

## ВЛИЯНИЕ ПЛОСКОГО НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ НА СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КРЕМНИЯ

И. И. Новак, В. В. Баптизманский и Л. В. Жога

Произведен расчет смещения и расщепления полос КР в спектре кремния при плоском растяжении. На основе линейной зависимости смещения полос дублета и синглета вычислены деформационные константы  $r$ ,  $(p+2q)$  и постоянная Грюнайзена  $\gamma$ .

Как известно, в спектрах кристаллов структуры алмаза под действием напряжения наблюдается расщепление вырожденных колебаний. Снятие вырождения вследствие понижения симметрии изучено в спектрах КР некоторых кубических кристаллов [1-3]. Исследование расщепления и сдвига частот вырожденных длинноволновых оптических колебаний до сих пор производилось в условиях одноосного или гидростатического сжатия кристаллов. В настоящей работе изучалось изменение спектра КР в условиях плоского растягивающего напряженного состояния. При этом достигаются большие растягивающие напряжения (500—600 кГ/мм<sup>2</sup>), что открывает новые возможности для изучения вырожденных оптических колебаний.

### Расчет частот и интенсивностей нагруженного кристалла

Объектами исследований служили круглые пластины кремния диаметром 35—40 мм, толщиной около 1 мм и с удельным сопротивлением 100 Ом·см. Диски были вырезаны таким образом, что нормаль к плоскости была параллельна кристаллографическому направлению [111]. За ось  $z$  выбрали орт [111], а оси  $x$  и  $y$  лежали в плоскости образца. Тензор напряжений для плоского напряженного состояния имеет вид

$$\sigma_{ij} = \sigma \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \quad (1)$$

После преобразования тензора (1) к кубическим осям [100], [001], [010] и использования закона Гука нашли тензор деформаций

$$\varepsilon_{ij} = \frac{2}{3} \sigma \begin{vmatrix} (S_{11} + 2S_{12}); & -S_{44/4}; & -S_{44/4} \\ -S_{44/4}; & (S_{11} + 2S_{12}); & -S_{44/4} \\ -S_{44/4}; & -S_{44/4}; & (S_{11} + 2S_{12}) \end{vmatrix}. \quad (2)$$

В соответствии с теоретической работой Марадудина и др. [4] вековое уравнение для вычисления частот нагруженного кристалла имеет вид

$$\begin{vmatrix} 2\sigma(S_{11} + 2S_{12})(p + 2q) - 3\lambda & -S_{44}\sigma r & -S_{44}\sigma r \\ -S_{44}\sigma r & 2\sigma(S_{11} + 2S_{12})(p + 2q) - 3\lambda & -S_{44}\sigma r \\ -S_{44}\sigma r & -S_{44}\sigma r & 2\sigma(S_{11} + 2S_{12}) \times \\ & & \times (p + 2q) - 3\lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (3)$$



В этом уравнении искомая величина  $\lambda = \Omega^2 - \omega_0^2$ , где  $\Omega$  и  $\omega_0$  — частоты нагруженного и исходного образца соответственно. Ввиду малости изменения частоты под действием нагрузки получим:  $\Omega \approx \omega_0 + \lambda/2\omega_0$ . Деформационные константы  $p, q, r$  в уравнении (3) определяются

$$\bar{m}p = \frac{\partial K_{ii}}{\partial \varepsilon_{ii}}, \quad \bar{m}q = \frac{\partial K_{ij}}{\partial \varepsilon_{jj}}, \quad \bar{m}r = \frac{\partial K_{ij}}{\partial \varepsilon_{ij}},$$

где  $K_{ij}$  — упругие константы вырожденного колебания и  $\varepsilon_{ij}$  — компоненты тензора деформаций в кубических осях  $i, j, k$  [100], [010], [001]. Величины  $S_{ij}$  — компоненты тензора податливостей,  $m$  — приведенная масса атома Si. Решая кубическое уравнение, найдем частоты деформированного кристалла

$$\Omega_d = \omega_0 + \frac{2(S_{11} + 2S_{12})(p + 2q)\sigma + S_{44}\sigma r}{6\omega_0}, \quad (4)$$

$$\Omega_s = \omega_0 + \frac{2(S_{11} + 2S_{12})(p + 2q)\sigma - 2S_{44}\sigma r}{6\omega_0}, \quad (5)$$

где  $\Omega_d$  — дважды вырожденное колебание — дублет и  $\Omega_s$  — невырожденная частота — синглет. Этот же вывод о расщеплении колебаний следует из теоретико-группового анализа симметрии деформированного кристалла. Исходный кристалл имеет симметрию  $O_h$ , а деформированный  $D_{3d}$ . Трижды вырожденное колебание  $F_{2g}$  расщепляется на колебание  $A_{1g}$ , соответствующее синглету  $\Omega_s$ , и колебание  $E_g$ , относящееся к частоте  $\Omega_d$ .

