

**ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ**

**Исследования полупроводников с дефектами  
методом комбинационного (рамановского) рассеяния света**

Л.А. Фальковский

*Рассмотрено влияние дефектов и носителей заряда на динамику решетки и, в частности, на комбинационное рассеяние света в полупроводниках и металлах; проведено сравнение теории с экспериментальными данными. Рассеяние фононов на точечных, линейных или плоских дефектах приводит к смещению фононных частот и затуханию, что сказывается на форме линии комбинационного рассеяния. Этот эффект используется для исследования упругих напряжений вблизи границ, а также для определения качества полупроводниковых элементов. Анализ взаимодействия фононов с носителями заряда основан на аддабатичности электрон-фононной системы и прямом учете кулоновского поля, возбуждаемого при колебаниях решетки. Присутствие носителей особенно существенно вблизи таких частот и волновых векторов фононов, где возникает затухание Ландау вследствие рождения электрон-дырочных пар. Обсуждается возможность определения величины электрон-фононного взаимодействия при исследовании спектра связанных фонон-плазмонных мод.*

PACS numbers: 63.20.-e, 63.20.Dj, 78.30.-j

**Содержание**

1. Введение (259).
2. Дисперсия и ширина оптических фононов. Качественные оценки (260).
3. Влияние дефектов различной геометрии на комбинационное рассеяние (263).
  - 3.1. Исследование напряжений в гетероэпитаксиальной системе 3C-SiC/Si.
  - 3.2. Исследования спектров КР переходов кремний–диэлектрик.
  - 3.3. Резонансное взаимодействие распространяющихся и локализованных фононных мод.
4. Кулоновские эффекты в однородном полупроводнике (271).
5. Влияние носителей заряда на дисперсию и затухание фононов (273).
6. Комбинационное рассеяние взаимодействующими электронами и фононами (274).
  - 6.1. Электронное комбинационное рассеяние.
  - 6.2. Комбинационное рассеяние поперечными фононами.
  - 6.3. Комбинационное рассеяние продольными фонон-плазмонными модами.
  - 6.4. Влияние перехода металл–диэлектрик на фононный спектр.
7. Заключение (281).

Список литературы (282).

**1. Введение**

Как известно, основные успехи в экспериментальном изучении фононных спектров достигнуты много лет назад с помощью тепловых нейтронов. Однако в последнее время для той же цели широко применяется неупругое рассеяние рентгеновских лучей и комбинационное рассеяние света (КР, в англоязычной литературе — *Raman scattering*). В последнем случае используется лазерное излучение, длина волны которого велика по сравнению с параметром решетки  $a$  исследуемого кристалла, и переданный волновой вектор оказывается малым,  $q \ll 1/a$ . По этой причине в экспериментах по КР фононные частоты определяются лишь в центре зоны Бриллюэна,  $q = 0$ . Это ограничение искупается большей по сравнению с тепловыми нейтронами разрешающей способностью по частоте, которая достигает  $1 \text{ см}^{-1}$ , что позволяет измерять не только положение линии, но и ее структуру, т.е. ширину и асимметрию. Оказалось, что форма линии чувствительна, в частности, к присутствию в образце различных дефектов. Возникла новая область экспериментальных исследований, так называемая микрорамановская спектроскопия. С помощью лазерного пучка, сфокусированного до размеров длины волны порядка 1 мкм, с высоким пространственным разрешением исследуется распределение дефектов и напряжений в полупроводниках.

Влияние однородного давления или изотопического замещения на фононный спектр изучено на многих полупроводниках. Соответствующий сдвиг фононных частот можно легко объяснить исходя из достаточно простых представлений о динамике решетки. Для того чтобы описать уширение и асимметрию комбинацион-

Л.А. Фальковский. Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН  
119334 Москва, ул. Косыгина 2, Российская Федерация  
Тел. (095) 137-32-44. Факс (095) 938-20-77  
E-mail: falk@itp.ac.ru

Статья поступила 1 сентября 2003 г.

ных линий, требуется привлекать квантовомеханическую теорию рассеяния. При этом надо принимать во внимание взаимодействие различных ветвей колебательного спектра, соответствующих, например, распространяющимся и локализованным модам. Кроме того, во многих случаях присутствие дефектов приводит к появлению носителей заряда. Так мы приходим к необходимости проанализировать влияние электрон-фононного взаимодействия на фононный спектр сильнолегированных полупроводников и металлов.

Применение спектроскопии КР для изучения полупроводников описано в огромном количестве работ. Однако экспериментаторы традиционно фиксируют лишь положение линии, не обращая внимания на ее ширину и асимметрию. Работ, в которых исследовалась бы форма линий, пока немного, и нам хотелось бы привлечь внимание именно к этой стороне спектроскопии КР. Целью настоящего обзора является изложение имеющихся в настоящее время представлений о влиянии различных факторов на затухание фононов или, более точно, на ширину линии неупругого однофононного рассеяния.

## 2. Дисперсия и ширина оптических фононов. Качественные оценки

Имея в виду применение спектроскопии КР к исследованию беспорядка, приведем для оптических фононов оценку спектральных параметров, а также величину их взаимодействия друг с другом и с различными дефектами. В экспериментах по КР измеряется фононная частота  $\omega(\mathbf{q})$ , соответствующая переданному импульсу  $\mathbf{q}$ . Поскольку, как уже отмечалось, этот импульс мал по сравнению с размерами зоны Бриллюэна, будем использовать разложение фононного спектра в окрестности центра зоны

$$\omega^2(\mathbf{q}) = \omega_0^2 \pm s^2 q^2 - i\omega\Gamma, \quad (1)$$

где знак (+) соответствует минимуму ветви, а знак (-) максимуму. Для нас не очень существенна зависимость дисперсионного параметра  $s$  от направления  $\mathbf{q}$ , важен лишь порядок величин  $s$ , граничной частоты  $\omega_0$  и фононной ширины  $\Gamma$ . Чтобы их оценить, запишем фононный гамильтониан в символической форме

$$H \simeq -\frac{M\omega^2 u^2}{2} + \frac{\varepsilon_0}{a^2} u^2 (1 \pm a^2 q^2) + \frac{\varepsilon_0}{a^3} u^3. \quad (2)$$

