

А.С. НИКОЛЕНКО

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України  
(Просп. Науки, 45, Київ 03028; e-mail: nikolenko\_mail@ukr.net)**ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ  
СПЕКТРІВ КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЯННЯ  
СВІТЛА КРЕМНІЄВИХ НАНОКРИСТАЛІТІВ  
В ОКСИДНІЙ МАТРИЦІ**

УДК 535.375.54

*Досліджено температурну залежність спектрів комбінаційного розсіяння світла (КРС) кремнієвих нанокристалітів (nc-Si) в матриці SiO<sub>x</sub>. Зміну фононного спектра з температурою проаналізовано з врахуванням комбінованого впливу ефектів просторового обмеження фононів, ангармонічної взаємодії, термічного розширення та термопружних деформацій. Показано поступову релаксацію термопружних деформацій розтягу nc-Si при зростанні температури. Досліджено вплив ефекту лазерного розігріву на фононний спектр nc-Si та встановлено лінійну залежність локальної температури nc-Si від густини потужності збуджувального лазерного випромінювання. Проаналізовано відмінності температурних залежностей спектрів КРС nc-Si при термічному нагріванні зразка та локальному лазерному розігріві.*

*Ключові слова:* нанокристаліти кремнію, фонони, мікро-КРС спектроскопія, лазерний розігрів.

**1. Вступ**

Нанокристали кремнію в більш широких матеріалах, таких як його оксиди і нітриди, проявляють квантові властивості при температурах аж до кімнатних, що є перспективним для їх використання в кремнієвій оптико- та наноелектроніці в ролі світловипромінюючих [1, 2], фотореєструючих [3] та фотовольтаїчних елементів [4]. Просторове обмеження носіїв заряду в нанокристалітах кремнію (nc-Si) визначає квантові електронні властивості nc-Si та їх залежність від розміру кристалітів, їх форми та оточення [5, 6]. Зменшення розмірів nc-Si до величин, порівняних з борівським радіусом екситону, приводить до зростання ширини їх забороненої зони, зсуву фотолюмінесценції у видимій області спектра та значного підвищення її квантової ефективності [7].

Спектроскопія комбінаційного розсіяння світла (КРС) є неруйнівним експресним методом діагностики кремнієвих наноструктур, який дозволяє одержати інформацію про їх кристалічну структуру [8–11]. Для монокристалічного кремнію в спектрах КРС реєструється лінія поблизу  $521\text{ см}^{-1}$ , яка зумовлена процесом непружно-

го розсіяння на тричі виродженому оптичному коливанні центра зони Бріллюена ( $T_{2g}$ ). Для nc-Si частотне положення і форма фононної смуги залежать від розміру кристаліта, що пояснюється ефектом просторового обмеження фононів. При зменшенні розмірів nc-Si до нанометрового масштабу, коливні властивості кремнієвих нанокристалітів значно модифікуються внаслідок прояву ефекту просторового обмеження фононів. Аналіз фононних спектрів нанокристалітів часто здійснюється в рамках моделі сильної просторової локалізації оптичних фононів (конфайнменту), вперше розробленої Ріхтером для nc-Si сферичної форми [12] та пізніше розширеної Кемпбелом [13] для нанокристалітів різної форми. Згідно з цією моделлю зменшення розміру нанокристаліта до значення менше  $\leq 10$  нм призводить до порушення правил добору по хвильовому вектору ( $q = 0$ ), і внаслідок спадаючої в околі точки  $\Gamma$  дисперсії ТО-фононної гілки в спектрі КРС спостерігається низькочастотний зсув та асиметричне уширення фононної смуги nc-Si в порівнянні з монокристалічним Si. З іншого боку, для nc-Si ефекти ангармонізму коливань та термічного розширення при зростанні температури, наприклад, внаслідок ефекту лазерного

розігріву, також приводять до низькочастотного зсуву та уширення фононної смуги, що вносить похибку при оцінці розмірів нанокристалітів згідно з моделлю конфайнменту фононів [14]. У даній роботі була поставлена дещо інша задача. Дуже важливим для аналізу експериментальних спектрів КРС нанокристалічного кремнію в широкозонній діелектричній матриці при використанні моделі конфайнменту фононів враховувати температурно-залежні деформації, які виникають в системі внаслідок різниці коефіцієнтів термічного розширення нанокристалітів, матриці та підкладки. Це дозволить значно зменшити похибку у визначенні розмірів нанокристалітів зі спектрів КРС nc-Si.

У мікро-КРС дослідженнях, як правило, збуджуюче лазерне випромінювання потужністю порядку одиниць міліват фокусується в область діаметром декілька мікрон, що приводить до високих значень густини потужності оптичного збудження, і для сильно поглинаючих матеріалів зумовлює ефект лазерного розігріву, тобто зростання локальної температури [14]. Для nc-Si в оксидній матриці ефект зростання температури за рахунок лазерного розігріву є особливо суттєвим, оскільки такі нанокристаліти мають низьку теплопровідність за рахунок розсіянням фононів на границях зерен і структурних дефектах. Крім того, оксидна матриця має також низьку теплопровідність, яка приблизно на декілька порядків менша порівняно з монокристалічним кремнієм [14, 15].

