

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТИ АМОРФНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ РАССЕЯНИЯ СВЕТА АКУСТИЧЕСКИМИ ФОНОНАМИ

*Н. Н. Овсяук**

*Институт минералогии и петрологии Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

В. Н. Новиков

*Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 5 сентября 1997 г.

Экспериментально обнаружено, что в спектре низкочастотного комбинационного рассеяния света в аморфном пористом кремнии бозонный пик, расположенный в акустической области, более чувствителен к структурному порядку, чем оптическая мода, с помощью которой в настоящее время и определяют степень разупорядоченности. Показано, что это связано с тем, что коэффициент взаимодействия света с акустическими колебаниями, в отличие от коэффициента взаимодействия с оптическими колебаниями, имеет дополнительный фактор — квадрат обратной длины корреляции колебательных возмущений, т. е. интенсивность рассеяния света на акустических фононах имеет дополнительную зависимость от степени разупорядоченности.

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существуют проблемы при определении отношения объемов аморфной и кристаллической фаз в твердых телах с помощью комбинационного рассеяния (КР), которое очень чувствительно к структурному порядку. В литературе отношение объемов аморфной и кристаллической фаз в тонких пленках кремния определяется, например, по спектрам КР из отношения интегральных площадей под широким аморфноподобным и узким кристаллическим пиками поперечного оптического TO -фонона [1, 2]. Однако такой способ некорректен, поскольку отжиг аморфных кремниевых микрочастиц и пленок по-разному влияет на спектры КР в оптической области. Так, в работе [3] при отжиге малых кремниевых частиц до 800°C не произошло заметного изменения спектров КР, они все время показывали только один аморфноподобный TO -пик, в то время как пленки, судя по спектрам, стали полностью кристаллическими. Кроме того, в спектрах КР на оптических фононах микрочастиц (< 10 нм) также всегда присутствует очень большой вклад аморфной компоненты, хотя высокоразрешающая электронная микроскопия говорит о кристаллическости их структуры [4–6]. Мы обнаружили, что рассеяние света акустическими фононами более чувствительно к структурному порядку, чем рассеяние в оптической области, и поэтому площадь под акустическим пиком более точно соответствует объемному количеству аморфной фазы.

*E-mail: ovsyuk@uiggm.nsc.ru

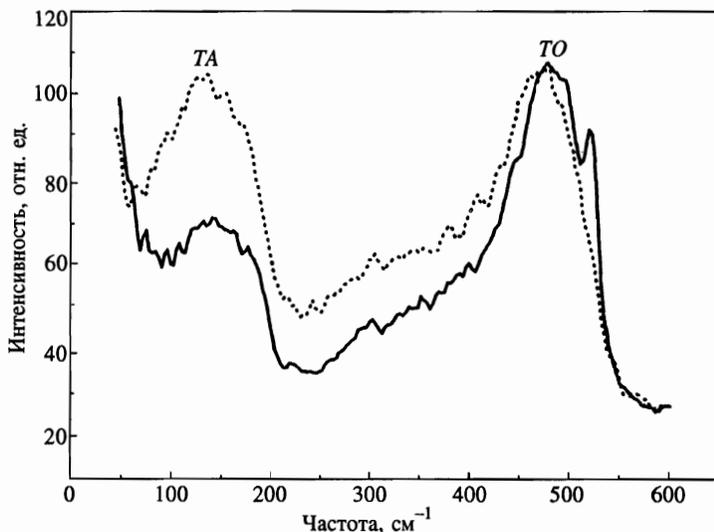
Для того чтобы изменения в спектрах КР аморфных тел при увеличении степени упорядоченности были более заметными, нужно, чтобы образец имел размеры, сравнимые с длиной корреляции колебательных возбуждений. При этом изменения объема аморфной фазы будут более резкими, чем в неограниченных образцах, так как в рассеянии света будет принимать участие большее объемное количество упорядоченной фазы. С этой точки зрения удобно использовать либо аморфные микрочастицы, либо микропористые среды. Мы выбрали аморфный микропористый кремний. Интерес к этому материалу появился после того, как на нем удалось наблюдать фотолюминесценцию, сходную с люминесценцией от кристаллического пористого кремния (ПК) [7, 8], т. е. оказалось, что кристалличность не является необходимым для наблюдения интенсивной видимой люминесценции при комнатной температуре условием для микропористого кремния. В другой работе [9] с помощью КР с микроскопической приставкой было обнаружено, что области ПК, дающие видимую люминесценцию, обязательно помимо кристаллической всегда содержат и аморфную фазу, т. е., по-видимому, аморфная фаза всегда присутствует в микропористом кремнии. Эти факты послужили дополнительным стимулом более точного определения отношения объемов аморфной и кристаллической фаз в микроструктурах.