Первое слагаемое представляет кинетическую энергию  $Mv^2/2$  колебаний на атом. Второе слагаемое — потенциальная энергия в гармоническом приближении, т.е. второго порядка по смещению  $u$ . Этот член разложен также и по  $qa$ , где  $a$  — параметр решетки. Множитель  $\varepsilon_0/a^2$  представляет вторую производную от кулоновской энергии  $\varepsilon_0$  двух атомов на расстоянии  $a$ . Эта энергия имеет порядок  $\varepsilon_0 \sim e^2/a \sim \hbar^2/ma^2 \sim 5$  эВ, где заряд ионов по порядку величины принят равным заряду электрона,  $m$  — масса электрона. Сравнение двух первых членов в уравнении (2) дает частоту  $\omega_0$ , входящую в (1):  $\omega_0^2 = \varepsilon_0/Ma^2$ . Используя оценку  $\varepsilon_0$ , получаем

$$\omega_0 \sim \varepsilon_0 \sqrt{\frac{m}{M}}, \quad s \sim v \sqrt{\frac{m}{M}}, \quad (3)$$

где  $v = \hbar/am \sim 10^8$  см с<sup>-1</sup> — скорость валентных электронов в диэлектриках или электронов проводимости в металлах. Для середины Периодической системы элементов  $M/m \sim 10^5$ , и мы получаем  $\omega_0 \sim 3 \times 10^2$  К и  $s \sim 3 \times 10^5$  см с<sup>-1</sup>. Заметим, что дисперсионный параметр  $s$  для оптических фононов по порядку величины совпадает со скоростью звука в твердом теле.

Последний член в уравнении (2) — третьего порядка по смещению  $u$ ; он описывает превращение одного фонона в два других, что для оптических фононов почти всегда возможно даже при нуле температур. Эти ангармонические процессы приводят к так называемой естественной ширине фононов  $\Gamma^{\text{nat}}$ . Поскольку относительная величина ангармонических членов равна  $u/a$ , то во втором порядке квантовомеханической теории возмущений мы получаем  $\Gamma^{\text{nat}}/\omega_0 \sim (u/a)^2$ . Чтобы оценить смещение  $u$ , запишем энергию колебаний, приходящуюся на атом,

$$Mu_0^2 u^2 \sim \hbar\omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right),$$

где среднее число фононов  $n \ll 1$ , если температура мала ( $T \ll \omega_0$ ), и  $n = T/\omega$  для высоких температур ( $T \gg \omega_0$ ). Таким образом, получаем с помощью уравнения (3), например, для низких температур

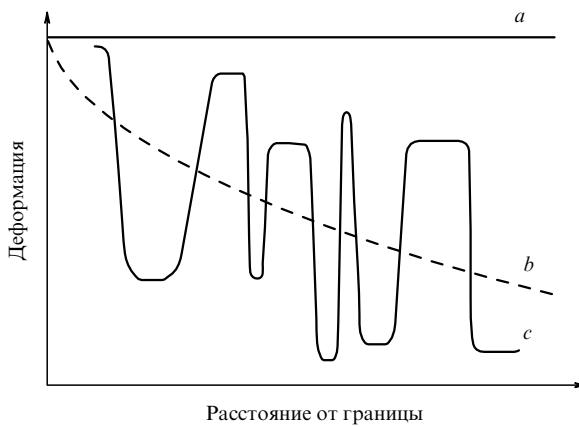
$$u^2 \sim a^2 \sqrt{\frac{m}{M}}, \quad \Gamma^{\text{nat}} \sim \omega_0 \sqrt{\frac{m}{M}}. \quad (4)$$

Несмотря на малое значение параметра  $\sqrt{m/M} \sim 10^{-2}$ , процессы распада фононов приводят к ширине линий  $\Gamma^{\text{nat}}$ , которая проявляется в спектрах КР, а также к конечной длине свободного пробега оптических фононов  $r_\gamma$ . Последнюю можно оценить с помощью уравнения (1), подставляя  $r_\gamma$  вместо  $1/q$ :  $(s/r_\gamma)^2 \sim \omega\Gamma$ . Получаем

$$r_\gamma \sim a \sqrt{\frac{\omega_0}{\Gamma^{\text{nat}}}} \sim 10a.$$

Поперечное сечение ангармонических процессов довольно слабо зависит от температуры, поскольку никакой сингулярности в плотности конечных состояний для таких процессов не существует. Поэтому естественную ширину  $\Gamma^{\text{nat}}$  можно вплоть до комнатных температур считать не зависящей ни от температуры (ее температурная зависимость приведена, например, в [1, 2]), ни от частоты — в том достаточно узком частотном интервале шириной порядка  $\Gamma^{\text{nat}}$  в окрестности пика спектральной линии  $\omega_0$ , который представляет интерес для исследования зависимости ширины от различных факторов. В эксперименте такая линия имеет лоренцеву форму.

Реальный кристалл, однако, всегда содержит некоторое количество дефектов. Изотопические дефекты являются наиболее простым примером подобного беспорядка. Их влияние на плотность состояний колебательного спектра кристаллов рассматривалось в обзорах [3–6], а на спектры комбинационного рассеяния, например в работе [7]. В общем случае влияние дефектов на фононный спектр сводится к флуктуациям создаваемой ими деформации. На рисунке 1 схематически изображено распределение напряжений вблизи поверхности полупроводника или его границы с другим материалом. Если бы напряжения были однородными (прямая  $a$ ), то



**Рис. 1.** Схематическое распределение деформации вблизи границы полупроводника. Показана релаксирующая в глубь образца деформация (b) наряду с флуктуирующей компонентой (c). Прямая (a) соответствует однородному напряжению в образце под давлением.

