

# ОСОБЕННОСТЬ УГЛОВОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В НАНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

А. В. Иго\*

Ульяновский государственный университет  
432063, Ульяновск, Россия

Поступила в редакцию 15 апреля 2020 г.,  
после переработки 5 мая 2020 г.  
Принята к публикации 5 мая 2020 г.

Измерена угловая зависимость интенсивности комбинационного рассеяния света в нанокристаллах кремния. Нанокристаллы кремния были созданы путем отжига аморфизированного ионной имплантацией слоя кремния и поэтому могли образовываться только в одном упорядоченном направлении исходного монокристалла. Обнаружено, что угловая зависимость поляризованных компонент интенсивности комбинационного рассеяния света в нанокристаллах отличается от известной зависимости в монокристалле. Введен и измерен параметр, характеризующий это отличие, найдена связь параметра с размером нанокристаллов. Исследованы спектры комбинационного рассеяния света кремния и нанокристаллов кремния в конфигурации, запрещенной правилами отбора. Показано, что в этой конфигурации параметры спектральной линии в значительной степени определяются неидеальностью кристаллической решетки.

DOI: 10.31857/S004445102010003X

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Явление комбинационного рассеяния света (КРС) [1] представляет собой процесс поглощения падающего фотона ( $\mathbf{k}^i, \omega^i$ ) с одновременным испусканием другого фотона ( $\mathbf{k}^s, \omega^s$ ) с измененной частотой. В кристаллах законы сохранения энергии и импульса в акте рассеяния обеспечиваются участием квантов колебания решетки — фононов, квазичастиц с волновым вектором  $\mathbf{q}$  и частотой  $\Omega(\mathbf{q})$ :

$$\omega^s = \omega^i - \Omega(\mathbf{q}), \quad \mathbf{k}^s = \mathbf{k}^i - \mathbf{q}. \quad (1)$$

Если в эксперименте фиксировать направление  $\mathbf{k}^i$  падающего света и направление  $\mathbf{k}^s$  рассеянного света (угловое положение приемника), то условие (1) может быть выполнено только для фононов с волновым вектором  $\mathbf{q}$ , как показано на рис. 1. В кристаллах кремния для света видимого диапазона условие (1) выполняется для континуума продольных и поперечных оптических фононов вблизи центра зоны Бриллюэна.

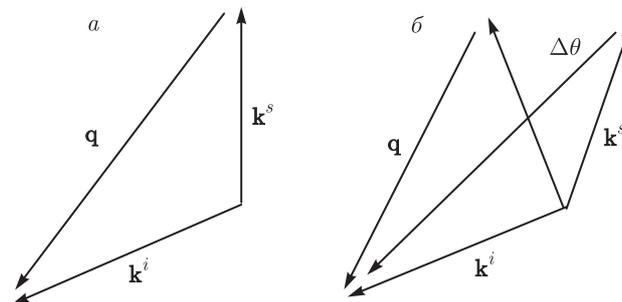


Рис. 1. КРС в монокристалле (а) и нанокристалле (б)

В нанокристаллах размера  $L$  квантомеханическая неопределенность значения волнового вектора оптического фонона,

$$\Delta q = \frac{2\pi}{L}, \quad (2)$$

оказывается сравнимой со значением  $q$  в акте рассеяния света. Закону сохранения энергии и импульса будет соответствовать некоторый диапазон частот в рассеянном свете:

$$\Delta\omega^s = \Omega(\mathbf{q}) - \Omega(\mathbf{q} + \Delta\mathbf{q}).$$

В спектрах КРС нанокристаллов кремния это проявляется в увеличении ширины спектральной ли-

\* E-mail: igoalexander@mail.ru

нии. Увеличение составляет единицы обратных сантиметров и связано с размером нанокристаллов. Особенности КРС в нанокристаллах подробно исследованы экспериментально и теоретически [2–6], и установлена связь сдвига и ширины спектральной линии КРС с размером и формой нанокристалла.

В дополнение к неопределенности величины волнового вектора фонона,  $\Delta q$ , в нанокристалле возникает и неопределенность его направлений. Это должно приводить к ситуации, когда при рассеянии света на фононе с волновым вектором  $\mathbf{q}$  вместо определенного направления  $\mathbf{k}^s$  существует вероятность рассеяния в некоторый диапазон направлений; на рис. 1 этот диапазон показан углом  $\Delta\theta$ .

Целью настоящей работы является определение угла  $\Delta\theta$  в эксперименте и установление связи значения этого угла с размером нанокристаллов и шириной спектральной линии КРС в нанокристаллах кремния.

