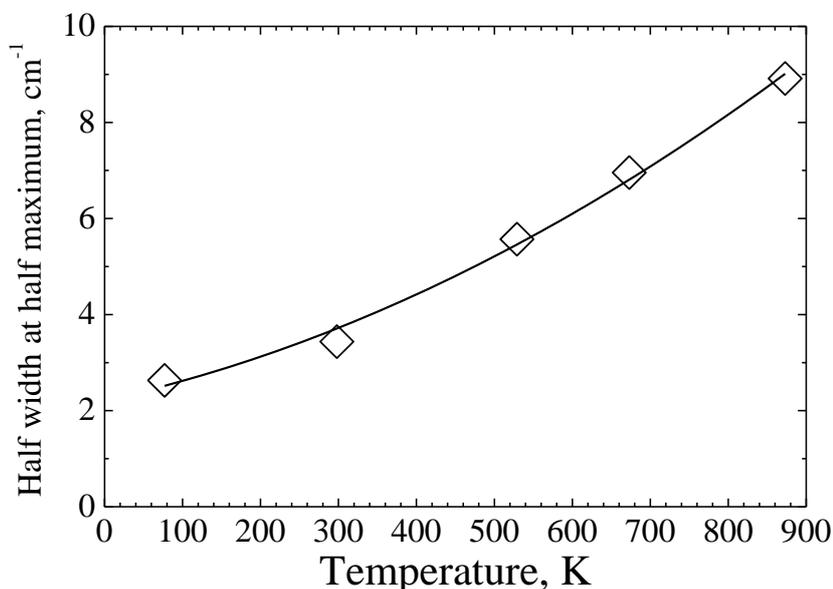


Рис. 3. Полуширина пика КРС LO-фонона из центра зоны Бриллюэна в зависимости от температуры

Из рис. 2 видно, что частота фонона, и соответственно положение пика КРС, практически линейно растет с понижением температуры в исследуемом температурном интервале. Зависимость можно интерполировать как

$$\omega(T) = 520 + 0,02 \cdot (T_r - T), \quad (1)$$

где T_r – комнатная температура (300 К). Эта зависимость с относительной точностью – лучше чем 10 % – повторяет данные Менендеса и Кардоны [7], согласно которым в

диапазоне примерно от 100 до 750 К положение пика в кремнии сдвигается на 2 cm^{-1} при изменении температуры на 100° .

Полуширина на полувысоте пика КРС растет (см. рис. 3) вследствие уменьшения времени жизни фонона с ростом температуры. Даже несмотря на рост ширины пика, интегральная интенсивность пика (пропорциональная произведению высоты пика на его ширину) уменьшается с ростом температуры.

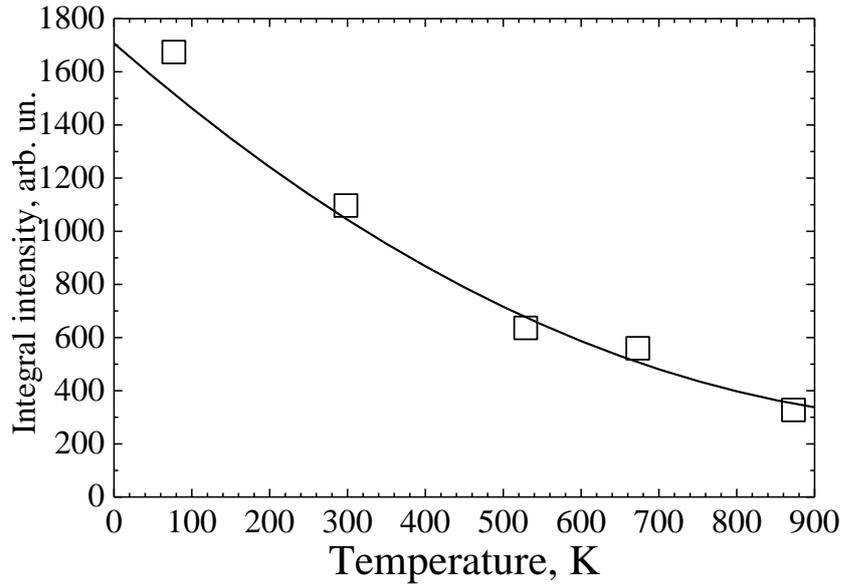


Рис. 4. Интегральная интенсивность пика КРС LO-фонона из центра зоны Бриллюэна в зависимости от температуры

