

НИЗКОЧАСТОТНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЧАСТИЦАХ МАЛОГО РАЗМЕРА

Н.Н.Овсяк, Е.Б.Горохов, В.В.Грищенко, А.П.Шебанин

Исследованы спектры комбинационного рассеяния (КР) света на микрокристаллах германия, диспергированных в прозрачной диэлектрической матрице двуокиси германия. Впервые в полупроводниковых микрокристаллах в спектре КР обнаружен низкочастотный пик, обусловленный их собственными акустическими колебаниями.

Недавно в работах ¹⁻⁴ было показано, что полупроводниковые микрокристаллы CuCl и CdS , которые удалось вырастить в объеме прозрачной диэлектрической матрицы стекла, представляют собой уникальный класс объектов для исследования размерных эффектов оптическими методами. В настоящей статье сообщается о способе получения новой гетерофазной системы, состоящей из микрокристаллов Ge внутри аморфного прозрачного диэлектрика GeO_2 . На этой системе впервые обнаружены низкочастотные пики в спектре КР, обусловленные акустическими колебаниями, локализованными на микрочастицах, и установлено существование двух типов колебательных мод: сферической и крутильной.

Образцы синтезировали с использованием реакции диспропорционирования $2\text{GeO} \rightarrow \text{Ge} + \text{GeO}_2$ в потоке гелия при температурах синтеза T_s от 300 до 550°С; в результате получалась гетерофазная пленка, в которой кристаллы Ge диспергированы в объеме аморфной диэлектрической матрицы GeO_2 , молярное соотношение $\text{Ge} : \text{GeO}_2$ равно 1 : 1. Условия синтеза позволяли управлять размерами микрокристаллов. Кристалличность частиц и их распределение по матрице контролировались с помощью просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов.

Спектры КР записывали на двойном спектрометре "Ramanor U-1000" при комнатной температуре в геометрии 90° рассеяния с линиями 5145 и 6471 Å Ar^+ - и Kr^+ -лазеров.

Рассмотрим сначала спектры КР на оптических фононах в зависимости от средних размеров микрокристаллов $\bar{d}$ в диапазоне от 70 до 300 Å на рис. 1. Они различаются вкладом низкочастотного плеча, которое увеличивается с уменьшением размера частиц. Подобные спектры КР на микрокристаллах Ge и Si, напыленных на стекло, ранее наблюдали в работе ⁵. Авторы отметили тот факт, что по спектрам КР частицы порядка 100 Å являются аморфными (как и в нашем случае), в то время как высокоразрешающая электронная микроскопия показала кристалличность их структуры. В связи с этим пока остается неясным, что дает преимущественный вклад в уширенные спектры КР на оптических фононах — поверхность микрокристаллов или их аморфная компонента.

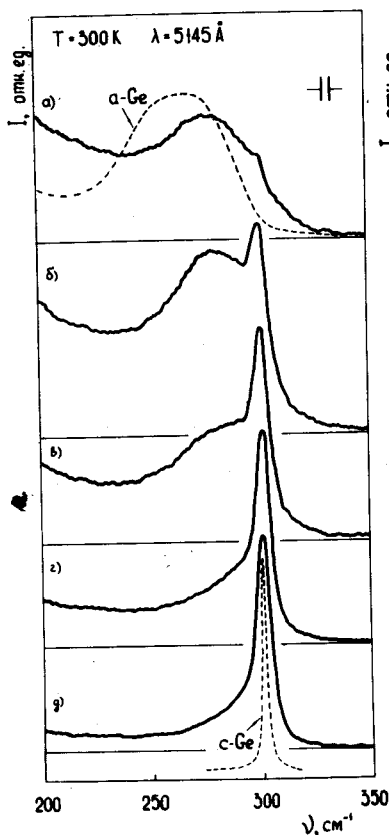


Рис. 1. Спектры КР на оптических фононах микрокристаллов Ge. Параметры — средний размер микрокристаллов $\bar{d}$ и температура синтеза T_g : а) 70 Å, 300°C ; б) 100 Å, 350°C ; в) 150 Å, 400°C ; г) 200 Å, 450°C ; д) 240 Å, 480°C ; подложка — сапфир. Пунктиром для сравнения приведены спектры КР объемного кристаллического и аморфного Ge.