Для такого эксперимента необходимо иметь массив нанокристаллов с одинаковой кристаллографической ориентацией. Таким объектом является имплантированный ионами углерода монокристаллический кремний. При имплантации ионов в значительных дозах кремний становится аморфным на всю глубину проникновения ионов. При термическом отжиге образца кристалличность слоя восстанавливается не одновременно во всем нарушенном объеме, а в виде кластеров, разделенных аморфными промежутками. При небольших температурах отжига размер этих кластеров составляет несколько нанометров [7, 8]. Очевидно, что все образованные кластеры имеют одинаковую кристаллографическую ориентацию исходного монокристалла.

## 2. УГЛОВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ КРС С УЧЕТОМ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ НАПРАВЛЕНИЯ ВОЛНОВОГО ВЕКТОРА ФОНОНА

Рассмотрим рассеяние света в лабораторной системе координат  $x, y, z$  в геометрии рассеяния, показанной на рис. 2. Образец сначала ориентирован по главным осям, а затем повернут вокруг оси  $x$  на угол  $-\psi$ . Зададим направление падающего света по оси  $z$  и поляризацию по оси  $y$ . Преломленный луч распространяется в кремнии под углом  $\psi'$  к нормали образца, вектор поляризации в лабораторной системе координат приобретает компоненты

$$\mathbf{e}^i = (0, \sin(\psi + \psi'), \cos(\psi + \psi')).$$

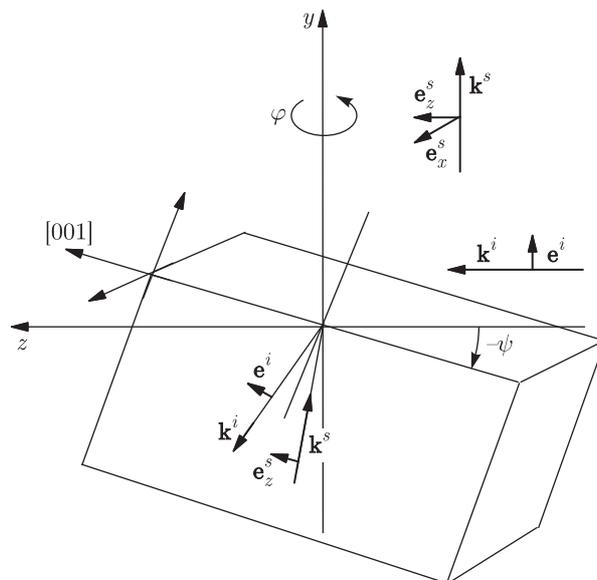


Рис. 2. Схема измерения спектров КРС в эксперименте

Рассеянный свет будем регистрировать в направлении оси  $y$  в двух перпендикулярных плоскостях,  $x$  и  $z$ . Свет до выхода на поверхность распространялся в кремнии под углом  $\psi''$  к нормали и имел поляризацию

$$\mathbf{e}_z^s = (0, \sin(\psi - \psi''), \cos(\psi - \psi''))$$

или

$$\mathbf{e}_x^s = (1, 0, 0).$$

Зарегистрированные интенсивности рассеянного света обозначим как  $I_{yz}$  и  $I_{yx}$ . Углы  $\psi'$  и  $\psi''$  связаны с углом  $\psi$  законом преломления:

$$\sin \psi = n \sin \psi'', \quad \sin(90 - \psi) = n \sin \psi'.$$

Интенсивность рассеянного света, поляризованного по направлению  $\mathbf{e}^s$ , определяется тензором КРС  $\mathbf{R}$  и поляризацией  $\mathbf{e}^i$  падающего света по формуле [1]

$$I = A \sum_{\alpha} [\mathbf{e}^i \mathbf{R}(\alpha) \mathbf{e}^s]^2. \quad (3)$$

Тензор КРС для кремния в главных осях, совпадающих с кристаллографическими направлениями решетки [100], [010], [001] для  $\alpha = x, y, z$ , имеет вид

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Для определения тензора  $\mathbf{R}$  в лабораторной системе координат сначала расположим кристалл так,

чтобы главные оси совпадали с лабораторной системой координат, повернем его на угол  $\varphi$  вокруг оси  $y$ , а затем на угол  $-\psi$  вокруг оси  $x$ . Матрицу поворота вокруг оси  $x$  обозначим  $U^x$ , а вокруг оси  $y$  —  $U^y$ , транспонированные матрицы обозначим значком тильда:

$$R_\varphi(\alpha) = U_{-\psi}^x U_\varphi^y R(\alpha) \tilde{U}_\varphi^y \tilde{U}_{-\psi}^x. \quad (4)$$

Проводя вычисления по формуле (3) с тензором (4) с помощью программы Wolfram Mathematica, получим угловую зависимость компонент интенсивности [9]:

$$\begin{aligned} I_{yx}(\varphi) &= \sum_{\alpha} [e^i \mathbf{R}(\alpha) e_x^s]^2 = \\ &= d^2 [\cos^2 \psi' \cos^2 2\varphi + \sin^2 \psi'], \\ I_{yz}(\varphi) &= \sum_{\alpha} [e^i \mathbf{R}(\alpha) e_z^s]^2 = \\ &= d^2 [\cos^2 \psi' \cos^2 \psi'' \sin^2 2\varphi + \sin^2(\psi' - \psi'')]. \end{aligned} \quad (5)$$