проблема свелась бы к хорошо известной задаче [8–14] о влиянии давления на фононный спектр. В нашем случае можно ввести зависящий от координат тензор деформации  $\varepsilon_{lm}(\mathbf{r})$  и записать изменение силовых констант в виде первого члена разложения

$$V_{ij}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \lambda_{ijlm} \varepsilon_{lm}(\mathbf{r}), \quad (5)$$

где индекс  $i$  нумерует вырожденные или близкие фононные ветви.

С другой стороны, удобно представить влияние беспорядка как суммарный эффект локализованных в точках  $\mathbf{r}_n$  дефектов:

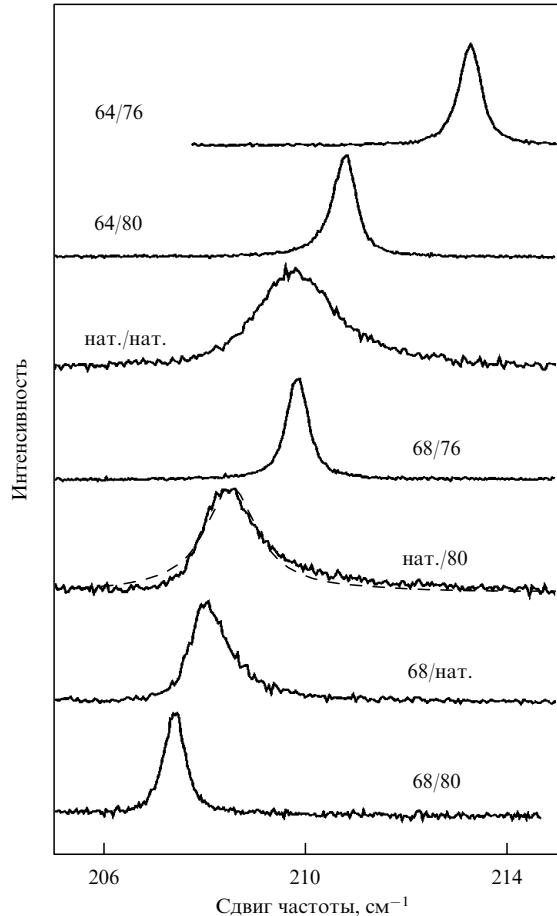
$$V_{ij}(\mathbf{r}) = \sum_n v_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) = \sum_{n, \mathbf{q}} v_{ij}(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)]. \quad (6)$$

При конечных размерах лазерного пятна результат должен быть усреднен по расположению дефектов, находящихся в пределах этого пятна. Плавное изменение фононных частот на расстояниях, превышающих размер пятна, при таком усреднении сохранится. В первом порядке по взаимодействию  $V_{ij}$  мы приходим к секулярному уравнению, ранг которого определяется количеством вырожденных ветвей, а коэффициенты даются средними значениями силовых констант. Например, для случая одной ветви смещение частоты фона равно

$$\omega^2 - \omega^2(\mathbf{q}) = \langle V(\mathbf{r}) \rangle = cv(\mathbf{q} = 0), \quad (7)$$

где  $c$  — объемная концентрация дефектов. Для линейных (или плоских) дефектов  $v(\mathbf{q})$  зависит от двумерного (или одномерного) вектора  $\mathbf{q}$  и поэтому концентрация дефектов рассчитывается на единицу площади (или длины). Заметим, что во всех наших формулах спектральный параметр пишется в виде  $\omega^2$ , поскольку именно так он входит в эффективный гамильтониан (2).

Выражение (7) дает смещение фононных частот в результате изменения среднего поля и ничего не говорит об их уширении. О причине наблюдаемого на опыте уширения иногда пишут [15], как о "релаксации закона сохранения импульса". Оценку его получают [16, 17],



**Рис. 2.** Спектры КР ТО-фононов изотопически замещенного ZnSe из работы [19].

интегрируя лоренцеву форму линии с некоторым распределением сдвига частот КР, обусловленным локальными напряжениями. Легко увидеть, что для такого объяснения наблюдаемого уширения требуются слишком большие изменения напряжений. Заметим, однако, что обычное рассеяние фононов на дефектах должно приводить к их затуханию и соответствующему уширению спектра КР.

Действительно, во втором порядке теории возмущений получаем [18]:

$$\Gamma(\mathbf{k}, \omega) - \Gamma^{\text{nat}} \sim c \sum_{\mathbf{q}} |v(\mathbf{q} - \mathbf{k})|^2 \delta[\omega^2(\mathbf{q}) - \omega^2], \quad (8)$$

где  $\mathbf{k}$  и  $\omega$  — начальные импульс и частота фона, а  $\mathbf{q}$  и  $\omega(\mathbf{q})$  — импульс и частота в конечном состоянии;  $\delta$ -функция Дирака обеспечивает сохранение энергии при рассеянии фона на статическом беспорядке.

Для частот  $|\omega - \omega_0| \sim \Gamma$  вблизи центра линии КР при интегрировании в уравнении (8) существенна область  $qr \sim \sqrt{\omega_0 \Gamma} / s \sim \sqrt{\Gamma / \omega_0} / a$ . Поэтому результат зависит от соотношения между радиусом  $r_v$  потенциала взаимодействия  $v(\mathbf{r})$  и  $1/qr$ . Очевидно, упругие напряжения около незаряженного дефекта убывают в основном на атомных расстояниях, т.е.  $r_v \sim a$ . Для таких дефектов  $r_v qr < 1$ , т.е. они являются короткодействующими. В этом случае матричный элемент можно считать константой  $v(\mathbf{q} \rightarrow 0) = v_0$ . Заведомо короткодействующими являются изотопические дефекты, и для них потенциал