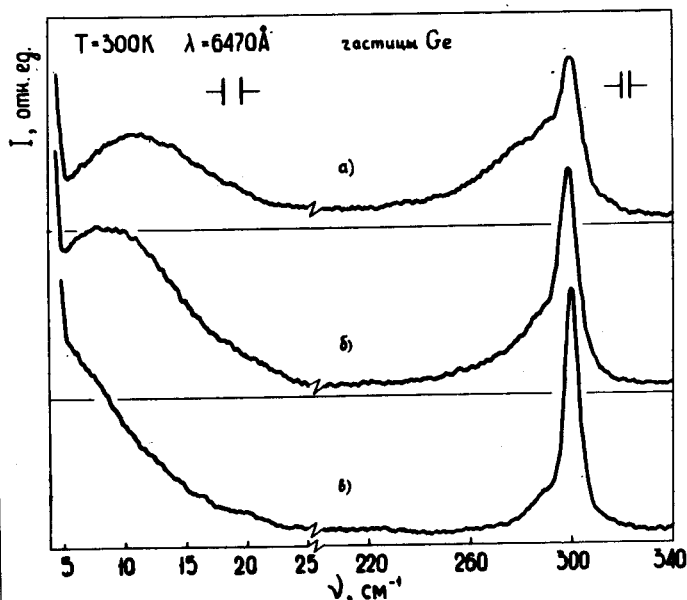


Рис. 2. Спектры КР на собственных акустических колебаниях микрокристаллов Ge и на их оптических фононах. Параметры $\bar{d}$, T_g : а) 80 Å, 320°C ; б) 110 Å, 360°C ; в) 300 Å, 500°C ; подложка — кремний

Перейдем к низкочастотным спектрам КР, приведенным на рис. 2 вместе со спектрами КР на оптических фононах микрокристаллов. Следует отметить, что поглощающие частицы Ge обладают повышенным диффузным рассеянием, в связи с чем регистрация низкочастотных спектров, расположенных вблизи возбуждающей линии, требует использования качественных голографических решеток и узких диафрагмированных спектральных щелей. Из рис. 2 видно, что при уменьшении размеров микрочастиц максимум низкочастотного пика сдвигается к более высоким частотам, что находится в согласии с выражением $\nu \approx v/c d$

для частоты колебаний малых сферических частиц ⁶, где v — скорость звука, d — размер частицы и c — скорость света.

Различают два типа колебаний частиц: сферические и крутильные, причем экспериментально установлено ⁷, что только их низкоэнергетические моды являются активными в ИК. Для их обнаружения необходимы поляризационные измерения, так как сферические колебания дают поляризованное рассеяние, а крутильные — деполаризованное. Значения частот указанных мод в максимуме соответственно равны $\nu_{max}^S = 0,7v_l/dc$ и $\nu_{max}^T = 0,85v_t/dc$, где v_l и v_t — продольная и поперечная скорости звука в микрокристалле. На рис. 3 приведены спектры КР одного образца с разными поляризациями ($\perp\perp$) и ($\parallel\perp$), когда вектор поля возбуждающей волны перпендикулярен или параллелен плоскости рассеяния, а рассеянный — в обоих случаях перпендикулярен ей. Максимум низкочастотного пика при поляризованном рассеянии ($\perp\perp$) сдвинут к более высоким частотам от максимума при деполаризованном рассеянии ($\parallel\perp$), что непосредственно свидетельствует о существовании двух мод колебаний в этих микрокристаллах. Подставим в формулы для частот ν_{max}^S и ν_{max}^T экспериментальные величины ν_{max} из спектров на рис. 3 для поляризованного и деполаризованного рассеяния, тогда их отношение окажется равным $v_l/v_t = 1,67 \pm 0,01$. Отношение же усредненных по трем направлениям в Ge скоростей звука $v_l = 5,25 \cdot 10^5$ см/с и $v_t = 3,25 \cdot 10^5$ см/с равно 1,62. Предположительно это различие может быть обусловлено отклонением формы частиц от сферической.

Таким образом, низкочастотный спектр КР несет информацию о типах акустических колебательных мод, о размере и форме микрокристаллов.