Угол между поверхностью образца и направлением падения луча в эксперименте оставался постоянным и был равен  $\psi = 25^\circ$ , а угол  $\varphi$  мог принимать любые значения в диапазоне от 0 до  $360^\circ$ . Тензор  $\mathbf{R}$  определяет правила отбора КРС. Если правила отбора для некоторого угла  $\varphi$  за счет квантовомеханической неопределенности допускают вероятность рассеяния для диапазона углов  $\Delta\theta$ , то вместо определенного направления источник рассеяния сформирует поток световой энергии  $\Phi$  в угол  $\Delta\theta$ :

$$\Phi(\varphi) = \overline{I(\varphi)} \Delta\theta.$$

Поляризация рассеянного света и направление его распространения перпендикулярны, и, соответственно, считаем, что их разбросы равны  $\Delta\theta$ . Величина  $\overline{I(\varphi)}$  — это сумма компонент:

$$\begin{aligned} \overline{I_{yx}(\varphi)} &= \frac{1}{\Delta\theta} \int_{-\Delta\theta/2}^{\Delta\theta/2} I_{yx}(\varphi + \theta) d\theta = \\ &= d^2 [0.48(1 + \eta \cos 4\varphi) + 0.05], \\ \overline{I_{yz}(\varphi)} &= \frac{1}{\Delta\theta} \int_{-\Delta\theta/2}^{\Delta\theta/2} I_{yz}(\varphi + \theta) d\theta = \\ &= d^2 [0.47(1 - \eta \cos 4\varphi) + 0.01], \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\eta = \frac{\sin 2\Delta\theta}{2\Delta\theta}.$$

Измерение угловых зависимостей  $\overline{I_{yx}(\varphi)}$  и  $\overline{I_{yz}(\varphi)}$  в эксперименте и формула (6) позволяют рассчитать величину  $\eta$  и определить угол  $\Delta\theta$ .

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ

В работе исследованы образцы, полученные из пластины монокристаллического кремния с ориентацией (100), с одной стороны которой проведена имплантация ионов углерода  $C^+$  дозой  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  с энергией частиц  $E = 40 \text{ кэВ}$ . Пластина была разрезана на несколько образцов размера  $5 \times 5 \text{ мм}$ , которые отжигались в муфельной печи при температурах 770, 820, 930, 1100  $^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Обратная сторона пластины в измерениях использовалась как референтный монокристаллический кремний.

Измерение спектров КРС образцов проводилось на модернизированном спектрометре ДФС-52 с ФЭУ Н6240-01. Для возбуждения КРС использовался лазер с длиной волны 532 нм и мощностью 25 мВт. Рассеянный свет регистрировался в геометрии, показанной на рис. 2. Ширина входной щели монохроматора составляла 0.4 мм. Зарегистрированные спектры анализировались с помощью программы Origin 8 для определения параметров спектральной линии. Интенсивность спектральной линии определялась как площадь под спектральной линией, аппроксимированной контуром Фойгта. Ширина спектральной линии определялась как лоренцова составляющая  $\Gamma$  спектрального контура Фойгта с фиксированной гауссовой составляющей  $\Gamma_g$ , равной  $3.1 \text{ см}^{-1}$ , которая является инструментальной спектральной шириной монохроматора ДФС-52 со щелью 0.4 мм. Значение инструментальной спектральной ширины монохроматора получено экспериментально по измерению материалов с известными ширинами спектральных линий. В частности, при использовании  $\Gamma_g = 3.1 \text{ см}^{-1}$  спектральная ширина  $\Gamma$  линии монокристаллического кремния составляет  $3.4 \text{ см}^{-1}$ .

Такая методика измерений (с широкой щелью 0.4 мм) является вынужденной, так как интенсивность сигнала от имплантированных и нарушенных слоев кремния мала, а использование более мощного лазера может приводить к локальному нагреву образца и, как результат, к неправильному измерению ширины спектральной линии.

Ионная имплантация дозой  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  приводит к полной аморфизации кристаллического слоя на всю глубину  $b$  проникновения ионов. Примем для оценок значение  $b = R_p + 3\Delta R_p \approx 195 \text{ нм}$ . Средняя глубина проникновения  $R_p$  и дисперсия  $\Delta R_p$  для ионов  $C^+$  с энергией 40 кэВ в кремнии составляют соответственно 93 нм и 34 нм [7].