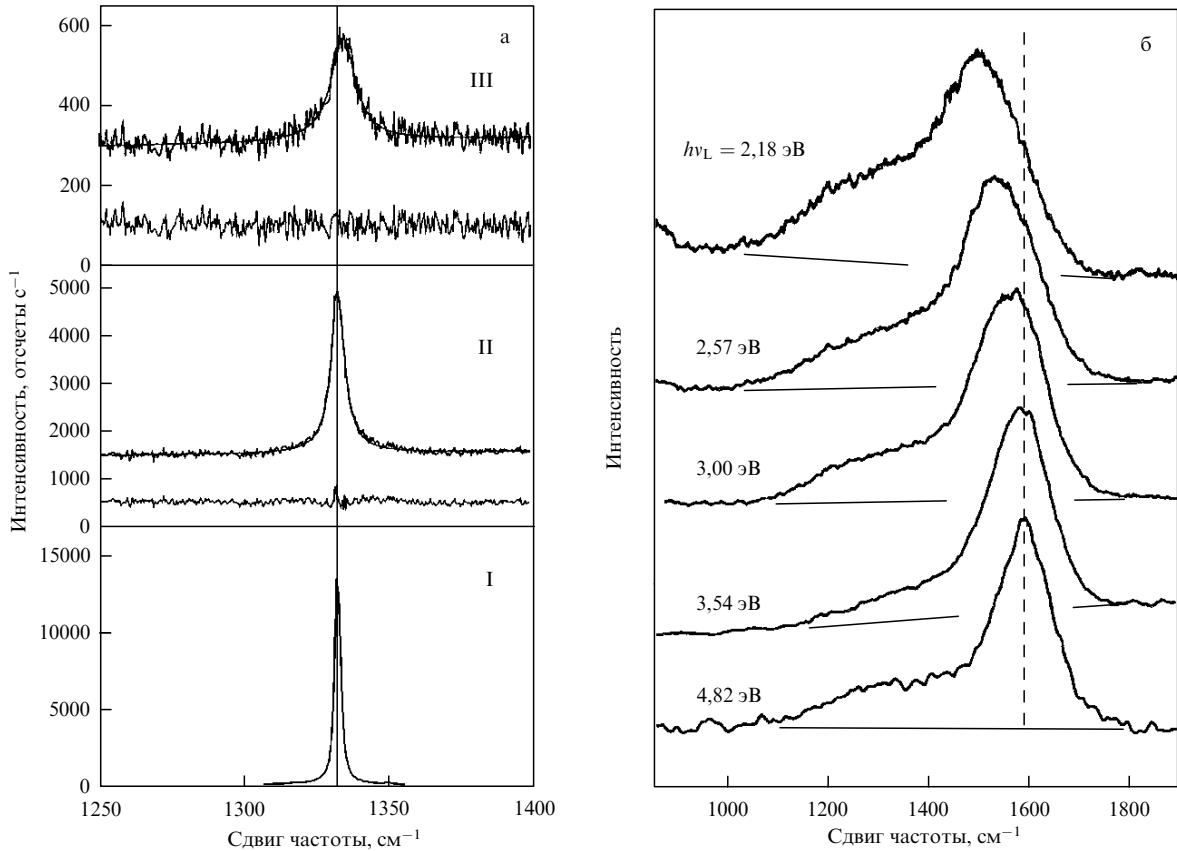


Рис. 3. (а) Линия  $1330\text{ cm}^{-1}$  комбинационного рассеяния от алмазной кристаллической пленки (алмаз (I), пленка высокого качества (II), пленка относительно плохого качества (III)) из работы [20]; (б) линия  $1500\text{ cm}^{-1}$  от графитоподобного материала (углерод, напыленный в атмосфере водорода) из работы [21].

равен  $v_0 = (1 - M/M_0)a^3\omega^2$ , где  $M$  и  $M_0$  — массы дефекта и атома матрицы соответственно. Для точечных дефектов суммирование (интегрирование) в уравнении (8) выполняется по трехмерным векторам  $\mathbf{q}$ . Таким образом, рассеяние фононов из окрестности максимума оптической ветви на изотопических дефектах приводит к их ширине

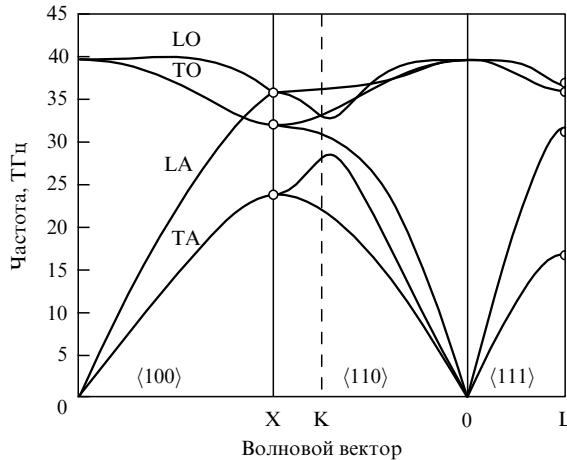
$$\Gamma(\mathbf{k}, \omega) - \Gamma^{\text{nat}} = c \left(1 - \frac{M}{M_0}\right)^2 \left(\frac{a^2\omega_0}{s}\right)^3 \sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (9)$$

Для линейных дефектов, например дислокаций, суммирование в (8) проводится по двумерным векторам  $\mathbf{q}$ , а для плоских — таких, как плоский дефект упаковки (stacking fault) или граница кристаллита — по одномерным  $\mathbf{q}$ . Таким образом, вклад дефектов в ширину линии существенно зависит от плотности конечных фононных состояний: он пропорционален  $(\omega_0 - \omega)^{1/2}$  при рассеянии на точечных дефектах, содержит скачок  $\theta(\omega_0 - \omega)$  для линейных дефектов и расходится как  $(\omega_0 - \omega)^{-1/2}$  для плоских дефектов. В отличие от естественной ширины уширение, обусловленное дефектами, появляется только для частот  $\omega < \omega_0$ , где существуют конечные фононные состояния. Напомним, что мы говорим сейчас об окрестности максимума фононной ветви. В случае, если фононная ветвь имеет минимум, дополнительный вклад в уширение возникает с высокочастотной стороны  $\omega > \omega_0$ . Мы видим, что форма линии как функция переданной частоты оказывается асимметричной.