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Слои ПК получались анодированием подложек кремния p^+ -типа с ориентацией (100) и сопротивлением 0,006 Ом·см в растворе плавиковой кислоты (42,4% $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ в пропорции 2 : 1 : 2) при плотности тока 100 мА/см². При этом образовывался слой кремния с пористостью 70% и толщиной 2 мкм. Для получения аморфного слоя проводилось облучение ионами $^{10}\text{B}^+$ с энергией 100 кэВ. При внедрении таких ионов доза аморфизации ПК составляла $5 \cdot 10^{15}$ см⁻², что на порядок меньше аналогичной величины для обычного кремния. Спектры КР записывались в геометрии 90-градусного рассеяния на двойном монохроматоре ДФС-52 при спектральной ширине щели 2 см⁻¹ и возбуждающем излучении $\lambda = 488$ нм при «дважды параллельной» поляризации, т. е. когда возбуждающий и рассеянный лучи света поляризованы в плоскости рассеяния.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

Из рисунка видно, что спектр КР аморфного ПК состоит из размытой TO -моды при 480 см⁻¹ и уширенного пика при частоте 150 см⁻¹, который отсутствует в кристаллическом кремнии. Традиционно подобный пик в неупорядоченных материалах называется бозонным. В стеклах он находится обычно на частоте равной примерно 1/5 от дебаевской и связан со структурными корреляциями на масштабах нанометров, являясь отражением избыточной по сравнению с дебаевской плотности колебательных состояний в низкочастотной области (20–80 см⁻¹). В тетрагональных аморфных полупроводниках длина корреляции меньше, чем в стеклах, она сравнима с межатомными расстояниями. В частности, в кремнии бозонный пик совпадает с поперечной акустической TA -модой, и поэтому плотность колебаний в области бозонного пика есть просто плотность TA -колебаний, но рассуждения, приводимые ниже, будут справедливы и для случаев, когда бозонный пик не совпадает с TA -модой. Поскольку бозонный пик отсутствует в



Изменение формы спектра КР аморфного пористого (пористость 70%) кремния p^+ -типа при отжиге в атмосфере азота в течение 30 минут при $T = 500^\circ\text{C}$. Пунктиром и сплошной линией показаны спектры соответственно до и после отжига

спектрах КР кристаллов, его интенсивность (как и интенсивность размытой TO -моды) также может служить мерой аморфности материала.

После того как пористый кремний был переведен в аморфное состояние, мы начали проводить изохронный ступенчатый отжиг в атмосфере азота, чтобы исследовать влияние увеличения степени упорядоченности на спектры КР в оптической и акустической областях. При достижении температуры отжига 500°C начался процесс кристаллизации, что выразилось в появлении маленького пика при частоте 520 см^{-1} , отвечающего частоте поперечного оптического фонона в кристаллическом кремнии, при этом амплитуда бозонного пика неожиданно резко уменьшилась, примерно в два раза (рисунок). Известно, что размер критического зародыша в объемном кремнии составляет примерно $3 \div 4\text{ нм}$, а средний размер элементов структуры ПК с пористостью 70%, который исследовался, равен примерно $4 \div 5\text{ нм}$. Таким образом, в момент возникновения кристаллических зародышей объем аморфной фазы должен был бы резко уменьшиться. Из рисунка видно, что в спектре КР в момент зародышеобразования произошло резкое изменение амплитуды только бозонного пика, амплитуда и полуширина аморфноподобного TO -пика осталась без изменений, хотя при отжиге его полуширина должна была бы уменьшиться примерно до 30 см^{-1} [10]. В нашем случае полуширина TO -пика равна 50 см^{-1} , что говорит о большом структурном беспорядке в области слоев близких к границе.