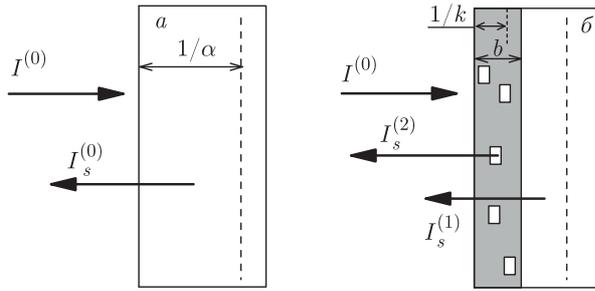


Рис. 3. Интенсивность КРС от монокристалла (а) и от монокристалла с нарушенным слоем, в котором присутствуют нанокристаллы (б)

Коэффициент поглощения монокристаллического кремния для света с длиной волны  $\lambda = 532$  нм равен  $\alpha = 1.1 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup>. Тогда глубина проникновения света  $1/\alpha \approx 900$  нм, что значительно больше оценки глубины нарушенного слоя. С другой стороны, коэффициент поглощения аморфного кремния для  $\lambda = 532$  нм составляет  $k = 21 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup> [8]. В такой среде свет проникает на глубину порядка  $1/k \approx 40$  нм и не доходит до края нарушенного слоя. Согласно таким оценкам, спектральная линия КРС монокристаллического кремния в имплантированном образце отсутствует.

Отжиг образцов приводит к частичному восстановлению кристаллической фазы в нарушенном слое. Исследования показывают, что восстановление происходит в виде образования кристаллических кластеров размером в несколько нанометров, которые с увеличением температуры отжига укрупняются [7,8]. Кристаллические кластеры с объемной долей  $C$  уменьшают коэффициент поглощения этого частично восстановленного слоя до величины

$$\delta = \alpha C + k(1 - C).$$

Интенсивность КРС в поглощающей среде может быть рассчитана на основании закона Бугера, как показано на рис. 3. Для монокристалла интенсивность в геометрии обратного рассеяния выражается через интенсивность  $I^{(0)}$  падающего света, компоненту тензора КРС кремния,  $d^2$ , и коэффициент поглощения  $\alpha$  в монокристалле кремния:

$$I_s^{(0)} = I^{(0)} d^2 \int_0^\infty e^{-2\alpha x} dx = \frac{I^{(0)} d^2}{2\alpha}.$$

Для образца с нанокристаллами интенсивность КРС пропорциональна объемной доле кристаллической фазы в нарушенном слое и глубине слоя. Дополнительно, уменьшение поглощения в нарушен-

ном слое приводит к появлению КРС из монокристаллической области за нарушенным слоем. Суммарная интенсивность КРС от двух областей равна

$$I_s = I_s^{(2)} + I_s^{(1)} = CI^{(0)} d^2 \int_0^b e^{-2\delta x} dx + I^{(0)} e^{-2\delta b} d^2 \int_0^\infty e^{-2\alpha x} dx.$$

Проводя интегрирование, получим

$$I_s = I_s^{(0)} C \frac{\alpha}{\delta} (1 - e^{-2\delta b}) + I_s^{(0)} e^{-2\delta b}.$$

В результате измеренная интенсивность  $I_s$  зависит от объемной доли кристаллической фазы в нарушенном слое,  $C$ , и выражена в долях от интенсивности КРС монокристаллического образца,  $I_s^{(0)}$ , которая тоже измерялась в эксперименте. Решение этого уравнения позволяет определить  $C$  в образце. По значению  $C$  можно определить  $I_s^{(2)}$  и  $I_s^{(1)}$  и долю интенсивности от нанокристаллов в общей интенсивности,  $I_s^{(2)}/I_s$ . Результаты измерений параметров спектральных линий образцов приведены в таблице. Наблюдаемая в эксперименте спектральная линия интенсивности  $I_s$  с шириной  $\Gamma$  и положением максимума  $\nu_0$  является суммой двух спектральных линий:

$$\frac{I_s(\Gamma/2)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Gamma/2)^2} = \frac{I_s^{(2)}(\Gamma'/2)^2}{(\nu - \nu_{02})^2 + (\Gamma'/2)^2} + \frac{I_s^{(1)}(\Gamma_1/2)^2}{(\nu - \nu_{01})^2 + (\Gamma_1/2)^2}.$$

Линия интенсивностью  $I_s^{(1)}$  является спектральной линией монокристаллического кремния из-под нарушенного слоя, имеет ширину  $\Gamma_1 = 3.4$  см<sup>-1</sup> и положение максимума  $\nu_{01} = 520$  см<sup>-1</sup>. Вторая линия интенсивностью  $I_s^{(2)}$  — это спектральная линия от кластеров кристаллического кремния, она имеет ширину  $\Gamma'$  и положение максимума  $\nu_{02}$ . С использованием значений  $I_s$  и  $\Gamma$ , полученных в эксперименте, и данных для  $I_s^{(2)}/I_s$  (см. таблицу) с помощью программы Origin 8 численным моделированием был проведен расчет значений  $\Gamma'$ . Используя эмпирическую связь ширины спектральной линии с размером нанокристаллов [5,6,10], получим оценку размера  $L$  нанокристаллов:

$$\Delta\Gamma = \frac{A}{L^{1.5}}, \tag{7}$$

где  $\Delta\Gamma = \Gamma' - 3.4$  и  $A = 22$ . Результаты расчета приведены в таблице.