Определим теперь изменение частоты вследствие увеличения объема образца под действием плоского напряженного состояния. Из тензора деформаций (2) относительно изменения объема определяется напряжением и компонентами:  $S_{ij} : \Delta V/V = 2\sigma(S_{11} + 2S_{12})$ . При этом уменьшение частоты равно:  $\Delta\Omega_h = -2\gamma\omega_0(S_{11} + 2S_{12})\sigma$ , где  $\gamma$  — постоянная Грюнайзена. Согласно работе [5], величина  $\gamma = -(p + 2q)/6\omega_0^2$ . Окончательно изменение частоты под действием гидростатической компоненты плоского растяжения равно

$$\Delta\Omega_h = \frac{2\sigma(S_{11} + 2S_{12})(p + 2q)}{6\omega_0}.$$

Из (4) и (5) найдем величину расщепления частот дублета и синглета

$$\Delta\Omega = \Omega_d - \Omega_s = \frac{S_{44}\sigma r}{2\omega_0}. \quad (6)$$

Теперь соотношения (4) и (5) будут иметь вид

$$\Omega_d = \omega_0 + \Delta\Omega_h + \frac{1}{3}\Delta\Omega, \quad (7)$$

$$\Omega_s = \omega_0 + \Delta\Omega_h - \frac{2}{3}\Delta\Omega. \quad (8)$$

Из равенств (7) и (8) следует, что изменение частот дублета и синглета связано с гидростатической и сдвиговой деформациями, определяемыми величинами  $2(S_{11} + 2S_{12})\sigma$  и  $S_{44}\sigma$  соответственно.

Таким образом, расчеты показывают, что под действием плоского напряженного состояния частота вырожденного колебания расщепляется на синглет и дублет. Величины этих частот с увеличением напряжения изменяются по линейному закону. Снижение частоты связано с изменением упругой постоянной  $K$  под действием гидростатической и сдвиговой деформаций.

Поскольку величины  $p, q$  и  $r$  обычно неизвестны, то отнесение частот  $\Omega_d$  и  $\Omega_s$  в спектре рассеяния невозможно произвести на основе уравнений (7) и (8). Поэтому прибегнули к анализу интенсивностей полос КР при различных поляризациях падающего и рассеянного света. В выбранной ра-



нее лабораторной системе координат  $x, y$  и  $z$  компоненты тензора поляризуемости для  $F_{2g}(x), F_{2g}(y), F_{2g}(z)$ , соответственно имеют вид

$$d \begin{vmatrix} -\sqrt{2} \cos 3\alpha & \sqrt{2} \sin 3\alpha & -1 \\ \sqrt{2} \sin 3\alpha & \sqrt{2} \cos 3\alpha & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad d \begin{vmatrix} \sqrt{2} \sin 3\alpha & \sqrt{2} \cos 3\alpha & 0 \\ \sqrt{2} \cos 3\alpha & -\sqrt{2} \sin 3\alpha & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{vmatrix}, \quad d \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix},$$

где  $\alpha$  — угол поворота осей  $x$  и  $y$  относительно осей  $x' \parallel [11\bar{2}]$  и  $y' \parallel [1\bar{1}0]$  перпендикулярных орту  $[111]$ , и  $d$  — постоянная. Возбуждающий свет распространяется по оси  $z$ , а рассеянный вдоль направления  $-z$  (геометрия рассеяния назад). Пластина расположена в плоскости осей  $x$  и  $y$ . При расчете интенсивностей необходимо учесть, что при радиальном растяжении фононы с частотой дублета поляризованы в направлениях компонент напряжений  $\sigma_x$  и  $\sigma_y$ , т. е. параллельно осям  $x$  и  $y$ . Третий фонон-синглет имеет поляризацию вдоль оси  $z$ .

