

ОБНАРУЖЕНИЕ СЖАТОГО СОСТОЯНИЯ МАТЕРИАЛА КВАНТОВЫХ ПРОВОЛОК ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

М.Е.Компан¹⁾, Е.Г.Кузьминов, В.Б.Кулик, И.И.Новак, В.И.Беклемышев

*Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН
194021 Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 6 мая 1996 г.

После переработки 14 октября 1996 г.

В эксперименте по комбинационному рассеянию света в пористом кремнии с регулярной системой квантоворазмерных проволок обнаружен сдвиг частоты колебаний решетки кремния в сторону больших энергий. Эффект интерпретирован как проявление сжатого состояния материала в квантоворазмерных проволоках. Показано, что обнаруженная деформация играет существенную роль в процессе формирования структуры пористого кремния.

PACS: 62.20.Fe, 78.30.Nv

Пористый кремний представляет собой самоформирующуюся структуру из квазиодномерных образований – "проволок", в которых квантовые закономерности имеют преобладающее влияние на ряд процессов, в частности, на способность этого материала эффективно люминесцировать в видимой области [1].

Однако процесс самоформирования наноразмерных проволок до сих пор понят лишь в общих чертах [2]. В [3] указано, что существенную роль в этом процессе играет, возможно, деформация материала. Одно- и нульмерные объекты с нанометровыми размерами неизбежно ограничены поверхностями с большой кривизной и должны испытывать сжимающее давление вследствие поверхностного натяжения. Экспериментальные данные, подтверждающие наличие деформации сжатия в материале проволок, насколько нам известно, отсутствуют. Целью настоящей работы является обнаружение сжатого состояния материала в пористом кремнии методом комбинационного рассеяния света (КРС).

Возможное влияние сжатия материала на спектры КРС пористого кремния в общих чертах понятно: материал, ограниченный по двум направлениям поверхностями с положительной кривизной, должен испытывать близкое к однородному сжатию в плоскости, перпендикулярной оси проволоки. Вследствие асимметрии межатомного потенциала сближение атомов кремния приведет к усилению взаимодействия в решетке и, тем самым, к увеличению жесткости материала. Из этого следует, что сжатие должно приводить к возрастанию собственных частот колебаний решетки. Для объемного кристаллического кремния подобные деформационные сдвиги решеточных колебаний изучены методом КРС в работах [4, 5].

Однако в работах по КРС в пористом кремнии сообщается о наблюдении другого эффекта – так называемого "фононного конфайнмента" – уширения линий решеточных колебаний и сдвига их в сторону меньших энергий относительно положения их в спектрах объемного кристаллического кремния (см.,

¹⁾e-mail: kompan@solid.pti.spb.su

например, [6, 7]). Природа этого эффекта известна: в системах с малыми размерами волновой вектор фононов не определен точно, и в меру этой неопределенности могут протекать процессы, запрещенные в неограниченном материале законом сохранения импульса [8]. результате этого в спектрах КРС первого порядка регистрируются оптические фононы с волновым вектором, отличным от нуля, что и приводит к указанным выше изменениям в спектрах.

Таким образом, проявление сжимающего давления в спектрах КРС пористого кремния должно принципиально отличаться от проявления эффекта фононного конфейнмента: сдвиги линий, обусловленные этими двумя причинами, должны иметь противоположные знаки.

Сопоставим величины сдвигов, вызванных сжатием и эффектом фононного конфейнмента. Давление, которое должно возникать в проволоках, согласно оценке [3], будет порядка 70 кГс/мм^2 . По данным работ [4, 5], такое давление должно приводить к сдвигам частот решеточных колебаний в сторону больших энергий на $1-2.5 \text{ см}^{-1}$ (в зависимости от ориентации осей образца и типа фонона). Однако экспериментально обнаруживается сдвиг, соответствующий по знаку эффекту фононного конфейнмента: в сторону меньших энергий на $2-10 \text{ см}^{-1}$ [3, 4]. Это сравнение показывает, что обусловленный деформацией частотный сдвиг маскируется эффектом фононного конфейнмента, который дает преобладающий вклад в экспериментально наблюдаемое положение линий.