Таким чином, дана робота присвячена вивченню в широкому діапазоні температур та потужностей збуджуючого випромінювання комбінованих впливів ефектів сильної просторової локалізації фононів, температури, лазерного розігріву та термопружних деформацій на спектри КРС nc-Si в оксидній матриці.

## 2. Експеримент

Досліджувались півки з кремнієвими нанокристалітами в матриці  $\text{SiO}_x$ , осаджені на кварцових підкладках одночасним магнетронним розпиленням мішеней Si та  $\text{SiO}_2$  і термічно відпалені в інертній атмосфері при 1400 К. Спектри мікро-КРС в стоксовій та антистоксовій областях вимірювались при кімнатній температурі в геометрії зворотного розсіяння за допомогою спектрометра Jobin Yvon T64000, оснащеного конфокальним

мікроскопом Olympus BX41 та термоелектрично-охолоджуваним ПЗЗ детектором. Для одночасного вимірювання стоксової та антистоксової компонент спектра КРС використовувався потрійний режим спектрометра з відніманням дисперсії. Спектральна роздільна здатність становила  $\sim 0,15 \text{ см}^{-1}$ . Для збудження спектрів КРС використовувалась лінія Ar-Kr лазера з довжиною хвилі  $\lambda_{36} = 488,0 \text{ нм}$ . Збуджуюче випромінювання фокусувалось на поверхні досліджуваного зразка за допомогою об'єктива Olympus 10x/0,25 в область площею  $\sim 5 \text{ мкм}^2$ . При цьому густина потужності збуджуючого випромінювання на зразку варіювалась в межах  $0,5\text{--}100 \text{ кВт/см}^2$ . Температура зразка в області вимірювання контролювалась за відношенням стоксової та антистоксової компонент спектра КРС nc-Si. Температурно-залежні вимірювання спектрів КРС nc-Si проводились за допомогою термоелектричної комірки Linkam THMS600 при зміні температури зразка в діапазоні  $T = 300\text{--}750 \text{ К}$ .

## 3. Результати та їх обговорення

### 3.1. Температурна залежність спектрів КРС nc-Si та пружні термодформації

Температурно-залежні дослідження спектрів КРС nc-Si були проведені при термічному нагріванні зразка в діапазоні температур  $300\text{--}750 \text{ К}$  та густині потужності збуджуючого випромінювання  $0,5 \text{ кВт/см}^2$  (рис. 1). В спектрах КРС nc-Si реєструється фононна смуга в області  $520 \text{ см}^{-1}$ , зумовлена процесом непружного розсіяння на LO-TO ( $T_{2g}$ ) фононах nc-Si.

На рис. 2 показано детальний вигляд спектра КРС nc-Si при кімнатній температурі. Із рис. 2 видно, що для LO-TO фононної смуги nc-Si при  $\omega = 518,6 \text{ см}^{-1}$  спостерігається низькочастотне зміщення та уширення ( $\Gamma = 5,4 \text{ см}^{-1}$ ) з чітко вираженою низькочастотною асиметрією в порівнянні з монокристалічним Si, що є характерною ознакою для фононного спектра КРС nc-Si. Зазначимо, що уширення LO-TO фононної смуги nc-Si пов'язано як з підсиленням ангармонізму в нанокристалітах, що приводить до зменшення часу життя оптичного фонона, так і з дисперсією нанокристалітів по розмірах.

Для nc-Si сферичної форми діаметром  $L$ , затуханням фононів у вигляді  $\exp(-q^2 L^2 / 16\pi^2)$  та нехтуючи дисперсією розмірів нанокристалітів, ін-

тенсивність фононної смуги в спектрі КРС у рамках моделі сильного фононного обмеження записується у вигляді [12, 13]:

$$I(\omega) = \int_0^{2\pi/a} \frac{\exp(-q^2 L^2 / 16\pi^2)}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2} d^3 q, \quad (1)$$

де  $q$  – хвильовий вектор,  $a = 0,543$  нм – стала ґратки кремнію [16],  $\omega(q)$  – дисперсія фононної гілки ТО-коливаль, яка може бути представлена у вигляді  $\omega^2(q) = A + B \cos(aq/4)$ , де  $A = 1,714 \cdot 10^5$  см<sup>-2</sup> та  $B = 10^5$  см<sup>-2</sup> [17],  $\Gamma_0 = 3,6$  см<sup>-1</sup> – природна півширина фононної смуги монокристалічного кремнію.