Известно, что в случае оптических колебаний локализация проявляется сильнее [11] и поэтому при изменении структурного порядка аморфной среды может наблюдаться различие в изменении интенсивностей КР на акустических и оптических колебаниях из-за разной степени нарушения правила отбора по волновому вектору. В аморфной фазе, благодаря отсутствию трансляционной инвариантности и, как следствие, несохранению волнового вектора, в спектре рассеяния света видна вся плотность

акустических или оптических фононов с весом, пропорциональным константе взаимодействия света с этими колебаниями $C(\omega)$ [12]:

$$I(\omega) = C(\omega)g(\omega)(n(\omega) + 1) / \omega, \tag{1}$$

$n(\omega)$ — фактор Бозе, $g(\omega)$ — плотность акустических или оптических колебательных состояний.

Рассмотрим сначала случай рассеяния на акустических колебаниях. Поскольку плотность акустических колебаний при отжиге практически не меняется [13], наблюдаемое уменьшение амплитуды бозонного пика можно объяснить только уменьшением величины $C_{ac}(\omega)$ из-за изменения степени нарушения правила отбора по волновому вектору. Воспользуемся одним из методов рассмотрения нарушения правила отбора, основанным на введении корреляционной длины, которая характеризует пространственную протяженность нормальной колебательной моды, и покажем, как величина $C_{ac}(\omega)$ связана со структурным порядком.

Интенсивность комбинационного рассеяния света в общем случае определяется флуктуациями тензора диэлектрической восприимчивости $\delta\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ [14, 15]:

$$I_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{q}, \omega) \propto \int dt d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \exp(i\omega t - i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) \langle \delta\chi_{\alpha\beta}^+(\mathbf{r}_1, t) \delta\chi_{\delta\gamma}(\mathbf{r}_2, 0) \rangle, \tag{2}$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2$ — разность между начальным и конечным импульсами фотона. Вариации тензора $\delta\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$ под действием акустических фононов пропорциональны тензору деформаций $\partial u_\alpha / \partial r_\beta + \partial u_\beta / \partial r_\alpha$, где $u_\alpha(\mathbf{r}, t)$ — смещение атомов за счет колебаний. Поскольку колебания, определяющие бозонный пик, лежат в акустической области, можно предположить, что они взаимодействуют со светом также посредством тензора деформаций. Принимая во внимание, что $q \ll l^{-1}$, где $q \sim 2\pi/\lambda \sim 10^{-2}$ нм — переданный светом импульс ($\lambda = 500$ нм), а l — характерная длина колебаний в районе бозонного пика — порядка нанометра [15], можно пренебречь членом $\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ в экспоненте уравнения (2), поскольку он много меньше единицы. Тогда для интенсивности КР имеем

$$I_{ac}(\omega) \propto \int d\mathbf{r} \langle \nabla u_\omega^+(\mathbf{r}) \nabla u_\omega(0) \rangle g_{ac}(\omega). \tag{3}$$

Здесь $u_\omega(\mathbf{r})$ — амплитуда колебаний с частотой ω , а угловые скобки означают пространственное и статистическое усреднение. Результат усреднения зависит от того, как коррелируют колебательные смещения в разных пространственных точках. Коррелятор градиентов колебательных смещений с частотой ω удобно выразить через нормированную функцию корреляции $F_{\omega,ac}(r)$:

$$\langle \nabla u_\omega^+(\mathbf{r}) \nabla u_\omega(0) \rangle = F_{\omega,ac}(r) \langle |\nabla u_\omega(0)|^2 \rangle. \tag{4}$$

Вид корреляционной функции колебаний в области бозонного пика в аморфных телах точно не известен, так как природа этих колебаний недостаточно понятна; она нормирована условием $F_\omega(r) \rightarrow 1$ при $r \rightarrow 0$. Общепринято, однако, что это квазилокальные колебательные возбуждения с характерным размером порядка нанометров [14, 15]. При усреднении по ансамблю таких колебаний, локализованных в различных по конфигурации областях неупорядоченного твердого тела, соответствующая корреляционная функция должна убывать в зависимости от расстояния с некоторой характерной