Число заполнения фононных мод n растет с температурой, согласно статистике Бозе – Эйнштейна, как

$$\frac{1}{e^{\frac{\hbar\Omega}{kT}} - 1},$$

и при высокой температуре

$$n = \frac{kT}{\hbar\Omega},$$

здесь k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; \hbar – постоянная Планка; Ω – частота фонона. Интенсивность КРС в стоковом процессе пропорциональна $n + 1$. Таким образом, если растет количество фононов, интенсивность пика КРС должна расти с ростом температуры. Однако уменьшение интенсивности (см. рис. 4) происходит вследствие уменьшения длины корреляции фононов (фактически «размера» фонона как волнового пакета) с ростом температуры. В классическом рассмотрении интенсивность процесса КРС пропорциональна рассеиваемому объему, возведенному в квадрат, поэтому с уменьшением «размера» фонона интенсивность КРС падает. И этот фактор превалирует над фактором роста чисел заполнения в данном интервале температур.

Интенсивность двухфононного КРС зависит от фактора заполнения сильнее, чем интенсивность однофононного КРС, поэто-

му с повышением температуры она сначала растет (см. рис. 1, B), а потом начинает снижаться.

Из теоретических расчетов и из эксперимента известно, что по положению пика КРС при рассеянии на нанокристаллах кремния можно вычислить их средний размер [8–10]. Однако в данных работах расчеты и эксперименты были произведены для случая, когда кремний находится при комнатной температуре. Если температура нанокристаллов кремния отлична от комнатной, надо сделать поправку на эффекты ангармонизма. Замечательно, что температуру образца можно измерить бесконтактно – определить из данных КРС. Известно, что интенсивность процесса КРС в антистоксовой области пропорциональна фактору Бозе – Эйнштейна:

$$I_A = \frac{(\omega_0 + \Omega)^4}{e^{\frac{\hbar\Omega}{kT}} - 1},$$

здесь ω_0 – частота возбуждающего КРС фотона. Фактор частоты в четвертой степени имеет ту же природу, что и схожий фактор в рэлеевском рассеянии [11; 12].

Тогда, в стоковой области

$$I_A = (\omega_0 - \Omega)^4 \cdot \left(1 + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\Omega}{kT}} - 1} \right),$$

а отношение интенсивностей

$$I_A / I_S = \frac{(\omega_0 + \Omega)^4}{(\omega_0 - \Omega)^4} \cdot e^{-\frac{\hbar\Omega}{kT}}.$$

Поэтому, по соотношению интенсивностей пиков в антистоксовой и стоксовой областях можно вычислить температуру.

В качестве примера важности учета эффектов нагрева и ангармонизма на рис. 5 приведен спектр КРС от нанопорошка кремния в стоксовой и антистоксовой областях. Виден как двухфононный пик (в районе 300 см^{-1}), так и пик от локализованных в нанокристаллах оптических фононах пик (в районе 500 см^{-1}). Поскольку теплопроводность порошка много меньше теплопроводности монокристаллического кремния, а поглощение света с длиной волны $514,5 \text{ нм}$ в нем больше, нагрев играет существенную роль. Для наших экспериментальных условий,

$$I_A / I_S = 1,23 \cdot e^{-\frac{\hbar\Omega}{kT}},$$

температуру можно вычислить как

$$T(K) = 1,36 \cdot \Omega(\text{см}^{-1}) / \ln(1,23 \cdot I_S / I_A).$$

В нашем случае температура нанопорошка кремния составила 550 К . По нашим оценкам, плотность накачки составляла $10\text{--}15 \text{ кВт/см}^2$. С учетом того, что теплопроводность нанопорошков должна быть ниже теплопроводности пористого кремния, наши