Тем не менее, возможна такая постановка эксперимента, при которой эффект сжатия может быть выявлен методом КРС. Рассмотрим широко используемую в экспериментах по КРС 180° -градусную (back scattering) геометрию рассеяния с нормальным падением света на образец (левая часть рис.1). Согласно закону сохранения импульса, при такой постановке эксперимента могут возбуждаться только те моды решеточных колебаний, волновые векторы которых будут направлены нормально к поверхности. Если при этом квантоворазмерные проволоки в образце ориентированы вдоль того же направления, это будет означать, что волновой вектор возбуждаемых фононов направлен вдоль осей проволок (то есть – по "неограниченному" направлению). Эффект фононного конфейнмента в такой геометрии не должен проявляться, и в то же время частоты этих фононов должны испытывать сдвиг, обусловленный деформацией материала. Следовательно, можно ожидать, что при такой постановке эксперимента линия в спектре КРС пористого кремния будет сдвинута относительно линии в спектре объемного кремния на $1-3 \text{ см}^{-1}$ в большие частоты.

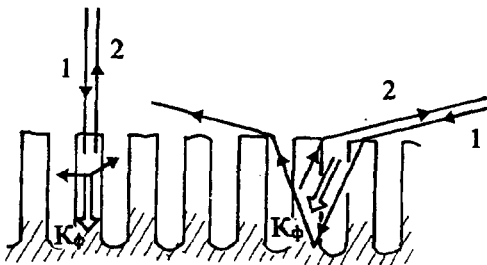


Рис.1. Схемы экспериментов по КР с нормальным (слева) и касательным (справа) падением света на образец. В обоих случаях 1 – падающий луч, 2 – направление регистрируемого рассеянного света; светлые стрелки – направление волнового вектора рожденного светом фонона K_ϕ

Для обнаружения на этом же образце вклада эффекта фононного конфайнмента постановка эксперимента должна быть иной (правая часть рис.1). Геометрия эксперимента должна обеспечить максимально возможную составляющую волнового вектора возбуждаемого колебания в плоскости поверхности образца (перпендикулярно осям нитей). Оптимальной для этого также является геометрия рассеяния назад, но при падении света на образец под углом падения, близким к 90 градусам. Отметим, что из-за преломления направление распространения света в слое пористого кремния будет, тем не менее, иметь достаточно большую составляющую и в направлении нормали к поверхности. (Преломления на отдельных нитях происходить не будет, поскольку размеры отдельных нитей много меньше длины волны света.) Как следствие, возбуждаемые колебания будут иметь составляющие волнового вектора как поперек, так и вдоль осей проволок. Фононы с волновым вектором, нормальным к оси проволок, должны испытывать и влияние конфайнмента. Однако при этой геометрии эксперимента будут возбуждаться и те типы колебаний, которые возбуждались при нормальном падении (частоты которых должны быть смещены в основном в результате сжатия). В целом, при касательной ориентации луча относительно поверхности, в спектре КРС таких образцов пористого кремния должна появиться линия, смещенная к меньшим энергиям относительно положения линии, регистрируемого при нормальном падении.

Из сделанного анализа следует, что необходимым условием для обнаружения эффекта сжатия является наличие образцов с определенной ориентацией квантовых проволок. Напомним: упорядоченная совокупность проволок, ориентированных по нормали к поверхности образца, рассматривалась в исходной модели пористого кремния [1]; однако там модель с регулярной структурой была предложена как предельно упрощенный пример. Большинство же работ, в которых вопрос о характере структуры исследовался специально, указывают, что структура пористого кремния подобна кораллу или губке [9].

В [3] было опубликовано о получении пористого кремния методом ионно-индуцированного травления, при котором реализуется регулярная система проволок, ориентированных нормально к поверхности. Полученный на сканирующем туннельном микроскопе рельеф с упорядоченными проволоками приведен в иллюстрациях в [10,11]. Наличие подобных образцов пористого кремния позволило осуществить опыты по обнаружению сжатого состояния материала проволок методом КРС в соответствии с вышеприведенным анализом. Использовалась 180-градусная геометрия рассеяния с нормальным и почти скользящим (80°) падением света на образец. Эксперименты проводились на образцах с различной толщиной слоя пористого кремния, выращенных методом, приведенным в [3], на пластинах кремния различных марок с ориентацией [001]. В контрольных экспериментах для максимального устранения каких-либо случайных эффектов в качестве кристаллического кремния использовался край подложки того же образца пористого кремния, на котором пористый кремний не выращивался. Спектры КРС возбуждались He-Ne-лазером с длиной волны 6328 А и мощностью 40 мВт и анализировались спектрометром RAMALOG-5 фирмы Spectra-Physics с голографическими решетками 1800 штрих/мм; использовалось накопление данных при многократном проходе исследуемой спектральной области решеточных колебаний кремния ($490-530 \text{ см}^{-1}$). Спектральная ширина щели прибора составляла 4 см^{-1} . Опыты проводились при комнатной температуре. Для надежной регистрации положения линий в спектре совмест-