Согласно теории рассеяния света в кристаллах в геометрии  $z(xx)$  — интенсивность рассеяния фонона с поляризацией  $oz$  равна

$$I_z(xx) = |e_x^z e_z^z P_{zx} [F_{2g}(z)] e_z^z|^2 = Cd^2. \quad (1)$$

В геометрии  $z(xy)$  —  $z$  эта же величина равна

$$I_z(xy) = |e_x^z e_z^z P_{xy} [F_{2g}(z)] e_z^z|^2 = 0. \quad (1)$$

Соответственно для фононов с поляризацией  $ox$  и  $oy$  и геометрией рассеяния  $z(xx)$  —  $z$  получим

$$I_x(xx) = 2Cd^2 \cos^2 3\alpha, \quad I_y(xx) = 2Cd^2 \sin^2 3\alpha. \quad (1)$$

В условиях рассеяния  $z(xy)$  —  $z$  для этих же колебаний получим интенсивности

$$I_x(xy) = 2Cd^2 \sin^2 3\alpha, \quad I_y(xy) = 2Cd^2 \cos^2 3\alpha. \quad (1)$$

В формулах (10) и (11)  $e_i, e_s, e_l$  соответственно единичные векторы поляризаций падающего, рассеянного света и фонона в координатных осях  $x, y, z$ ,  $P_{ij}$  — компоненты тензора рассеяния  $F_{2g}(j)$ ,  $C$  — постоянная. Поскольку фононы с поляризацией  $ox$  и  $oy$  из-за симметрии нагружены неразличимы и образуют дублет [формула (7)], то их интенсивности складываются:  $J_x(xx) + J_y(xx) = 2Cd^2$ ;  $J_x(xy) + J_y(xy) = 2Cd^2$ . Таким образом в геометрии рассеяния  $z(xx)$  —  $z$  проявляются синглет и дублет. Отношение их интенсивностей равно 1 : 2. Для геометрии рассеяния  $z(xy)$  —  $z$  синглет отсутствует и проявляется только дублет с той же интенсивностью, что и в поляризации  $z(xx)$  —  $z$ .

Если рассеянный свет неполяризован, то интенсивность дублета в 4 раза больше интенсивности синглета. Таким образом, соотношение интенсивностей линий позволяет идентифицировать частоты дублета и синглета в спектре КР деформированного кристалла.

### Экспериментальная часть

Нагружение образцов по схеме центрального изгиба производилось в специальном устройстве, изображенном на рис. 1. Образец 1, установленный на кольцевой опоре 2, диаметром 18 мм под действием пружины нагружался кольцевым пуансоном 4 диаметром 6 мм. В наших условиях стрела прогиба нагруженного образца превышала его толщину. Для этого случая в центре наружной поверхности напряжение вычислялось из формул работы [6], которые ввиду их громоздкости не приводятся. Расчетное напряжение равно сумме упругой и мембранной составляющих. Входившие в эти формулы величины коэффициентов Пуассона и модуля Юнга равны:  $\nu = 0.27$  [7] и  $E = 17\,400$  кГ/мм<sup>2</sup>. Анализ преобразования компонент тензора податливостей от кубических осей к лабораторным показал, что



Юнга в плоскости образца не зависит от направления и вычисляется из формулы  $E=2/(S_{11}+S_{12}+S_{44}/2)$ . Величины компонент тензора упругих постоянных были взяты из данных работы [7]. Погрешность в вычислении величин напряжений составляла  $\pm 15\%$ .

Для упрочнения образцов кремния травили в смеси азотной и плавиковой кислот. После такой обработки прочность достигала величины  $600 \text{ кг/мм}^2$ . При разрушении таких образцов они превращались в мельчайшие частицы, что характерно для высокопрочного состояния.

Спектры КР по схеме отражения (угол падения около  $60^\circ$ ) исследовали с помощью спектрофотометра ДФС-12. Для повышения точности определения сдвига частот сканирующий привод прибора был кинематически связан с лентопротяжным валом самописца. Погрешность в измерении смещения частот в спектре КР составляла  $\pm 0.2 \text{ см}^{-1}$ . Источником возбуждения КР служила линия  $488 \text{ нм}$  (мощность  $150 \text{ мВт}$ ) аргонового лазера ЛГ-486 М1. Для устранения поляризации света в спектрометре использовали четвертьволновую пластинку из слюды на длину волны около  $500 \text{ нм}$ . Сигнал от охлажденного фотумножителя ФЭУ-79 с уровнем темновых шумов 2—3 импульса в секунду регистрировал прибором счета фотонов.