Моделювання експериментального спектра КРС пс-Si (рис. 2) згідно з співвідношенням (1) дозволило визначити середній розмір пс-Si, який дорівнює  $L = 9$  нм. Однак при цьому спостерігається низькочастотне зміщення LO-ТО фононної смуги пс-Si на  $1,3$  см<sup>-1</sup> в порівнянні з теоретично розрахованим. Додаткове низькочастотне зміщення фононної смуги пс-Si може бути зумовлене напруженнями розтягу, які виникають на інтерфейсах пс-Si/SiO<sub>x</sub>-матриця, та пс-Si/кварцова підкладка внаслідок різних коефіцієнтів термічного розширення компонент гетероструктури [18]. Для випадку біаксіальних пружних деформацій зсув фононної смуги кремнію записується у вигляді [19, 20]:

$$\Delta\omega(\sigma) = \frac{\sigma}{\omega_0} [(pS_{12} + q(S_{11} + S_{12}))], \quad (2)$$

де  $\omega_0$  – частота LO-ТО фононної смуги ненапруженого кремнію, пружні сталі  $S_{11} = 7,68 \times 10^{-12}$  Па<sup>-1</sup>,  $S_{12} = -2,14 \cdot 10^{-12}$  Па<sup>-1</sup>, фононні деформаційні потенціали  $p = -1,43 \omega_0^2$ ,  $q = -1,89 \omega_0^2$  [20]. Величина пружних деформацій розтягу, що приводить до низькочастотного зсуву фононної смуги пс-Si  $\Delta\omega = 1,1$  см<sup>-1</sup>, згідно з виразом (2) дорівнює  $0,285$  ГПа.

При підвищенні температури спостерігається поступовий низькочастотний зсув та уширення фононної смуги пс-Si (рис. 1). Така температурна поведінка фононного спектра є типовою для монокристалічного кремнію і, як правило, пов'язується із впливом ангармонічної взаємодії фононів та термічним розширенням кристала при зростанні температури. Температурна залежність частотно-го зміщення оптичної фононної смуги пс-Si центра

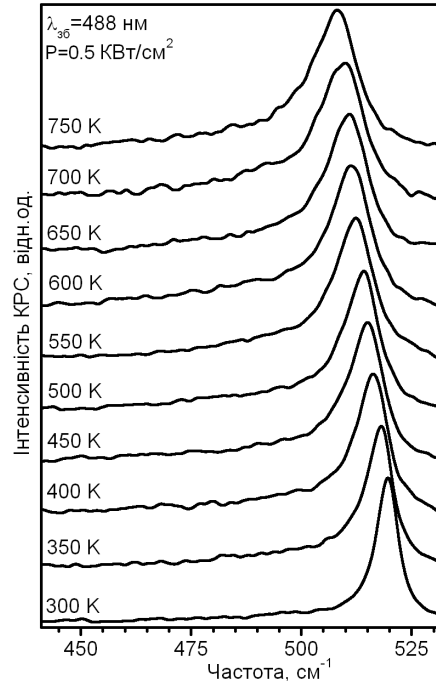


Рис. 1. Спектри КРС пс-Si, виміряні при різних температурах зразка:  $\lambda_{36} = 488$  нм,  $P = 0,5$  кВт/см<sup>2</sup>

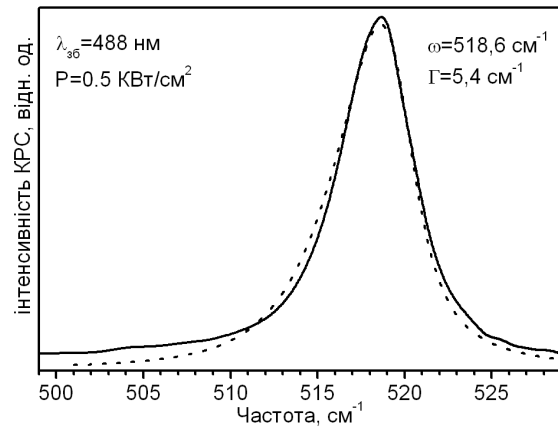
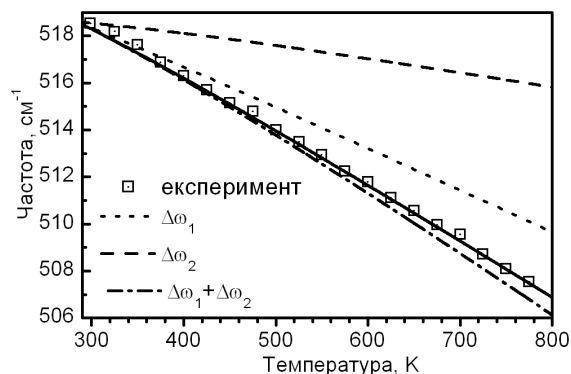


Рис. 2. Спектр КРС пс-Si, виміряний при кімнатній температурі та густині потужності збуджуючого випромінювання  $0,5$  кВт/см<sup>2</sup>,  $\lambda_{36} = 488$  нм,  $T = 300$  К