На рисунке 2 из работы [19] показаны спектры КР поперечных оптических (ТО) фононов изотопически модифицированного ZnSe. Высокочастотное крыло линии спадает медленнее, чем низкочастотное. Особенно отчетливо это видно, например, на образце с природным изотопическим составом цинка и  $^{80}\text{Se}$ . Такая асимметрия определенно говорит о том, что ветвь ТО-фононов в ZnSe имеет минимум в центре зоны Бриллюэна.

Интересно сравнить (рис. 3) форму спектральной линии  $1330\text{ cm}^{-1}$  от алмазной кристаллической пленки из работы [20] с линией  $1500\text{ cm}^{-1}$  от графитоподобного материала из работы [21]. На рисунке 3а более пологим является высокочастотное крыло, на рис. 3б — низкочастотное. Максимум у соответствующей оптической ветви в графите является установленным фактом, а наличие минимума у алмаза [22] дискутируется и в настоящее время. На рисунке 4 представлены результаты одного из таких расчетов. Спектры КР являются определенным аргументом в пользу существования минимума.

Мы видим, что форма спектральной линии зависит от геометрии дефектов, имеющихся в образце. Однако для количественного описания влияния дефектов на комбинационное рассеяние сама формула (8) неприменима: при  $\omega \rightarrow \omega_0$  результат обращается в нуль для точечных дефектов, но расходится для линейных и плоских дефектов. Чтобы получить результат, пригодный и вблизи центра линии  $\omega_0$ , следует учесть собственную ширину фонона.



**Рис. 4.** Фононный спектр алмаза с минимумом у одной из ветвей в центре зоны Бриллюэна. LA и TA, LO и TO — спектры продольных и поперечных акустических и оптических фононов соответственно.

### 3. Влияние дефектов различной геометрии на комбинационное рассеяние

Результаты, свободные от отмеченных выше недостатков и дающие одновременно сдвиг и ширину фононов, можно получить, воспользовавшись известной техникой функций Грина. При этом вычислять следует измеряемое на опыте сечение комбинационного рассеяния. Введем гамильтониан, описывающий рассеяние,

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{e^2}{mc^2} \int \frac{d^3k^{(s)} d^3k^{(i)}}{(2\pi)^6} g_{\alpha\beta\gamma} u_\alpha(\mathbf{k}^{(i)} - \mathbf{k}^{(s)}) A_\beta(\mathbf{k}^{(i)}) A_\gamma(\mathbf{k}^{(s)}), \quad (10)$$

где  $A_\beta(\mathbf{k}^{(i)})$  и  $A_\gamma(\mathbf{k}^{(s)})$  — вектор-потенциалы падающего и рассеянного света соответственно,  $g_{\alpha\beta\gamma}$  — так называемый тензор КР. Конкретный вид этого тензора зависит от симметрии рассматриваемого фононного представления.

Поскольку гамильтониан линеен по фононным смещениям  $u_\alpha(\mathbf{k})$ , эффективное сечение рассеяния в интервале частот  $d\omega^{(s)}$  и телесный угол  $d\Omega^{(s)}$

$$\frac{d\sigma}{d\omega^{(s)} d\Omega^{(s)}} = \left( \frac{4e^2 \omega^{(s)}}{c^2 \hbar m \omega^{(i)}} \right)^2 \frac{g_{\alpha\beta\gamma} e_\beta^{(i)} e_\gamma^{(s)} g_{\alpha'\beta'\gamma'} e_{\beta'}^{(i)} e_{\gamma'}^{(s)}}{\pi [1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)]} \times \text{Im } D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}, \omega) \quad (11)$$

выражается через фононную гриновскую функцию  $D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}, \omega)$ , где  $e_\beta^{(i)}$  и  $e_\gamma^{(s)}$  — векторы поляризации падающего и рассеянного света,  $\mathbf{k} = \mathbf{k}^{(i)} - \mathbf{k}^{(s)}$  и  $\omega = \omega^{(i)} - \omega^{(s)}$  — переданные импульс и частота. Для стоксовой и антистоксовой частей спектра частота  $\omega > 0$  и  $\omega < 0$  соответственно.

В отсутствие дефектов гриновская функция диагональна,

$$D_{ii}^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) = (\omega_i^2(\mathbf{k}) - \omega^2 - i\omega\Gamma^{\text{nat}})^{-1},$$

и мы находим, что вклад  $i$ -й моды имеет лоренцевский вид. Предполагая ширину  $\Gamma^{\text{nat}}$  малой по сравнению с  $\omega_0$ , получаем, например, в окрестности центра стоксовой

линии,  $\omega = \omega_0$ ,

$$\begin{aligned} \text{Im } D_{ii}^{(0)}(\mathbf{k} \rightarrow 0, \omega) &= \frac{\omega\Gamma^{\text{nat}}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\Gamma^{\text{nat}})^2} = \\ &= \frac{\Gamma^{\text{nat}}/4}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\Gamma^{\text{nat}}/2)^2}. \end{aligned}$$

Чтобы найти гриновскую функцию в присутствии дефектов, надо решить уравнение Дайсона, которое в данном конкретном случае имеет вид [23]:

$$\begin{aligned} D_{ij}^{-1}(\mathbf{k}, \omega) &= D_{ij}^{(0)-1}(\mathbf{k}, \omega) + \langle V_{ij} \rangle - \\ &- \sum_{\mathbf{q}, m, l} W_{imlj}(\mathbf{q} - \mathbf{k}) D_{ml}(\mathbf{q}, \omega), \end{aligned} \quad (12)$$

где  $\langle V_{jj} \rangle$  описывает среднюю деформацию. Это вещественное слагаемое приводит к сдвигу фононной частоты; он существует и при однородном напряжении (см. уравнение (7)), поэтому его естественно назвать *однородным сдвигом*. Последнее слагаемое в (12) — фононная собственная энергия, определяемая фурье-компонентой коррелятора деформаций:

$$\begin{aligned} W_{imlj}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= \langle V_{im}(\mathbf{r}) V_{lj}(\mathbf{r}') \rangle = \\ &= c \sum_{\mathbf{q}} v_{im}(\mathbf{q}) v_{lj}^*(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')]. \end{aligned} \quad (13)$$

Мнимая часть собственной энергии определяет затухание фононов вследствие их рассеяния на дефектах. Вещественную часть будем называть *неоднородным сдвигом*; он возникает в результате флуктуаций напряжения.