Таблица. Экспериментальные образцы и расчетные параметры

Образец	Температура отжига, °C	$I_s$ , отн. ед.	$\Gamma$ , см <sup>-1</sup>	$C$ , об. доля	$\frac{I_s^{(2)}}{I_s}$	$\Gamma'$ , см <sup>-1</sup>	$L$ , нм	$\eta$	$\Delta\theta$ , рад.
1	770	2187	5.4	0.69	0.62	7.7	3.0	0.57	0.84
2	820	4288	4.4	0.81	0.50	6.6	3.6	0.65	0.73
3	930	7645	4.2	0.91	0.42	5.5	4.8	0.76	0.58
4	1100	13412	3.7	0.98	0.36	4.2	9.2	0.90	0.30
5	mono	15754	3.4	1	—	—	—	0.96	—

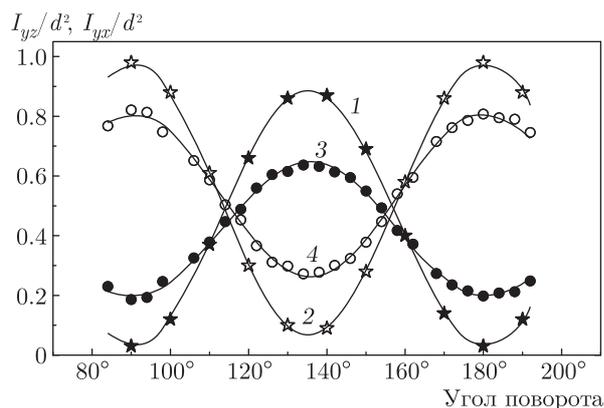


Рис. 4. Угловые зависимости поляризованных компонент интенсивности КРС образца 1 (кривые 3 и 4) и монокристалла (кривые 1 и 2); точки — эксперимент, линии расчет по уравнению (6)

#### 4. УГЛОВЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ КОМПОНЕНТ ИНТЕНСИВНОСТИ КРС ОБРАЗЦОВ

В эксперименте были проведены измерения угловых зависимостей интенсивности поляризованных компонент КРС образцов в диапазоне углов  $\varphi = 80-190^\circ$  с шагом  $10^\circ$  для всех образцов и для образца 1 с шагом  $4^\circ$ .

На рис. 4 представлены результаты измерений для образцов 1 и 5 (референтного монокристалла). Сплошные линии — расчет по уравнению (6). Параметр  $\eta$  определялся подгонкой теоретической кривой к экспериментальным точкам методом наименьших квадратов. Значения параметра  $\eta$  для обеих линий приведено в таблице. Образец с нанокристаллами имеет более плавную зависимость и описывается уравнением (6) с меньшим значением параметра  $\eta$ .

Образец 1 содержит нанокристаллы с наименьшим размером (см. таблицу). С увеличением размера нанокристаллов (образцы 2, 3, 4) зависимо-

сти  $I_{yz}(\varphi)$  и  $I_{yx}(\varphi)$  становятся более резкими. На рис. 4 они не показаны, чтобы не загромождать рисунок; они занимают промежуточное положение между кривыми 1 и 3, 2 и 4. Величины  $\eta$  были определены для всех образцов, результаты расчета приведены в таблице.

Расчет для монокристалла дал значение  $\eta = 0.96$ ; отличие от единицы является суммарной погрешностью эксперимента и связано с минимальной эллиптичностью поляризации лазера, погрешностями его ориентирования и установки углов образца, неидеальностью поляризатора и самого монокристалла и другими факторами. По полученным значениям  $\eta$  с использованием уравнения (6) был проведен расчет  $\Delta\theta$ , для чего использовались скорректированные значения  $\eta' = \eta/0.96$ . Результаты расчета для всех образцов представлены в таблице.