зони Бріллюена в загальному, описується співвідношенням [21, 22]:

$$\begin{aligned} \Delta\omega &= \left[ \frac{d\omega}{dT} \right]_V \Delta T + \left[ \frac{d\omega}{dV} \right]_T \left[ \frac{dV}{dT} \right]_P \Delta T = \\ &= \Delta\omega_1(T) + \Delta\omega_2(T). \end{aligned} \quad (3)$$



**Рис. 3.** Температурна залежність частотного положення LO-TO фононої смуги ps-Si. Пунктирною лінією показано внесок, зумовлений ангармонізмом фононних коливань  $\Delta\omega_1$ , штриховою лінією – внесок, зумовлений термічним розширенням  $\Delta\omega_2$ , штрих-пунктирна лінія – розрахунок з врахуванням обох механізмів  $\Delta\omega_1 + \Delta\omega_2$  та даних роботи [28]

Перший доданок у виразі (3) відповідає зміщенню фононої смуги, зумовленому впливом ангармонізму фононних коливань при зростанні температури. Ефект ангармонізму фононів для широкого температурного діапазону добре описується з врахуванням ангармонічних членів третього та четвертого порядків, тобто ефектом розпаду довгохвильових оптичних фононів на низькочастотні акустичні фонони для трифононних та чотирифононних процесів розсіяння [23]:

$$\Delta\omega_1(T) = A \left( 1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) + B \left( 1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right), \quad (4)$$

де  $x = h\omega_0/2kT$ ,  $y = h\omega_0/3kT$ ;  $A, B$  – сталі ангармонізму. Зазначимо, що ангармонізм фононних коливань особливо необхідно враховувати при температурах, більших температури Дебая (для кремнію  $T_D = 645$  К [24]), коли всі фононні коливання є збудженими і підвищення температури супроводжується зростанням амплітуди коливань.

Другий доданок  $\Delta\omega_2(T)$  у виразі (3) зумовлений ефектом термічного розширення, і враховуючи параметр Грюнайзена (для кремнію  $g = 0,98$  [25]) записується у вигляді [26]:

$$\Delta\omega_2(T) = \omega_0 \left( \exp \left( -3\gamma \int_0^T \alpha(T) dT \right) - 1 \right), \quad (5)$$

де  $\omega_0$  – частотне положення фононої смуги при  $T = 0$  К,  $\alpha(T)$  – температурна залежність коефіцієнта термічного розширення, яка для кремнію може бути описана емпіричною залежністю [27]:

$$\alpha(T) = (3,725(1 - \exp(-5,88 \cdot 10^{-3}(T - 124))) + 5,548 \cdot 10^{-4}T) \cdot 10^{-6} (\text{K}^{-1}). \quad (6)$$

На рис. 3 наведено температурну залежність зміни частоти фононої смуги ps-Si, а також дані теоретичного розрахунку з врахуванням ангармонізму фононних коливань та термічного розширення  $\Delta\omega_1 + \Delta\omega_2$  (штрих-пунктирна крива) при використанні коефіцієнтів ангармонізму монокристалічного кремнію ( $A = -3,45$  та  $B = -0,050$  [28]) та коефіцієнта термічного розширення у вигляді виразу (6). Додатково на рис. 3 показано окремо внески ангармонічної взаємодії  $\Delta\omega_1$  (пунктирна крива) та термічного розширення  $\Delta\omega_2$  (штрихова крива). Як видно, теоретично розрахована крива з врахуванням обох внесків  $\Delta\omega_1 + \Delta\omega_2$  добре узгоджується з експериментальними даними, отриманими при кімнатній температурі. При зростанні температури спостерігається поступове зміщення розрахованої  $\Delta\omega_1 + \Delta\omega_2$  кривої в низькочастотну область. Апроксимація експериментальних даних за виразом (3) дає значення коефіцієнтів ангармонізму  $A = -3,44 \text{ см}^{-1}$  та  $B = -0,0015 \text{ см}^{-1}$ . Коефіцієнт  $A$  є близьким до відповідного значення для монокристалічного кремнію, в той час як значення коефіцієнта  $D$  є значно меншим. Останнє може бути зумовленим тим, що при моделюванні експериментальних даних ми не враховували температурної залежності визначених вище величини деформацій розтягу в ps-Si. Відмінність температурних залежностей коефіцієнтів термічного розширення півки ps-Si, матриці та підкладки кварцу може приводити до термоіндукованих змін величини деформацій в досліджуваній гетеросистемі. Оскільки пружні деформації в досліджуваній системі ps-Si в оксидній матриці можуть істотно залежати від невідповідності коефіцієнтів термічного розширення ps-Si, матриці  $\text{SiO}_x$ , та підкладки кварцу, то розрахунок внеску температурно-залежних пружних деформацій є достатньо складною задачею. Проте в нашому випадку пружні термодформації можна оцінити із різниці температурної залежності експериментальних частот фононої смуги (суцільна лінія на рис. 3) та теоретично модельо-