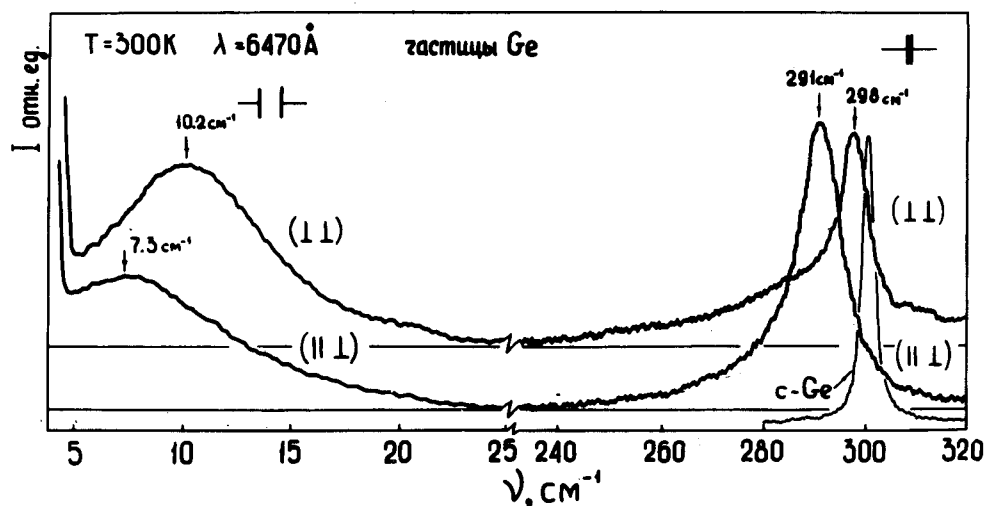


Рис. 3. Поляризационная зависимость спектров КР микрокристаллов Ge, $\bar{d} = 130 \text{ Å}$, $T_s = 380^\circ \text{C}$; подложка — плавленый кварц. Для сравнения приведен спектр КР на смешанном LO — TO-фононе в кристаллическом Ge

В заключение обсудим сдвиг при изменении поляризации спектра КР на оптических фонах, показанный на рис. 3. В работе ⁸ было установлено, что из-за релаксации силовых постоянных межатомного взаимодействия вблизи реальной поверхности Ge существует поверхностный оптический фонon, связанный только с продольными колебаниями, сдвинутый относительно объемного LO-фонона примерно на 3 см^{-1} . Можно ожидать, что наличие на поверхности микрокристаллов тонкого аморфизованного слоя должно приводить к большему сдвигу поверхностного LO-фонона при неизменном положении объемного смешанного LO — TO-фонона, причем в микрокристаллах амплитуды вкладов в КР поверхностного и

объемного LO -фононов могут быть сравнимы. Однако в этом случае мы должны были бы наблюдать одновременное появление двух пиков для каждой поляризации, поскольку кристаллы в матрице разориентированы и исследуемую систему можно считать в среднем изотропной. Эксперимент же показал существование только одного пика, положение которого зависит от поляризации. В связи с этим можно предположить, что в системе разориентированных микрокристаллов существует механизм выделения LO - и TO -фононов в зависимости от поляризации, однако это явление требует дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

Литература

1. Екимов А.И., Онущенко А.А. Письма в ЖЭТФ, 1981, **34**, 363.
2. Екимов А.И., Онущенко А.А. Письма в ЖЭТФ, 1984, **40**, 337.
3. Екимов А.И., Онущенко А.А., Плюхин А.Г., Эфрос Ал.Л. ЖЭТФ, 1985, **88**, 1490.
4. Екимов А.И., Онущенко А.А., Эфрос Ал.Л. Письма в ЖЭТФ, 1986, **43**, 292.
5. Hayashi S., Abe H. J. Appl. Phys. Jap. 1984, **23**, 824.
6. Tamura A., Ichinokawa T. J. Phys. C, 1983, **16**, 4779.
7. Duval E., Boukenter A., Champagnon B. Phys. Rev. Lett., 1986, **56**, 2052.
8. Гайслер В.А., Неизвестный И.Г., Синюков М.П., Талочкин А.Б. Письма в ЖЭТФ, 1987, **45**, 347.
9. Bermejo D., Cardona M. J. Non-Cryst. Solids, 1979, **32**, 405.

Институт геологии и геофизики им. 60-летия СССР
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
24 декабря 1987 г.