### Результаты экспериментов и обсуждение

На рис. 2 представлены спектры рассеяния кремния в поляризованном свете в нагруженном и ненапряженном состояниях. Видно, что в спектре КР исходного образца наблюдается линия с частотой  $520.5 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к трижды вырожденному колебанию  $F_2^g$  симметрии. Под действием напряжения  $200 \text{ кг/мм}^2$  при геометрии рассеяния  $(xz)$  — частота  $\omega$  уменьшается и расщепляется на две компоненты  $514$  и  $517 \text{ см}^{-1}$ . Отношение их интенсивностей приблизительно равно 2 в соответствии с расчетом. Частота  $517 \text{ см}^{-1}$  в геометрии  $(xy)$  — не проявляется. На основании расчетной части настоящей работы следует, что частоты  $517$  и  $514 \text{ см}^{-1}$  относятся к синглету и дублету соответственно.

Рис. 3 иллюстрирует изменение частоты дублета и синглета под действием приложенного к образцу напряжения. Там же показано воздействие гидростатической компоненты напряжения на сдвиг частоты  $\Delta\Omega_h$ . Величину гидростатической части смещения частоты рассчитывали из формулы  $\Delta\Omega_h = \Omega_d - \omega_0 - \frac{1}{3} \Delta\Omega$ . Видно, что сдвиг частот  $\Omega_d$ ,  $\Omega_s$ ,  $\Delta\Omega_h$  увеличивается линейно с напряжением. Это явление обратимо и после снятия нагрузки спектр полностью восстанавливается. Линейная связь сдвига частот от напряжения согласуется с нашими расчетами, согласно уравнениям (4) и (5). Теперь определим деформационные константы  $r$ ,  $(p+2q)$  и  $\gamma$ . Из формулы (6) вычислили, что  $r = 0.56 \cdot 10^{28} \text{ нс}^{-2}$ . По величинам наклонов прямых рис. 3 нашли константы  $(p+2q) = -4.2 \cdot 10^{28} \text{ нс}^{-2}$  и  $\gamma = 0.72$ . Согласно данным теоретической работы [4], названные коэффициенты соответственно равны  $r = -1.5$  и  $(p+2q) = -2.4$  в единицах  $10^{28} \text{ нс}^{-2}$ . Отличие экспериментальных величин от теоретических деформационных констант следует отнести за счет некорректной модели, в которой учитывалось

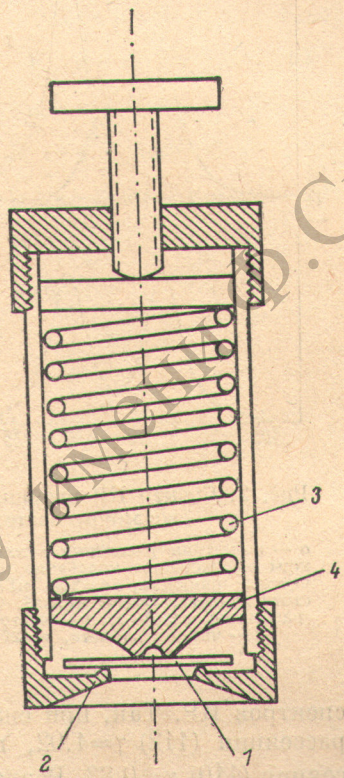


Рис. 1. Устройство для нагружения образцов.

1 — пластинка кремния, 2 — кольцевая опора, 3 — пружина, 4 — пуансон.



только взаимодействие между ближайшими соседями и которое описывалось потенциалом Морзе. В работе [2] функция внутренней энергии включала в себя взаимодействие двух, трех и четырех ближайших соседей. Это потребовало введения дополнительных констант. Однако удовлетворительного согласия теоретических величин  $\gamma$ ,  $r$  и  $(p+2q)$  с экспериментальными достигнуть не удалось.

Необходимо отметить, что постоянная Грюнайзена, измеренная в наших опытах ( $\gamma=0.72$ ), по влиянию радиальной нагрузки на спектры кремния отличается от той же величины, полученной в опытах по гидростатическому сжатию ( $\gamma=1.02$  [5]).

Кроме того, было замечено, что в разных опытах по одноосному сжатию отличаются не только величины  $\gamma$ , но также и кристаллографические поверхности, от которых производилось исследование

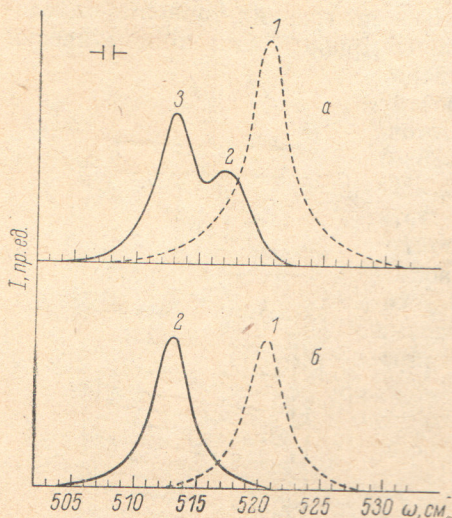


Рис. 2. Спектр КР кремния в поляризованном свете.