ваної з врахуванням внесків ангармонізму та термічного розширення (штрих-пунктирна лінія на рис. 3). На рис. 4 наведено розраховану температурну залежність зміщення частоти фононної смуги  $\text{pc-Si}$ , зумовлену пружними термодформаціями  $\Delta\omega_{\text{strain}}$  в досліджуваній гетеросистемі, а також оцінені значення цих деформацій згідно з виразом (2). Як видно з рис. 4, при зростанні температури спостерігається поступова релаксація деформацій розтягу в  $\text{pc-Si}$ , що є логічним, оскільки ці деформації виникають в результаті невідповідності коефіцієнтів термічного розширення при охолодженні структури після її термічного відшалу при  $T = 1400 \text{ K}$ .

### 3.2. Ефект лазерного розігріву

Для дослідження ефекту лазерного розігріву  $\text{pc-Si}$  були проведені вимірювання спектрів КРС  $\text{pc-Si}$  при варіюванні густини потужності збуджувального випромінювання в діапазоні  $0,5\text{--}100 \text{ кВт/см}^2$  (рис. 6). При збільшенні густини потужності лазерного збудження спостерігається поступовий низькочастотний зсув та уширення фононної смуги  $\text{pc-Si}$ , що може бути зумовленим зростанням локальної температури внаслідок ефекту лазерного розігріву нанокристалітів.

Температура досліджуваних нанокристалітів оцінювалася із співвідношення інтегральних інтенсивностей стоксової та антистоксової компонент спектра КРС  $\text{pc-Si}$  згідно з виразом [29]:

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = C \left( \frac{\omega_l + \omega_S(T)}{\omega_l - \omega_S(T)} \right)^4 \exp\left(\frac{\hbar\omega_S(T)}{kT}\right), \quad (7)$$

де  $\omega_l$ ,  $\omega_S$  та  $\omega_{AS}$  – частота збуджувального лазерного випромінювання, стоксової та антистоксової компонент фононного спектра КРС  $\text{pc-Si}$  відповідно. Коефіцієнт  $C$  залежить від умов експерименту і визначається ефективністю розсіяння світла та експериментальними умовами реєстрації спектрів КРС в стоксовій та антистоксовій областях (коефіцієнтів поглинання світла, перерізів розсіяння, умов резонансу, спектральної чутливості, та ін.). Цей коефіцієнт було визначено за співвідношенням інтенсивності стоксової та антистоксової компонент спектра КРС  $\text{pc-Si}$  для даних експериментальних умов при термічному нагріванні досліджуваного зраз-

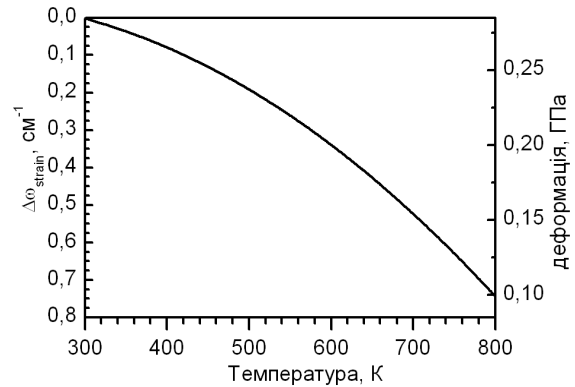


Рис. 4. Температурна залежність частотного зміщення LO-TO фононної смуги  $\text{pc-Si}$  внаслідок пружних термодформацій  $\Delta\omega_{\text{strain}}$ , а також оцінка величини деформацій

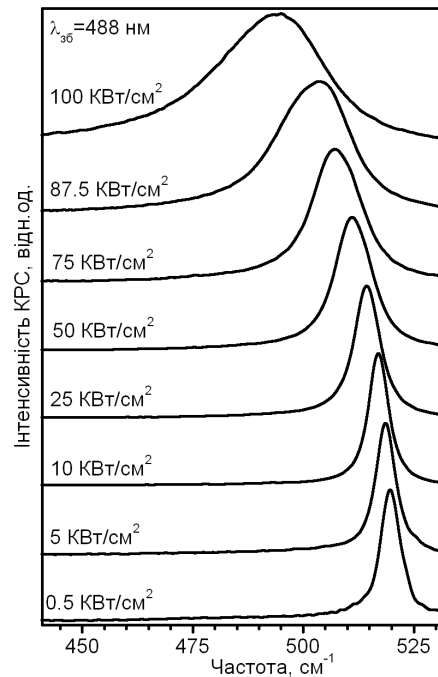


Рис. 5. Спектри КРС  $\text{pc-Si}$ , виміряні при різних густинах потужності лазерного збудження,  $\lambda_{36} = 488 \text{ нм}$