Преобразуя уравнение (12) к диагональной форме, ищем решение в виде

$$D_{jj}^{-1}(\mathbf{k}, \omega) = \Omega_j^2(\mathbf{k}, \omega) - s_j^2 k^2 - i\omega\Gamma_j(\mathbf{k}, \omega) - \omega^2. \quad (14)$$

Для неизвестных функций  $\Omega_j(\mathbf{k}, \omega)$  и  $\Gamma_j(\mathbf{k}, \omega)$  получаем систему уравнений

$$\Omega_j^2(\mathbf{k}, \omega) - \omega_0^2 - \langle V_{jj} \rangle - i\omega(\Gamma_j(\mathbf{k}, \omega) - \Gamma^{\text{nat}}) = \Sigma_{jj}(\mathbf{k}, \omega), \quad (15)$$

где фононная собственная энергия

$$\Sigma_{jj}(\mathbf{k}, \omega) = - \sum_{m, \mathbf{q}} \frac{W_{jmjm}(\mathbf{q} - \mathbf{k})}{\Omega_m^2(\mathbf{q}, \omega) - s^2 q^2 - i\omega\Gamma_m(\mathbf{q}, \omega) - \omega^2}. \quad (16)$$

Заметим, что в отсутствие дефектов  $V_{ij} = 0$ ,  $\Sigma_{jj}(\mathbf{k}, \omega) = 0$ , и уравнение (15) дает  $\Omega_j(\mathbf{k}, \omega) = \omega_0$  и  $\Gamma_j(\mathbf{k}, \omega) = \Gamma^{\text{nat}}$ . В борновском приближении поправку найдем с помощью (15), подставляя значения нулевого приближения в выражение для собственной энергии (16). Если при этом устремить  $\Gamma^{\text{nat}} \rightarrow 0$ , то для затухания получится уже известный результат (8). Однако нас интересует значение  $\omega = \omega_0$ , и борновского приближения здесь недостаточно.

Как уже отмечалось, при исследованиях спектров КР интерес представляют малые волновые векторы  $k \ll q_T, r_v^{-1}$ , поэтому фононную собственную энергию следует вычислять, положив  $k = 0$ . Таким образом, сдвиг и уширение фононных частот оказываются функ-

циями только  $\omega$ , не зависящими от  $\mathbf{k}$ . Для того чтобы еще упростить вычисление интеграла (16), можно рассматривать корреляционный радиус  $r_v$  в качестве обрезающего параметра, считая корреляционную функцию константой  $v(q=0)$  при  $q < 1/r_v$  и равной нулю при  $q > 1/r_v$ .

В случае точечных дефектов для вклада одной ветви в (16) получим

$$\Sigma(\omega) = A \left[ 2b - (a_1 - ia_2) \left( \frac{1}{2} \ln \frac{(b+a_1)^2 + a_2^2}{(b-a_1)^2 + a_2^2} + i \arctan \frac{b+a_1}{a_2} + i \arctan \frac{b-a_1}{a_2} \right) \right], \quad (17)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} a_1 &= [\Omega^2(\omega) - \omega^2 + n^2(\omega)]^{1/2}, \\ a_2 &= [-\Omega^2(\omega) + \omega^2 + n^2(\omega)]^{1/2} \operatorname{sign}(\omega), \\ n^4(\omega) &= [\Omega^2(\omega) - \omega^2]^2 + \omega^2 \Gamma^2(\omega), \quad b = \frac{\sqrt{2}s}{r_v}. \end{aligned}$$

Константу  $A$  можно связать либо с объемной концентрацией  $c_v$  дефектов  $A = c_v v^2(q=0)/4\sqrt{2}\pi^2 s^3$ , либо с флуктуацией  $\varepsilon^2$  деформаций  $A = \varepsilon^2 \omega_0^4 r_v^3 / 2s^3$ .

Для линейных дефектов

$$\Sigma(\omega) = B \omega_0 \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{[s^2/r_v^2 + \omega^2 - \Omega^2(\omega)]^2 + \omega^2 \Gamma^2(\omega)}{[\omega^2 - \Omega^2(\omega)]^2 + \omega^2 \Gamma^2(\omega)} - i \arctan \frac{\Omega^2(\omega) - \omega^2}{\omega \Gamma(\omega)} - i \arctan \frac{s^2/r_v^2 - \Omega^2(\omega) + \omega^2}{\omega \Gamma(\omega)} \right\}, \quad (18)$$

где константа  $B = c_s v^2(q_\perp=0)/4\pi s^2 \omega_0$  пропорциональна концентрации  $c_s$  линейных дефектов на единицу площади и может быть выражена через флуктуацию деформаций  $B = \varepsilon^2 \omega_0^3 r_v^2 / 2s^2$ .

Для случая плоских дефектов

$$\Sigma(\omega) = C(-a_1 + ia_2)^{-1} \left[ \frac{1}{2} \ln \frac{(b+a_1)^2 + a_2^2}{(b-a_1)^2 + a_2^2} + i \arctan \frac{b+a_1}{a_2} + i \arctan \frac{b-a_1}{a_2} \right], \quad (19)$$

где  $C = c_l v^2(q_z=0)/\sqrt{2}\pi s$  и  $c_l$  — линейная концентрация плоских дефектов.