но с исследуемыми линиями КРС кремния регистрировалась одна из линий свечения Ne, отличающаяся по положению от исследуемой линии на 25 см^{-1} . Наличие физического репера, близко расположенного по спектру, позволяло регистрировать положение линий КРС с погрешностью порядка 0.15 см^{-1} .

Заметим, что в анализируемой области спектра КРС должна наблюдаться линия, соответствующая трижды вырожденному оптическому колебанию решетки кремния F_{2g} -симметрии. В данной работе, чтобы исключить эффекты ЛО-ТО-расщепления, связанные с возможным снятием вырождения в сжатом материале пористого кремния, исследовались неполяризованные спектры КРС. С учетом этого и высокой симметрии решетки в плоскости, нормальной к поверхности образца, эффекты, связанные с ориентацией образца относительно нормали, не рассматривались.

Результаты экспериментов несколько отличались для различных образцов. Данные для образца пористого кремния с типичными величинами наблюдавшихся эффектов представлены на рис.2. При нормальном падении в спектре наблюдается линия с частотой 521.6 см^{-1} . При почти скользящем падении для того же образца в спектре регистрируется линия с частотой 520.5 см^{-1} . При этом в спектрах КРС кристаллического кремния для случаев и нормального и скользящего падения света на образец в пределах ошибки эксперимента фиксируется линия с частотой 520.4 см^{-1} . Отметим, что во всех случаях ширина наблюдаемых фоновых линий определялась шириной щели спектрального прибора.

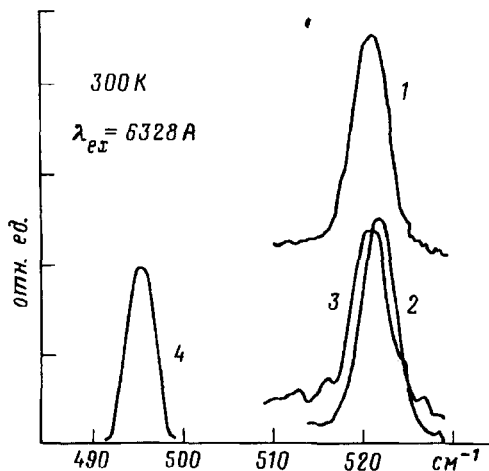


Рис.2. Спектры КРС кристаллического кремния и пористого кремния с регулярной ориентированной системой квантоворазмерных нитей. Положение линий решеточных колебаний и реперной линии для кристаллического кремния 520.4 см^{-1} (1), пористого кремния при скользящем (520.5 см^{-1}) (2) и нормальном (521.6 см^{-1}) (3) падении; 4 – положение реперной линии неона 495 см^{-1}

Как можно видеть, в условиях нормального падения света на образец пористого кремния частота решеточного колебания в спектре КРС смещена в сторону больших энергий на 1.2 см^{-1} . Обнаруженное смещение свидетельствует о сжатии материала в квантовых проволоках. Оценка величины сжатия по сдвигу частоты с использованием данных работ [4, 5] соответствует сжатию, реализуемому в проволоке диаметром порядка 40 Å .

В то же время, как и ожидалось, в условиях скользящего падения в спектре КРС пористого кремния наблюдается линия, смещенная относительно линии, наблюдаемой при нормальном падении света, в меньшие энергии. Уменьшение

сдвига частоты в этом случае можно связать с проявлением вклада фононного конфинмента, что полностью соответствует развитой модели.