ка. Для чисельного визначення коефіцієнта  $C$  зручно представити вираз (7) у вигляді логарифмічної залежності відношення  $I_S/I_{AS}$  від оберненої температури:

$$\ln \frac{I_S}{I_{AS}} = \ln(C) + 4 \ln \left( \frac{\omega_l + \omega_S(T)}{\omega_l - \omega_S(T)} \right) + \frac{1}{T} \frac{\hbar\omega_S(T)}{k}. \quad (8)$$

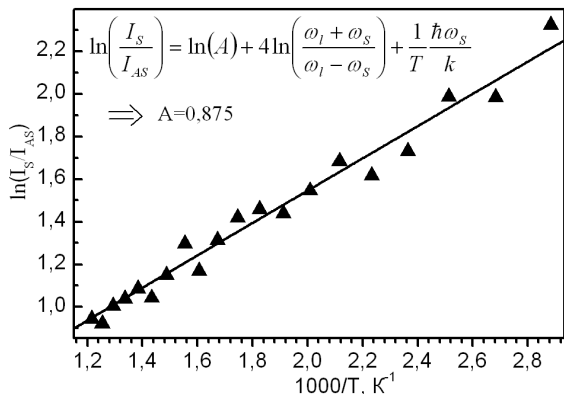


Рис. 6. Залежність відношення інтенсивностей стоксової та антистоксової компонент спектра КРС пс-Si від температури

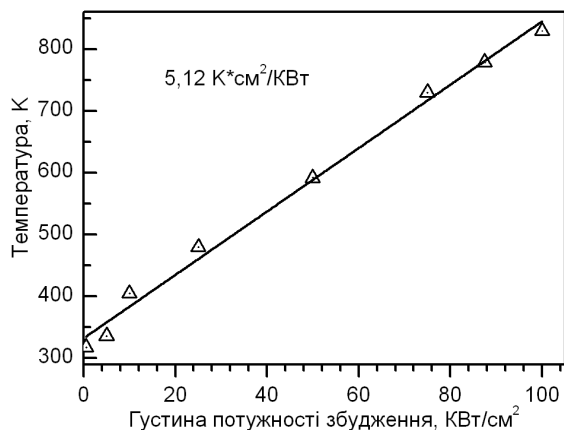


Рис. 7. Залежність температури пс-Si від густини потужності збуджуючого лазерного збудження

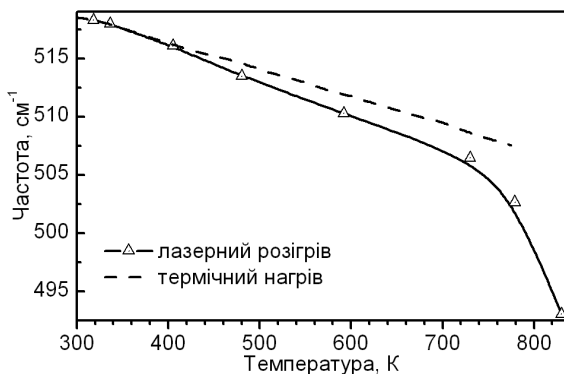


Рис. 8. Температурні залежності частотного положення LO-TO фононної смуги пс-Si, отримані при безпосередньому нагріванні досліджуваної структури (штрихова крива), та при лазерному нагріванні в процесі вимірювання (суцільна крива)

З апроксимації експериментальних даних (рис. 6), отриманих при термічному нагріванні зразка (рис. 1), використовуючи вираз (8) було визначено значення коефіцієнта  $C = 0,875$ .

На рис. 7 наведено залежність локальної температури пс-Si від густини потужності збуджуючого лазерного випромінювання. Значення температури визначено згідно з виразом (7) для співвідношення інтенсивностей стоксової та антистоксової компонент спектра КРС пс-Si з використанням визначеного вище коефіцієнта  $C$ . Як видно з рис. 7, підвищення густини потужності збудження до  $100 \text{ кВт/см}^2$  приводить до лінійного зростання локальної температури досліджуваних пс-Si зі швидкістю  $5,12 \text{ К}\cdot\text{см}^2/\text{кВт}$  від кімнатної температури до  $850 \text{ К}$ . Отримане достатньо високе значення локальної температури пс-Si при досить низькій потужності лазерного збудження може бути зумовлене низькою теплопровідністю компонент гетеросистеми з пс-Si в оксидній матриці, а зокрема низькою теплопровідністю матриці  $\text{SiO}_x$  (при кімнатній температурі теплопровідність  $\text{SiO}_2$  становить  $1,4 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}/\text{К}$  на відміну від  $156 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}/\text{К}$  для об'ємного Si [30]) та зниженням теплопровідності системи, зумовленим розсіянням фононів на границях нанокристалітів, інтерфейсах та структурних дефектах [14, 15]. Необхідно також відзначити, що при густині потужності збудження  $P \leq 5 \text{ кВт/см}^2$  вплив ефекту лазерного розігріву пс-Si є несуттєвим.