длиной корреляции порядка нанометров, кроме того, внутри области локализации возможно дополнительное убывание корреляций, благодаря специфической геометрии колебательных мод, которые, как ожидается, могут иметь размерность меньше трех или носить фрактальный характер. Этот геометрический фактор приводит к появлению в корреляционной функции дополнительного множителя $r^{-\alpha}$, где $\alpha < 3$, отражающего степенное уменьшение корреляции. В результате корреляционная функция имеет вид

$$F_{\omega,ac}(r) = (a/r)^{\alpha} f(r/l_{\omega,ac}), \quad (5)$$

где $l_{\omega,ac}$ — длина корреляции акустических колебаний, a — межатомное расстояние, $f(r/l_{\omega,ac})$ — убывающая функция, отражающая уменьшение корреляций с расстоянием из-за локализации колебательных мод, множитель $r^{-\alpha}$ связан с внутренней геометрией колебаний. Для данной работы, как будет видно из дальнейшего, неважен конкретный вид функции $f(r/l_{\omega,ac})$, хотя можно предположить, что она соответствует экспоненциальному, $\exp(-r/l_{\omega,ac})$, или гауссовскому, $\exp(-r^2/l_{\omega,ac}^2)$, затуханию. Например, для случая плоской акустической волны с затуханием, которая описывает длинноволновые акустические колебания в аморфном теле, коррелятор (5) равен

$$\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} - r/l_{\omega})(1 + r/l_{\omega} + r^2/3l_{\omega}^2).$$

Осцилляционный фактор, конечно, пропадает из области бозонного пика в случае квазилокальных колебаний, благодаря большим вариациям в форме собственных мод и широкому набору волновых векторов, необходимых для формирования локализованной моды. Принимая во внимание, что для гармонических колебаний и стоковской части спектра

$$\langle |u_{\omega}(0)|^2 \rangle \propto (n(\omega) + 1) / \omega,$$

и что

$$\nabla u_{\omega} \sim u_{\omega} / l_{\omega,ac},$$

имеем

$$\langle |\nabla u_{\omega}(0)|^2 \rangle \sim l_{\omega,ac}^{-2} \langle |u_{\omega}(0)|^2 \rangle \propto l_{\omega,ac}^{-2} (n(\omega) + 1) / \omega.$$

В результате (4) приобретает вид

$$\langle \nabla u_{\omega}^+(\mathbf{r}) \nabla u_{\omega}(0) \rangle \propto l_{\omega,ac}^{-2} F_{\omega,ac}(r) (n(\omega) + 1) / \omega. \quad (6)$$

Подставляя (6) в (3) и сравнивая с (1), получаем

$$C_{ac}(\omega) \propto l_{\omega,ac}^{-2} \int d\mathbf{r} F_{\omega,ac}(r). \quad (7)$$

В отличие от (3) для оптических колебаний интенсивность рассеяния света определяется непосредственно коррелятором колебательных смещений атомов:

$$I_{opt}(\omega) \propto \int d\mathbf{r} \langle u_{\omega}^+(\mathbf{r}) u_{\omega}(0) \rangle g_{opt}(\omega). \quad (8)$$

В этом случае нет необходимости требовать, чтобы гамильтониан взаимодействия колебаний со светом выражался через производные от компонент смещения по координатам, поскольку при оптических колебаниях центр тяжести элементарной ячейки не меняется (см., например, [16]). Здесь коррелятор колебательных смещений имеет вид

$$\langle u_{\omega}^{+}(\mathbf{r})u_{\omega}(0) \rangle \propto F_{\omega, opt}(\tau) (n(\omega) + 1) / \omega. \quad (9)$$

Подставляя (9) в (8) и сравнивая с (1), получаем

$$C_{opt}(\omega) \propto \int d\mathbf{r} F_{\omega, opt}(\tau). \quad (10)$$

Из сравнения (7) и (10) видно, что коэффициент взаимодействия света с оптическими фононами не содержит дополнительного квадрата длины корреляции в знаменателе, который возникает из-за градиентов смещений для акустических фононов. Поэтому при увеличении длин корреляции при отжиге образцов акустическая часть спектра убывает быстрее, чем оптическая, т. е. является более чувствительной к степени разупорядоченности.