Как в ряде других эффектов в пористом кремнии [9], величина сдвига частоты в спектре КРС не остается стабильной при хранении образца после изготовления. Эксперименты на одном из образцов периодически повторялись в течение года после приготовления, и было обнаружено постепенное уменьшение сдвига частоты, вызванного сжатием. К концу этого периода частота линии КРС пористого кремния даже стала на $\sim 0.3 \text{ см}^{-1}$ меньше частоты линии КРС подложки, в то время как начальное положение линии находилось на 2 см выше по частоте, чем линия подложки. Поскольку общие причины нестабильности свойств пористого кремния не выяснены окончательно, заметим лишь, что непосредственной причиной изменения со временем положения линии КРС в нашем случае могут являться изменения состояния поверхности нитей или топологические изменения в конгломерате в целом, такие, как частичная адгезия материала соприкасающихся нитей.

Таким образом, на образцах пористого кремния с регулярной структурой квантоворазмерных проволок методом КРС обнаружено сжатое состояние материала. Обнаружение радиального сжатия материала в квантоворазмерных проволоках представляет интерес не только как новый эффект. Учет этого фактора необходим, например, при попытке объяснить природу поляризованной люминесценции пористого кремния [12]. Кроме того, это позволяет лучше понять закономерности образования пористого кремния. Действительно, поскольку межпроволочный участок поверхности имеет отрицательную кривизну, то этот участок растянут, а сами проволоки, имеющие положительную кривизну, сжаты. Соответственно, в этих двух случаях при отрыве (стравливании) атома совершается работа либо силами поверхностного натяжения, либо против них, что эффективно проявится как различие энергий активации процесса травления. Считая, что давление искривленной поверхности опишется известной формулой Лапласа, и полагая, что зависимость скорости реакции от температуры носит активационный характер, для отношения скоростей травления дна поры (V_1) и по радиусу проволоки (V_2) можно записать соотношение

$$V_1/V_2 = \exp\{3(\sigma v/RkT)\}.$$

Здесь в формуле $\sigma = 700 \text{ эрг/см}^{-1}$ – коэффициент поверхностного натяжения кремния [13]. Пользуясь для объема атома кремния в решетке величиной $v = 20 \text{ \AA}^3$, для типичного радиуса кривизны $R \sim 2 \text{ нм}$ получаем отношение скоростей травления $V_1/V_2 = 160$, что, безусловно, является очень существенной величиной.

Таким образом, из оценки следует, что лапласово давление в материале будет тормозить травление материала нитей и ускорять травление дна поры. С учетом предложенного в [2] механизма, основанного на электрических взаимодействиях во фронте травления, это дает достаточно полную картину того, каким образом уже образовавшийся конгломерат квантовых проволок обеспечивает дальнейшее самоформирование подобных объектов. Именно это – экспериментальное обнаружение фактора, играющего ключевую роль в сложном синергетическом процессе и объяснение механизма его действия – и является основным результатом работы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 95-03-10755.

-
1. L.T.Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
 2. М.Е.Компан, И.Ю.Шабанов, ФТП **29**, 1859 (1995).
 3. В.И.Беклемышев, В.М.Гонгарь, В.В.Левенец и др., Электронная промышленность **2**, 36 (1994).
 4. E.Ananstasis, A.Pibczuk, A.Burstein et al., Sol. State Commun. **8**, 133 (1972).
 5. И.И.Новак, В.В.Баптизманский, Л.В.Жога, Оптика и спектроскопия **43**, 252 (1977).
 6. Z.Sui, P.P.Leong, I.P.Herman et al., Appl. Phys. Lett. **60**, 2086 (1992).
 7. I.Gregora, B.Champagnon, and A.Halimaoui, J. Appl. Phys. **75**, 3034 (1994).
 8. H.Richter, Z.P.Wang, and L.Lay, Sol. State Commun. **39**, 625 (1981).
 9. A.G.Cullis and L.T.Canham, Nature **333**, 335 (1991).
 10. М.Е.Компан, В.Е.Харциев, И.Ю.Шабанов, А.Н.Парбуков, ФТТ (1996), в печати.
 11. М.Е.Компан, И.Ю.Шабанов, В.И.Беклемышин и др., ФТП **30**, 1095 (1996).
 12. S.V.Garonenko, V.K.Kononenko, E.P.Petrov et al., Appl. Phys. Lett. **67**, 3019 (1995).
 13. *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. М.: Наука, 1979.