На рис. 8 наведено температурну залежність частоти LO-TO фононної смуги пс-Si при їх лазерному розігріві, а також для порівняння наведено результати, отримані при безпосередньому нагріванні зразка. Як видно, при зростанні температури, зумовленої лазерним розігрівом, частота фононної смуги пс-Si поступово зміщується в низькочастотну область по відношенню до частоти, отриманої при безпосередньому нагріванні зразка, а при температурах  $T > 750 \text{ К}$  спостерігається її різкий зсув у низькочастотну область.

Однією з причин спостережуваної в області температур  $T < 750 \text{ К}$  відмінності в залежності зміни частоти від температури може бути різний характер пружних термодформацій. Зокрема, при локальному лазерному розігріві плівки пс-Si не відбувається релаксація макроскопічних деформацій, зумовлених різницею коефіцієнтів термічного розширення підкладки кварцу та пс-Si.

Значне низькочастотне зміщення фононної смуги до  $494 \text{ см}^{-1}$  при невисокій температурі ( $T = 830 \text{ K}$ ) є незвичним (для порівняння, таке низькочастотне зміщення для монокристалічного кремнію спостерігається при температурах  $\approx 1200 \text{ K}$  [23]). Такий ефект можна пояснити лише наявністю додаткових фізичних механізмів модифікації фононних спектрів пс-Si, актуальних при високій густині потужності збуджувачого випромінювання. Одним із таких механізмів може бути підсилення ангармонічної взаємодії фононів внаслідок високого збудження фононної підсистеми пс-Si. В цьому випадку ангармонічна взаємодія фононів може приводити до додаткових порушень правил добору по хвильовому вектору та участі у процесах розсіяння світла фононів з ненульовими хвильовими векторами, що приводить до додаткового низькочастотного зсуву фононної смуги пс-Si. Іншим додатковим каналом затухання оптичних фононів може бути ангармонізм низькочастотних акустичних фононів [11] та поверхневих фононних мод [15]. Крім того, при високих потужностях збуджувачого випромінювання зростає ймовірність прояву резонансу Фано між оптичними фононами та континуумом станів фотоіндукованих носіїв заряду [31, 32]. Більш детальний аналіз такої незвичної температурної поведінки фононної смуги пс-Si потребує подальших досліджень.

#### 4. Висновки

У роботі досліджено температурну залежність спектрів КРС кремнієвих нанокристалітів. Показано, що низькочастотний зсув фононної смуги пс-Si з температурою зумовлено комбінованим впливом ефектів просторового обмеження фононів, ангармонічної взаємодії фононів і пружних термодформацій. Встановлено характер температурної залежності пружних термодформацій. Спостережуваний низькочастотний зсув та уширення фононної смуги пс-Si при підвищенні густини потужності лазерного збудження пов'язано з ефектом лазерного розігріву. Отримано лінійну залежність температури пс-Si від густини потужності лазерного збудження з коефіцієнтом  $5,12 \text{ K}\cdot\text{см}^2/\text{кВт}$ . Відмінність температурних залежностей частоти фононної смуги пс-Si при термічному нагріванні зразка та локальному лазерному розігріві в діапазоні темпера-

тур  $T < 750 \text{ K}$  пояснено різним характером пружних термодформацій. Значний низькочастотний зсув фононної смуги пс-Si при температурах  $T < 750 \text{ K}$  може бути зумовлений впливом інших фізичних механізмів розсіяння, що виникають при високих густинах потужності лазерного збудження (підсилення ангармонізму фононів і порушення правил добору в процесі КРС, ангармонізм низькочастотних акустичних фононів, резонанс Фано).

*Автор висловлює щире подяку доктору фізикоматематичних наук В.В. Стрельчуку за плідне обговорення результатів даної роботи. Робота виконана за фінансової підтримки Державної цільової науково-технічної програми "Нанотехнології та наноматеріали" на 2010–2014 роки", проект № 3.5.2.6 "Розроблення та розвиток методів субмікронного топографування та паспортизації хімічного складу, структурної досконалості, електрофізичних параметрів та розподілу механічних напружень у наноструктурах електроніки і оптоелектроніки".*