данные хорошо согласуются с данными работы [3]. Отметим, что при той же плотности накачки, температура монокристаллического кремния оставалась практически комнатной (с точностью до $10\text{--}20 \text{ К}$, это точность измерения температуры по данной бесконтактной методике для наших экспериментальных условий). Как видно из формулы (1), поправка к положению пика КРС вследствие ангармонизма должна быть для нанопорошка кремния 5 см^{-1} .

Как уже отмечалось, положение данного пика определяется частотой локализованных оптических фононов, которая зависит от размеров нанокристалла кремния. Наиболее адекватной и апробированной для определения размеров нанокристаллов из спектров КРС является модель эффективной свертки фононных состояний [13–15]. Термин «свертка» (от англ. folding) имеет здесь следующее значение: смягчение правил отбора по импульсу в объектах малого размера. В русскоязычной литературе для данной модели также используется термин «модель сильной пространственной локализации» [16]. Результаты, полученные нами по этой модели, приведены сплошной линией на рис. 6. Для сравнения даны результаты теоретических расчетов, выполненных из первых принципов. Модель эффективной свертки фононных состояний хорошо соотносится с экспериментом [2; 15].

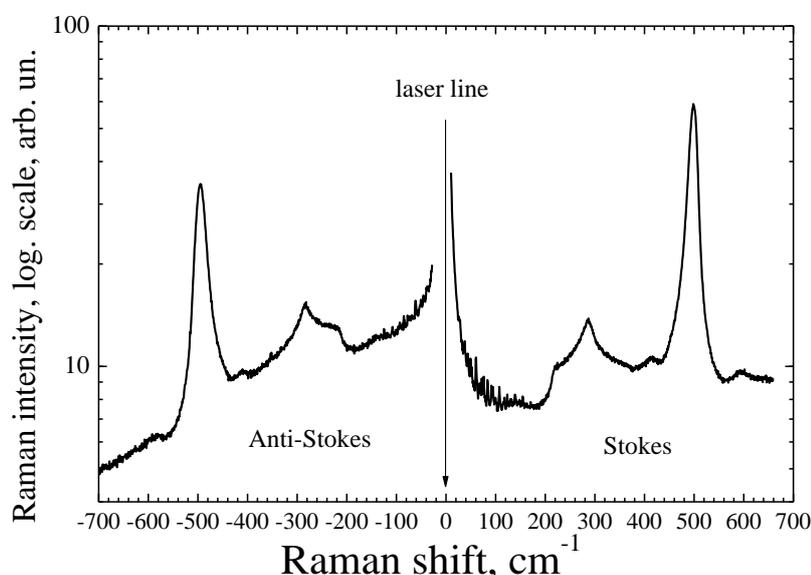


Рис. 5. Спектр КРС нанопорошка кремния в стоксовой и антистоксовой областях. Для удобства восприятия шкала ординат дана в логарифмическом масштабе