*a* — геометрия рассеяния  $z(xz)-z$ ; 1 — трижды вырожденное колебание при  $\sigma=0$ , 2 — частота синглета,  $\sigma=200$  кг/мм<sup>2</sup>, 3 — частота дублета,  $\sigma=200$  кг/мм<sup>2</sup>; *b* — геометрия рассеяния  $z(xy)-z$ ; 1 — частота при  $\sigma=0$ , 2 — частота дублета,  $\sigma=200$  кг/мм<sup>2</sup>.

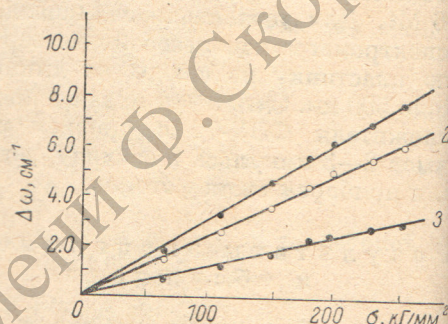


Рис. 3. Смещение частот под действием плоского напряженного состояния.

1 — дублет— $\omega_d$ , 2 — синглет— $\omega_s$ , 3 — гидростатическая компонента смещения частоты  $\Delta\omega_h$ .

спектров КР. Так, при сжатии по направлению [111] для поверхности рассеяния  $(11\bar{2})$   $\gamma=1.02$ , при сжатии вдоль [001] и поверхности рассеяния  $(1\bar{1}0)$   $\gamma=0.83$ . Различие коэффициентов Грюнайзена в случае одноосного сжатия и гидростатического объяснялось релаксацией напряжений в приповерхностных слоях [2]. Можно предположить, что релаксация напряжений связана с особенностями строения приповерхностных слоев для различных кристаллографических плоскостей, а также с различием диагональных компонент тензоров деформаций для некоторых осей сжатия. С целью проверки роли строения поверхности нами было изучено рассеяние от поверхностей  $(11\bar{2})$  и  $(1\bar{1}0)$  при сжатии вдоль направления [111]. Было установлено, что коэффициенты Грюнайзена, измеренные с помощью КР от названных граней одного и того же кристалла, соответственно равны 1.02 и 0.90. Различие в константах  $\gamma$  указывает на особенности структуры кристаллографических плоскостей  $(11\bar{2})$  и  $(1\bar{1}0)$ .

### Заключение

1. Произведены расчеты расщепления и смещения вырожденного колебания  $F_{2g}$  симметрии кремния в условиях плоского напряженного состояния. Показано, что вследствие понижения симметрии до  $D_{3d}$  частота оптического колебания с нулевым волновым вектором распадается на дублет и синглет.



2. Исследовано влияние радиального напряжения на спектры комбинационного рассеяния кремния. Полученные экспериментальные данные о расщеплении и смещении частот дублета и синглета под действием напряжения находятся в удовлетворительном согласии с расчетом.

3. На основе линейной зависимости смещения дублета и синглета от напряжения вычислены деформационные константы  $r$ ,  $(p+2q)$  и постоянная Грингайзена  $\gamma$ .

#### Литература

1. E. Anastasicis, A. Pinczuk, E. Burstein, F. H. Pollak, M. Cardona. Sol. State Commun., 8, 133, 1970.
2. E. Ceideira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak, M. Cardona. Phys. Rev., 5B, 580, 1972.
3. А. А. Каплянский, Б. З. Малкин, В. К. Негодуйко. ФТТ, 15, 817, 1973.
4. S. Ganesan, A. A. Maradudin, J. Oitmaa. Ann. Phys., 56, 556, 1970.
5. J. Buchenauer, M. Cardona, F. Cerdeira. Intern. Conf. Light Scatt. in Solids., Paris, 1971.
6. О. Ф. Витман, Я. С. Уфлянд, Б. С. Иоффе. Прикладная механика, 6, 122, 1970.
7. Р. Хантингтон. Усп. физ. наук, 74, 461, 1961.

Поступило в Редакцию 13 июля 1976 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