Неопределенность направления волнового вектора фонона в нанокристалле может быть связана с дискретностью направлений в кристалле размером  $L$  и периодом  $a$  решетки:

$$\Delta\gamma \approx \frac{a}{L}.$$

В этом случае вместо определенного направления волнового вектора фонона  $\mathbf{q}$  можно говорить о направлении в некоторый телесный угол с плоским углом раствора  $\Delta\gamma$ . Соответственно, рассеянный свет, распространяющийся под углом  $\psi''$  к нормали образца, при выходе из образца будет иметь разброс направлений  $\Delta\theta$ :

$$n \sin(\psi'' \pm \Delta\gamma/2) = \sin(\psi \pm \Delta\theta/2).$$

Преобразовывая уравнение и ограничиваясь линейным членом разложения, получим

$$\Delta\theta = n \frac{\cos \psi''}{\cos \psi} \Delta\gamma = nK \Delta\gamma.$$

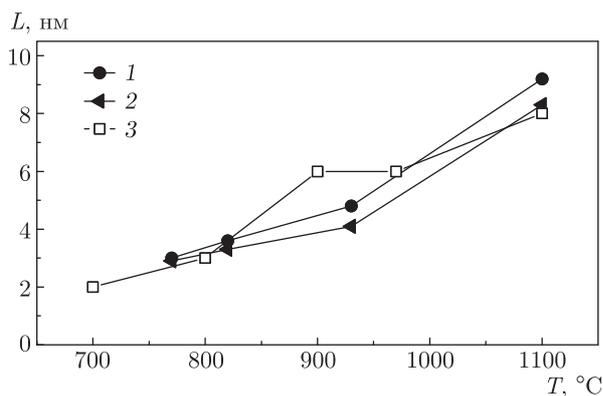


Рис. 5. Размеры нанокристаллов в образцах имплантированного кремния для разных температур отжига: 1 — расчет по (7); 2 — расчет по (8); 3 — расчет по уширению дифракционного пика XRD из работы [7]

Используя это соотношение, получим оценку размера нанокристалла по измеренной в эксперименте величине  $\Delta\theta$ :

$$L = \frac{nKa}{\Delta\theta}. \quad (8)$$

Для условий эксперимента  $\psi = 25^\circ$  и  $n = 4$ ,  $K = 1.1$ . На рис. 5 представлен результат расчета размера нанокристалла  $L$  по формулам (7) и (8) в зависимости от температуры отжига. Для сравнения приведены измерения из работы [7], полученные методом рентгеновской дифракции (XRD). Надежными результатами измерения размера нанокристаллов традиционно считаются расчеты по формуле Шеррера, связывающей ширину дифракционного пика рентгеновского излучения с размером нанокристалла. Формула (7) является эмпирической; коэффициент  $A$  и показатель степени 1.5 подбирались так, чтобы размер нанокристаллов соответствовал расчетам по формуле Шеррера. Формула (8) в этом смысле является независимым источником данных о размере нанокристалла.

### 5. ШИРИНА СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ КРС В ИССЛЕДОВАННЫХ ОБРАЗЦАХ

Как показано на рис. 3, интенсивность КРС образца состоит из суммы интенсивностей от двух областей — частично восстановленного слоя и монокристаллического кремния, расположенного под этим слоем. Эти компоненты имеют разные ширины спектральной линии. Интенсивности этих компонент имеют разную угловую зависимость (отличаясь величиной  $\eta$ ), и следовательно, для разных

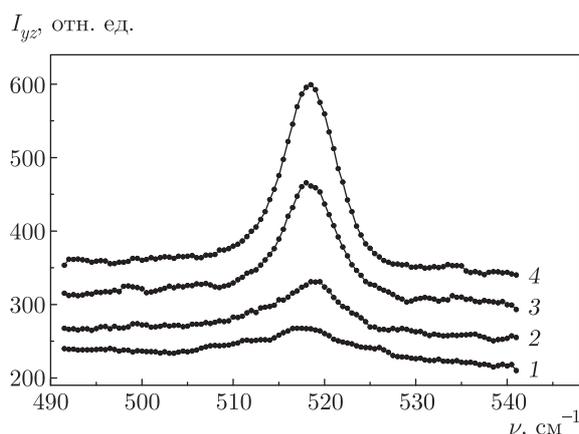


Рис. 6. Спектры КРС поляризованной компоненты  $I_{yz}$  образца 2 для различных углов поворота образца  $\varphi$ : 1 —  $130^\circ$ ; 2 —  $120^\circ$ ; 3 —  $110^\circ$ ; 4 —  $100^\circ$

углов поворота кристалла ширина суммарной спектральной линии должна быть разной.

На рис. 6 приведены спектры КРС поляризованной компоненты  $I_{yz}$  образца 2 для нескольких углов поворота образца. Так, для угла  $130^\circ$  интенсивность монокристаллического слоя должна уменьшиться относительно максимальной до 0.05 ( $\eta = 0.96$ ), а от слоя с нанокристаллами — до 0.36 ( $\eta = 0.65$ ). Это приводит к тому, что наблюдаемая ширина спектральной линии для этого угла в большей степени определяется более широкой линией от области с нанокристаллами.