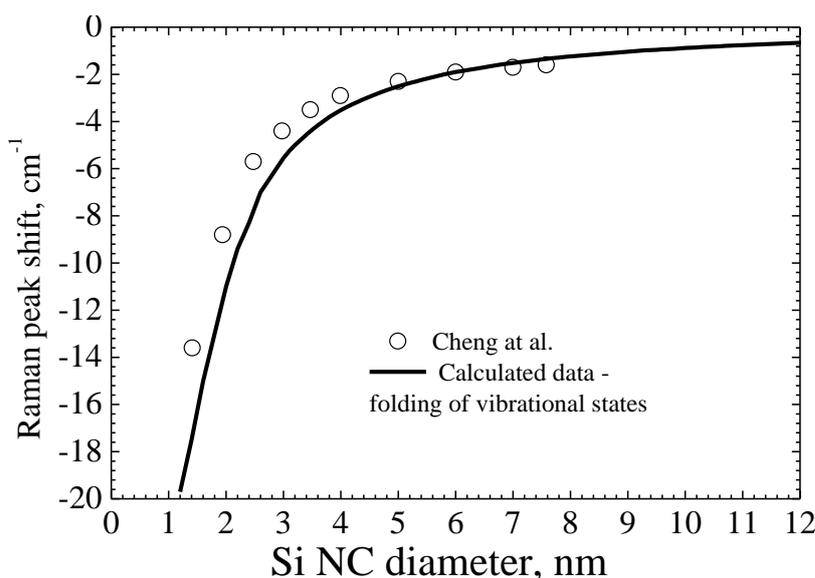


Рис. 6. Разница в положении пиков КРС от оптических фононов, локализованных в нанокристаллах различного размера, и от монокристаллического кремния. Кружки – расчетные данные Ченга [8], прямая – наши данные из модели эффективной свертки фононных состояний

Положение пика КРС от нанопорошков кремния находится в области 500 см^{-1} , но с учетом ангармонической поправки разница в положении с монокристаллическим кремнием составляет 14, а не 20 см^{-1} . Тогда, из оценок (см. рис. 6), размеры нанокристаллов кремния, составляющих порошок, должны быть 1,5–2 нм, а не 1 нм, если определять их без учета температурных поправок. Эта оценка близка к данным электронной микроскопии, согласно которым нанокристаллы кремния с размерами около двух-трех нанометров, покрытые тонким слоем окисла, агрегируются в более крупные наноструктурируемые образования с размерами 10–100 нм [6; 17].

В случае если нанокристаллы инкапсулированы в твердую матрицу, необходимо также учесть, что на положение данного пика КРС будут оказывать влияние механические напряжения. В случае негидростатических механических напряжений продольные и поперечные оптические фононы в центре зоны Бриллюэна расщепляются, что усложнит адекватное построение модели свертки фононных состояний. Однако в случае ненапряженных нанопорошков (свободная граница кремния), данная модель вполне адекватна.

Таким образом, в результате проведенного исследования значительно уточнена методика определения средних размеров кремниевых нанокристаллов из анализа спектров комбинационного рассеяния света, в случае если в процессе снятия спектра нанокристаллы находятся при температуре, отличной от комнатной. Так, игнорирование сдвига положения пика вследствие нагрева может привести к относительной ошибке в определении размеров нанокристаллов кремния – от 50 до 100 %. Используемый подход позволяет уменьшить эту ошибку в 2–3 раза и может быть применен в диапазоне температуры от 80 до 900 К.

Список литературы

1. Iqbal Z., Veptek S., Webb A. P., Capozzuto P. Raman Scattering from Small Particle Size Polycrystalline Silicon // Solid State Communications. 1981. Vol. 37. P. 993–997.
2. Володин В. А. Комбинационное рассеяние света в массивах нанобъектов кремния и арсенида галлия: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск, 1999.
3. Manotas S., Agulló-Rueda F., Moreno J. D., Ben-Hander F., Guerrero-Lemus R., Martínez-Duart J. M. Laser Heating in Porous Silicon