1. R. Collins, P.M. Fauchet, and M.A. Tischler, *Phys. Today* **50**, No. 1, 24 (1997).
2. K.D. Hirschman, L. Tsybeskov, S.P. Duttagupta, and P.M. Fauchet, *Nature* **384**, 338 (1996).
3. Z. Huang, J.E. Carey, M. Liu, X. Guo, E. Mazur, and J.C. Campbell, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 033506 (2006).
4. S. Park, E. Cho, D. Song, G. Conibeer, and M.A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 684 (2009).
5. M.N. Islam and S. Kumar, *J. Appl. Phys.* **93**, 1753 (2003).
6. X.X. Wang, J.G. Zhang, L. Ding, B.W. Cheng, W.K. Ge, J.Z. Yu, and Q.M. Wang, *Phys. Rev. B* **72**, 195313 (2005).
7. M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 197 (1999).
8. A.S. Nikolenko, M.V. Sopinsky, V.V. Strelchuk, L.I. Veligura, and V.V. Gomonovych, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **14**, 120 (2012).
9. S. Hernandez, A. Martinez, P. Pellegrino, Y. Lebour, B. Garrido, E. Jordana, and J.M. Fedeli, *J. Appl. Phys.* **104**, 044304 (2008).
10. T. Arguirov, T. Mchedlidze, M. Kittler, R. Rolver, B. Berghoff, M. Forst, and B. Spangenberg, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 053111 (2006).
11. G. Viera, S. Huet, and L. Boufendi, *J. Appl. Phys.* **90**, 4175 (2001).
12. H. Richter, Z.P. Wang, and L. Ley, *Solid State Commun.* **39**, 625 (1981).

13. I.H. Campbell and P.M. Fauchet, *Solid State Commun.* **58**, 739 (1984).
14. V. Poborchii, T. Tada, and T. Kanayama, *J. Appl. Phys.* **97**, 104323 (2005).
15. G. Faraci, S. Gibilisco, and A.R. Pennisi, *Phys. Lett. A* **373**, 3779 (2009).
16. M.E. Straumanis and E.Z. Aka, *J. Appl. Phys.* **23**, 330 (1952).
17. M. Salis, P.C. Ricci, and A. Anedda, *J. Raman Spectrosc.* **40**, 64 (2009).
18. G. Lucovsky and J.C. Phillips, *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**, 2087 (2004).
19. I. De Wolf, *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 139 (1996).
20. E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F.H. Pollak, and M. Cardona, *Solid State Commun.* **8**, 133 (1970).
21. C. Postmus, J.R. Ferraro, and S.S. Mitra, *Phys. Rev.* **174**, 983 (1968).
22. E.S. Zouboulis and M. Grimsditch, *Phys. Rev. B* **43**, 12490 (1991).
23. M. Balkanski, R.F. Wallis, and E. Haro, *Phys. Rev. B* **28**, 1928 (1983).
24. R. Hull, *Properties of Crystalline Silicon* (INSPEC, Institute of Electrical Engineers, London, 1999).
25. B.A. Weinstein and G.J. Piermarini, *Phys. Rev. B* **12**, 1172 (1975).
26. W.J. Borer, S.S. Mitra, and K.V. Namjoshi, *Sol. State Commun.* **9**, 1377 (1971).
27. Y. Okada and Y. Tokumara, *J. Appl. Phys.* **56**, 314 (1984).
28. H. Tang and I.P. Herman, *Phys. Rev. B* **43**, 2299 (1991).
29. T.R. Hart, R.L. Aggarwal, and B. Lax, *Phys. Rev. B* **1**, 638 (1970).
30. S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1981).
31. A.K. Shukla, R. Kumar, and V. Kumar, *J. Appl. Phys.* **107**, 014306 (2010).
32. R. Gupta, Q. Xiong, C.K. Adu, U.J. Kim, and P.C. Eklund, *Nano Lett.* **3**, 627 (2003).

Одержано 26.04.13

A.C. Николенко

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ  
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА  
КРЕМНИЕВЫХ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ  
В ОКСИДНОЙ МАТРИЦЕ

Резюме

Исследована температурная зависимость спектров комбинационного рассеяния света (КРС) кремниевых нанокристаллитов (nc-Si) в матрице SiO<sub>x</sub>. Изменение фононного спектра с температурой проанализировано с учётом комбинированного влияния эффектов пространственного ограничения фононов, ангармонического взаимодействия, термического уширения и термоупругих деформаций. Показана постепенная релаксация термоупругих деформаций растяжения nc-Si с ростом температуры. Исследовано влияние эффекта лазерного разогрева на спектр КРС nc-Si и установлена линейная зависимость локальной температуры nc-Si от плотности мощности возбуждающего лазерного излучения. Проанализированы отличия температурных зависимостей спектров КРС nc-Si при термическом нагреве образца и локальном лазерном разогреве.

A.S. Nikolenko

TEMPERATURE DEPENDENCE OF RAMAN SPECTRA  
OF SILICON NANOCRYSTALS IN OXIDE MATRIX

Summary

The temperature dependence of the Raman spectra of silicon nanocrystals (nc-Si) in a SiO<sub>x</sub> matrix has been studied. The temperature evolution of the phonon spectra is considered as a result of the combined influence of the phonon-confinement effect, anharmonic phonon coupling, thermal expansion, and thermoelastic strains. The gradual relaxation of thermoelastic tensile strains in nc-Si with increase in the temperature is demonstrated. The effect of the laser heating on the Raman spectrum is studied, and the linear dependence of a local temperature in nc-Si on the power density of the exciting laser radiation is determined. The differences between the temperature dependences of the Raman spectra obtained at the thermal and local laser heatings of the nc-Si specimens are analyzed.