На рис. 7 представлены зависимости ширины линии поляризованной компоненты  $I_{yz}$  КРС от угла поворота для образцов 1 и 4 и референтного монокристалла (образец 5). Для образца 1 ширина спектральной линии, измеренной без поляризатора, для любого угла поворота  $\varphi$  составляет  $5.4 \text{ см}^{-1}$ . Ширина спектральной линии поляризованной компоненты интенсивности  $I_{yz}$  изменяется от 4.5 до  $10 \text{ см}^{-1}$  в зависимости от угла поворота. Как показано на рис. 6, наибольшая ширина наблюдается при угле поворота, соответствующем наименьшей интенсивности этой компоненты.

Образец, отожженный при  $1100^\circ\text{C}$  по оценкам (см. таблицу) на 98%, имел восстановленную кристалличность нарушенного слоя, интенсивность порядка 85% от интенсивности КРС референтного монокристалла и ширину спектральной линии  $3.7 \text{ см}^{-1}$ , измеренную без поляризатора, что значительно отличается от ширины линии исходного монокристалла ( $3.4 \text{ см}^{-1}$ ). Тем не менее для угла поворота образца  $134^\circ$  ширина линии значительно увеличивается (до  $8.3 \text{ см}^{-1}$ ), что удивительно. Если

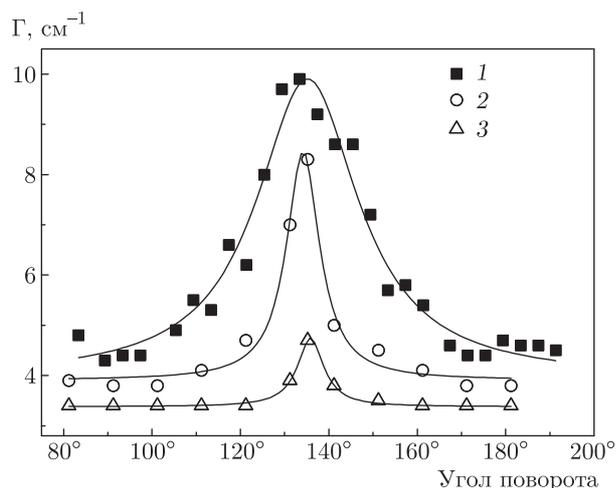


Рис. 7. Зависимости ширины спектральной линии поляризованной компоненты  $I_{yz}$  КРС образца от угла поворота (экспериментальные точки): 1 — образец 1; 2 — образец 4; 3 — образец 5. Сплошные линии — аппроксимации (приведены для наглядности)

соотносить эту ширину с размером нанокристалла по формуле (7), то это порядка 3 нм, что не согласуется со сделанными ранее оценками (9 нм). Еще более удивительно, что и в случае монокристалла для этого угла ширина возрастает от 3.4 до 4.7  $\text{см}^{-1}$  (кривая 3 на рис. 7).

Традиционно, это направление рассеяния (конфигурация рассеяния) для  $I_{yz}$  называется запрещенным, т. е. такое рассеяние запрещено правилами отбора. Правила отбора сформулированы для идеальных фононов, а в системе с дефектами фононы перестают быть идеальными плоскими волнами. Для неидеальных фононов правила отбора ослабляются и резкие угловые зависимости сглаживаются. В формулах (6) неидеальность фонона может быть включена в параметр  $\eta$ . Чем более дефектный кристалл, тем интенсивнее рассеяние в запрещенном направлении (меньше параметр  $\eta$ ) и больше ширина спектральной линии, и именно ширина спектральной линии для запрещенного направления оказывается наиболее чувствительным инструментом измерения дефектности.

На рис. 8 приведены спектры поляризованных компонент  $I_{yz}$  и  $I_{yx}$  для образца 1 для угла  $134^\circ$ . Компонента  $I_{yz}$  для этого угла является полностью запрещенной правилами отбора, а  $I_{yx}$  — полностью разрешенной. Ширина спектральной линии  $I_{yz}$  равна 10  $\text{см}^{-1}$ , а  $I_{yx}$  — 4.6  $\text{см}^{-1}$ . Спектр, измеренный без поляризатора, т. е. сумма двух компонент, имеет ширину спектральной линии 5.4  $\text{см}^{-1}$  (см. таб-

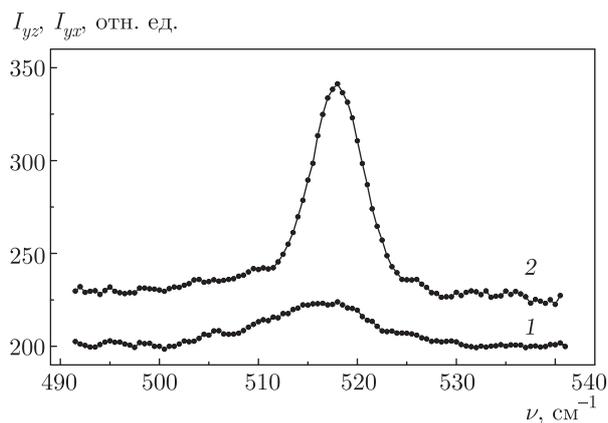


Рис. 8. Спектры КРС образца 1 для угла  $\varphi = 134^\circ$ : 1 —  $I_{yz}$ ; 2 —  $I_{yx}$