- Studied by Micro-Raman Spectroscopy // *Physica Status Solidi (a)*. 2000. Vol. 182. No. 1. P. 331–334.
4. Sirenko A. A., J. R., Akimov I. A., Xi X. X., Ruvimov S., Liliental-Weber Z. In Situ Raman Scattering Studies of the Amorphous and Crystalline Si Nanoparticles // *Solid State Communications*. 2000. Vol. 113. P. 553–558.
 5. Ефремов М. Д., Володин В. А., Марин Д. В., Аржанникова С. А., Горяйнов С. В., Корчагин А. И., Черепков В. В., Лаврухин А. В., Фадеев С. Н., Салимов Р. А., Бардаханов С. П. Видимая фотолюминесценция нанопорошков кремния, созданных испарением кремния мощным электронным пучком // *Письма в ЖЭТФ*. 2004. Т. 80. С. 619–622.
 6. Bardakhanov S. P., Volodin V. A., Efremov M. D., Cherepkov V. V., Fadeev S. N., Korchagin A. I., Marin D. V., Golkovskiy M. G., Tanashev Yu. Yu., Lysenko V. I., Nomoev A. V., Buyantuev M. D., Sangaa D. High Volume Synthesis of Silicon Nanopowder by Electron Beam Ablation of Silicon Ingot at Atmospheric Pressure // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 47. P. 7019–7022.
 7. Menendez J., Cardona M. Temperature Dependence of the First-Order Raman Scattering by Phonons in Si, Ge, and α -Sn: Anharmonic Effects // *Phys. Rev. B*. 1984. Vol. 29. No. 4. P. 2051–2059.
 8. Wei Cheng, Shang-Fen Ren. Calculations on the Size Effects of Raman Intensities of Silicon Quantum Dots // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 65. P. 205305(1)–205305(8).
 9. Cheng G.-X., Xia H., Chen K.-J., Zhang W., Zhang X.-K. Raman Measurement of the Grain Size for Silicon Crystallites // *Phys. stat. sol. (a)*. 1990. Vol. 118. P. K51–54.
 10. Jian Zi, Büscher H., Falter C., Ludwig W., Zhang K., Xie X. Raman Shifts in Si Nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* 1996. Vol. 69. No. 2. P. 200–202.
 11. *Рассеяние света в твердых телах: проблемы прикладной физики* / Под ред. М. Кардоны. М.: Мир, 1979. 392 с.
 12. Мешков И. Н., Чуриков Б. В. Электромагнитное поле. Новосибирск: Наука, 1987. Ч. 2. 253 с.
 13. Campbell I. H., Fauchet P. M. The Effects of Microcrystal Size and Shape on the One-Phonon Raman Spectra of Crystalline Semiconductors // *Solid State Commun.* 1986. Vol. 58. No. 10. P. 739–741.
 14. Pailard V., Puech P., Laguna M. A., Carles R., Kohn B., Huisken F. Improved One-Phonon Confinement Model for an Accurate Size Determination of Silicon Nanocrystals // *J. App. Phys.* 1999. Vol. 86. No. 4. P. 1921–1924.
 15. Корчагина Т. Т., Володин В. А., Попов А. А., Чичков Б. Н. Кристаллизация кластеров аморфного кремния в пленках SiN_x на стекле с применением наносекундных импульсных обработок излучением KrF лазера // *Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика*. 2009. Т. 4, вып. 2. С. 47–52.
 16. Гайслер С. В., Семенова О. И., Шарфутдинов Р. Г., Колесов Б. А. Анализ рамановских спектров аморфно-нанокристаллических пленок кремния // *Физика твердого тела*. 2004. Т. 46, вып. 8. С. 1484–1488.
 17. Efremov M. D., Volodin V. A., Marin D. V., Arzhannikova S. A., Ivanov M. G., Gorajnov S. A., Korchagin A. I., Cherepkov V. V., Lavrukhin A. V., Fadeev S. N., Salimov R. A., Bardakhanov S. P. Optical Properties of Silicon Nanopowders Formed Using Power Electron Beam Evaporation // *Proc. of SPIE*. 2006. Vol. 6260. P. 62600D–62607D.

Материал поступил в редколлегию 12.10.2009

A. S. Kachko, V. N. Vakhovskiy, V. A. Volodin

ANHARMONICITY OF PHONONS IN SILICON: RAMAN SPECTROSCOPY STUDY

Anharmonicity of phonons in silicon manifesting in dependence of peak frequency in Raman spectrum versus temperature in range from 80 to 900 K was studied. The obtained data allow to improve method of definition of average sizes of silicon nanocrystals using Raman scattering data analysis, in the case of the not room temperature of nanocrystals during spectroscopic measurements.

Keywords: Raman scattering, phonons, anharmonicity, silicon, nanocrystals.