Система интегральных уравнений (15) для функций  $\Omega(\omega)$  и  $\Gamma(\omega)$  с фононной собственной энергией (17), (18) или (19) легко решается численно [23]. Параметрами, определяющими форму линии, здесь являются  $A$ ,  $B$  или  $C$ , а также зависящий от корреляционного радиуса параметр  $b/\omega_0$ . Если рассматриваемое фононное представление вырождено, то коэффициенты  $A$ ,  $B$  и  $C$  являются матрицами.

Все сказанное выше о влиянии дефектов малого радиуса на форму спектра КР применимо и к более общему уравнению (15). Анализ этого уравнения при  $r_v q_r > 1$ , т.е. для дефектов относительно большого радиуса, показывает, что спектральная линия оказывается симметричной, но ее форма отличается от лоренцевской.

### 3.1. Исследование напряжений

#### в гетероэпитаксиальной системе 3C-SiC/Si

Карбид кремния является одним из популярных полупроводниковых материалов, поскольку электронные приборы на его основе могут функционировать при высокой рабочей температуре [24]. Среди многочисленных гексагональных и ромбодирических политипов карбида кремния имеется кубический 3C-SiC ( $C$  означает кубический, а цифра 3 — число атомных слоев, образующих период кристалла в направлении главной оси).

Изложенная выше теория использовалась для анализа результатов исследований методом микрорамановской спектроскопии напряжений в пленке кубического карбида кремния вблизи границы с кремниевой подложкой [25, 26]. Геометрия образца показана схематически на рис. 5. Пленка 3C-SiC наносилась методом гетероэпитаксии из газовой фазы на подложку Si, ориентированную по нормали  $\langle 001 \rangle$ . Исследовались три образца. Первый образец получен из CRHEA (Вальбон, Франция). Температура карбонизации составляла  $1400^\circ\text{C}$ , для стабилизации параметров роста использовалась техника мониторинга *in situ*. В результате получалась монокристаллическая пленка толщиной 18 мкм. Второй образец толщиной 6 мкм был получен из LETI-CEA (Гренобль, Франция); его особенностью была низкая температура карбонизации ( $1200^\circ\text{C}$ ), а также кислотное травление, которое улучшало оптические свойства. Наконец, был использован коммерческий образец толщиной 3 мкм от Cree Research Inc. [27].

Спектры КР регистрировались при комнатной температуре с помощью спектрометра Jobin-Yvon T64000, снабженного охлаждаемой ПЗС-камерой высокой чувствительности. Использовалась линия аргон-криптоно-вого лазера 5145 Å достаточно низкой мощности (500 мкВт), что позволяло исключить нагрев образца. Свет падал на очищенную поверхность образцов с ориентацией  $\{1\bar{1}0\}$  (см. рис. 5). Использование конфо-

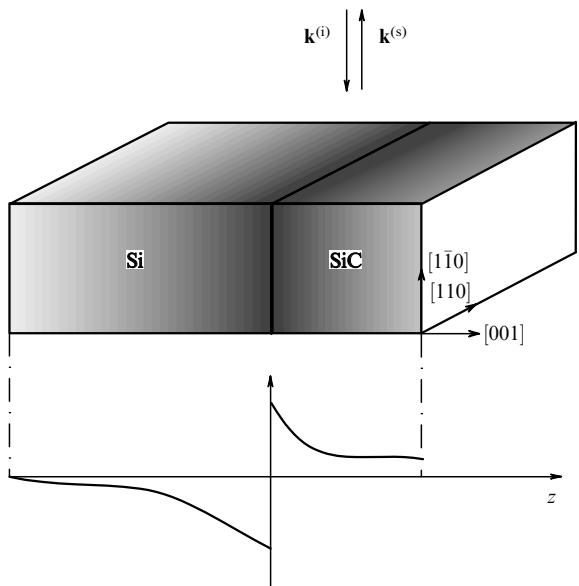
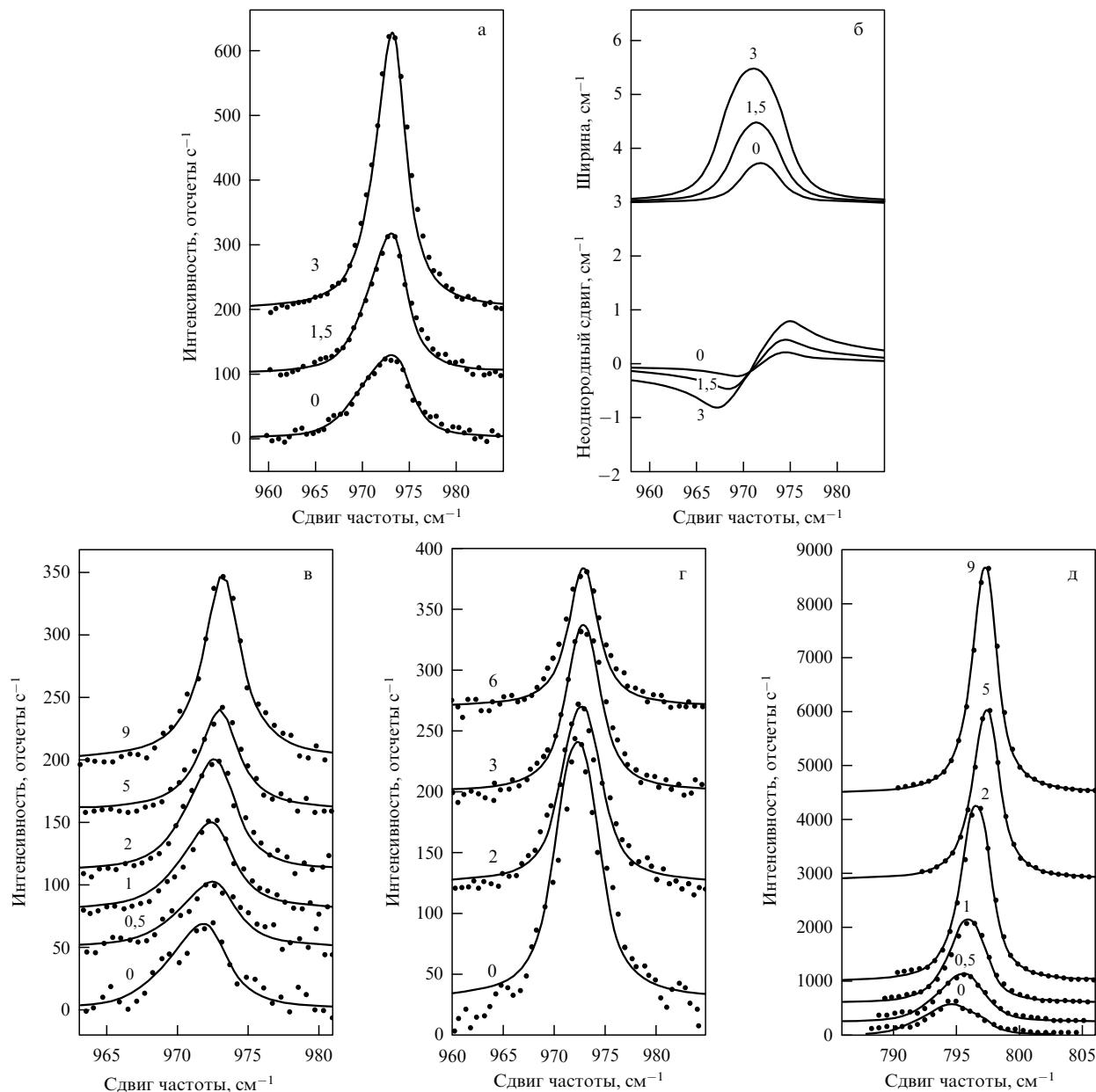