лицу). На графиках (рис. 8) видно, что широкая компонента спектра присутствует в обеих поляризациях, но в разрешенной поляризации присутствует еще и интенсивная разрешенная узкая компонента. То же самое можно предположить и для монокристаллического образца. Из-за наличия дефектов в кристаллической решетке всегда присутствует некоторое количество фононов, описываемых не идеальными плоскими волнами, а суперпозицией плоской волны и расходящейся сферической [9]. Амплитуда расходящейся волны пропорциональна количеству дефектов.

Такой подход эквивалентен представлению о конусе направлений волнового вектора фонона за счет неопределенности направления в малом кристалле (нанокристалле). Представление о сферической компоненте волновой функции фонона удобно для оценки степени дефектности монокристалла по относительной интенсивности рассеянного света в запрещенном направлении (по связанной с этой величиной  $\Delta\theta$ ). В эксперименте в этом случае в запрещенном направлении также должна наблюдаться увеличенная ширина спектральной линии. Исключая из уравнений (7) и (8) размер нанокристалла, получим связь между шириной спектральной линии и неопределенностью угла рассеяний:

$$\Delta\Gamma = A \left( \frac{\Delta\theta}{nKa} \right)^{3/2}.$$

В этой формуле величина  $\Delta\theta$  может быть вызвана как малостью нанокристалла, так и дефектностью крупного кристалла, а угол в кристалле  $\Delta\gamma \approx \Delta\theta/n$  эквивалентен отношению сферической и продольной компонент волнового вектора фонона в дефектном кристалле.

## 6. ВЫВОДЫ

В проведенном эксперименте обнаружено отличие угловых зависимостей интенсивности поляризованных компонент интенсивности КРС в нанокристаллах кремния от известной зависимости в монокристалле. Это отличие проявляется в более слабой (сглаженной) угловой зависимости. Сглаженность, по сути, является результатом усреднения резкой зависимости интенсивности в случае монокристалла по некоторому диапазону углов рассеяния  $\Delta\theta$  и может быть описана параметром сглаживания  $\eta$ . В работе определена связь диапазона углов рассеяния  $\Delta\theta$  с величиной неопределенности направления волнового вектора фонона в нанокристалле.

В эксперименте значения параметра сглаживания и диапазон углов рассеяния были определены для четырех образцов, различающихся размерами. Обнаружено, что для нанокристаллов меньшего размера диапазон углов рассеяния больше, чем для крупных. Так, образцу со средним размером нанокристаллов 3 нм в эксперименте соответствовал диапазон углов рассеяния 0.84 рад, а образцу с нанокристаллами размером 9 нм — 0.3 рад. В работе предложено соотношение, связывающее размер нанокристалла с определяемым в эксперименте диапазоном углов рассеяния.

В работе обнаружено, что особенность КРС в нанокристаллах проявляется в том, что в запрещенной правилами отбора конфигурации рассеяния присутствует большая доля интенсивности по сравнению со случаем монокристалла. Ширина спектральной линии в этой конфигурации рассеяния оказывает-

ся чувствительным инструментом для определения несовершенств кристаллической решетки рассеивающего объема, таких как малый размер кристаллитов, составляющих этот образец, или других дефектов идеальной кристалличности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Кардона, Г. Гюнтеродт, Р. Ченг и др., *Рассеяние света в твердых телах*, вып. II, Мир, Москва (1984).
2. H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, *Sol. St. Comm.* **39**, 625 (1981).
3. I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *Sol. St. Comm.* **58**, 739 (1986).
4. В. С. Горелик, А. В. Иго, С. Н. Миков, *ЖЭТФ* **109**, 2141 (1996).
5. G. Faraci, S. Gibelisco, P. Russo et al., *Phys. Rev. B* **73**, 033307 (2006).
6. В. А. Володин, В. А. Сачков, *ЖЭТФ* **143**, 100 (2013).
7. К. Х. Нусупов, Н. Б. Бейсенханов, С. К. Жариков и др., *ФТТ* **56**, 2231 (2014).
8. А. В. Иго, *Опт. и спектр.* **129**, 1115 (2020).
9. А. В. Иго, *Опт. и спектр.* **125**, 25 (2018).
10. A. K. Arora, M. Rajalakshmi, T. R. Ravindran et al., *J Raman Spectrosc.* **38**, 604 (2007).