Вернемся к объяснению изменений в спектре КР при отжиге аморфного ПК (рисунки). Для этого сначала покажем, как конкретно выглядит зависимость $C_{ac}(\omega)$ от длины корреляции. Используя (5), легко показать, что

$$\int d\mathbf{r} F_{\omega, ac}(\tau) \propto b l_{\omega}^{3-\alpha},$$

где

$$b = \int_0^{\infty} x^{2-\alpha} f(x) dx$$

— некоторая константа, зависящая от конкретного вида функции корреляции. Тогда из (7) следует, что

$$C_{ac}(\omega) \propto l_{\omega, ac}^{1-\alpha}.$$

Поскольку колебания в области бозонного пика являются локализованными и удовлетворяют критерию Иоффе–Регеля [17], $l_{\omega, ac} \sim \lambda \propto \omega^{-1}$, где $\lambda = 2\pi c/\omega$ — длина волны акустического возбуждения, c — скорость звука, и учитывая, что в районе бозонного пика $C_{ac}(\omega) \propto \omega$ [18], получаем, что

$$l_{\omega, ac}^{1-\alpha} = l_{\omega, ac}^{-1},$$

т. е.

$$C_{ac}(\omega) \propto l_{\omega, ac}^{-1}.$$

Если внутри освещенной области появляются кристаллиты диаметром D , то длина свободного пробега акустического колебания в этих кристаллитах должна быть положена равной их размеру, $l_{\omega, ac} \sim D$. При этом происходит скачок средней по образцу обратной длины корреляции $l_{\omega, ac}^{-1}$, так как верхний предел корреляционной длины для аморфного кремния оставляет $1.2 \div 1.5$ нм, а размер критического зародыша равен $3 \div 4$ нм,

и поэтому интенсивность бозонного пика на рисунке резко уменьшается, примерно в 2 раза.

Итак, можно сделать вывод, что при определении объемного отношения аморфной компоненты в твердых телах, состоящих из смешанных фаз, методом КР нужно использовать не аморфноподобную оптическую моду, как это сейчас делается, а бозонный пик, поскольку он более чувствителен к упорядоченности, из-за того что интенсивность рассеяния света на акустических фонах имеет дополнительную зависимость от степени разупорядоченности.

Авторы выражают благодарность С. И. Романову за предоставление образцов и Российскому фонду фундаментальных исследований (проект 95-02-05337) за финансовую поддержку этой работы.

Литература

1. R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S. S. Chao, S. C. Lee, and K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 534 (1982).
2. E. Bustarret, M. A. Hachicha, and M. Brunel, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1675 (1988).
3. T. Okada, T. Iwaki, H. Kasahara, and K. Yamamoto, *Sol. State Commun.* **52**, 363 (1984).
4. S. Hayashi and H. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, 824 (1984).
5. S. Hayashi and K. Yamamoto, *Superlattices and Microstructures* **2**, 581 (1986).
6. Н. Н. Овсюк, Е. Б. Горохов, В. В. Грищенко, А. П. Шебанин, *Письма в ЖЭТФ* **47**, 248 (1988).
7. E. Bustarret, M. Ligeon, and L. Ortega, *Sol. State Commun.* **83**, 461 (1992).
8. E. Bustarret, E. Sauvain, M. Ligeon, and M. Rosenbauer, *Thin Solid Films* **276**, 134 (1996).
9. J. M. Perez, J. Villalobos, P. McNeill, J. Prasad, R. Cheek, J. Kelber, J. P. Estrera, P. D. Stevens, and R. Glosser, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 563 (1992).
10. R. Tsu, J. G. Hernandez, and F. H. Pollak, *J. Non-Cryst. Solids* **66**, 109 (1984).
11. P. Sheng and M. Zhou, *Science* **253**, 539 (1991).
12. R. Shucker and R. W. Gammon, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 222 (1970).
13. T. Shimada, Y. Katayama, K. Nakagawa, H. Matsubara, M. Migitaka, and E. Maruyama, *J. Non-Cryst. Solids* **59&60**, 783 (1983).
14. J. Jäckle, in: *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties*, ed. by W. A. Phillips, Berlin: Springer (1981), p. 135.
15. A. J. Martin and W. Brenig, *Phys. Stat. Sol. (b)* **64**, 163 (1974).
16. В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников, *Физика полупроводников*, Наука, Москва (1977), с. 465.
17. M. Foret, E. Courtens, R. Vasher, and J.-B. Suck, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3831 (1996).
18. V. K. Malinovsky, V. N. Novikov, P. P. Parshin, A. P. Sokolov, and M. G. Zemlyanov, *Europhys. Lett.* **11**, 43 (1990).