Рис. 5. Геометрия обратного рассеяния в микрорамановских экспериментах [25]. Сфокусированное лазерное пятно перемещалось в направлении нормали  $\langle 001 \rangle$  к переходу SiC/Si. Распределение деформации (сжатие в области SiC и растяжение для Si) показано в нижней части рисунка.



**Рис. 6.** Спектры КР от боковой поверхности монокристаллической пленки SiC различной толщины, осажденной на кремниевой подложке: (а, в, г) для продольной моды на образцах с пленками толщиной 3, 18 и 6 мкм соответственно; (д) для поперечной моды от пленки 18 мкм. Расстояние от лазерного пятна до границы SiC/Si указано на кривых в микронах. Кривые построены путем сравнения с теорией, уравнения (15), (18). (б) Функции  $\Gamma(\omega)$  (вверху) и  $\Omega(\omega)$  (внизу), соответствующие спектрам (а). Найденные при таком сравнении положение и ширина линии, а также параметр взаимодействия  $B$  для разных расстояний лазерного пятна от границы SiC/Si приведены в табл. 1, 2, для образца с пленкой 18 мкм. Соответствующие значения (см<sup>-1</sup>) для кривых на рис. ба: (0 мкм) 972,7; 5,2; 3,0; (1,5 мкм) 972,9; 4,3; 1,5; (3 мкм) 973,1; 3,6; 0,7 и на рис. бг: (0 мкм) 972,4; 4,38; 20; (2 мкм) 972,8; 4,11; 15; (3 мкм) 973,0; 3,66; 8; (6 мкм) 973,0; 3,29; 3,2.

кального микроскопа позволяло фокусировать падающий пучок в пятно размером около 1 мкм, которое перемещалось по поверхности образца {110} вдоль направления ⟨001⟩. Анализировались спектры КР в зависимости от расстояния между световым пятном и границей раздела SiC/Si.

Спектры КР в окрестности LO-моды показаны на рис. ба, в, г. Форма линии явно асимметрична на образцах из CRHEA и Cree Research, причем более растянутым является низкочастотное крыло линии. Это говорит об относительно малом значении корреляционного радиуса дефектов. Поскольку LO-мода является синглетом, спектр описывается лишь одной константой связи.

Были опробованы модели дефектов различной размерности. Оказалось, что наиболее подходящим в данном случае является представление о линейных дефектах (18). Расчетные кривые показаны на рис. 6 сплошными линиями, а результаты сравнения с теорией даны в подписи к рис. 6 и в табл. 1, 2 для образца из CRHEA. На рисунке 6б приведены также зависимости функций  $\Omega(\omega)$  и  $\Gamma(\omega)$ , описывающих влияние флуктуаций напряжения на сдвиг резонансной кривой и ее ширину соответственно. Первая из этих функций меняет знак вблизи положения максимума спектра; по этой причине сдвиг резонансной частоты существенно меньше изменения ширины. Таким образом, основной вклад в сдвиг вносит

**Таблица 1.** Частота, ширина и неоднородный сдвиг продольной моды в образце 3C-SiC/Si из CRHEA в зависимости от расстояния до границы; экспериментальные спектры показаны на рис. 6в. В последнем столбце приведена константа взаимодействия, определенная при сравнении с теорией

Расстояние, мкм	Частота, см <sup>-1</sup>	Ширина, см <sup>-1</sup>	Сдвиг, см <sup>-1</sup>	Взаимодействие, см <sup>-1</sup>
0	971,6	4,02	0,3	1,5
0,5	972,4	3,86	0,4	1,3
1,0	972,3	3,62	0,3	1,0
2,0	972,5	3,45	0,2	0,7
5,0	973,0	2,88	0,1	0,18
9,0	973,2	2,80	0,1	0,1

**Таблица 2.** Частота и ширина поперечных мод в образце 3C-SiC/Si из CRHEA в зависимости от расстояния до границы; экспериментальные спектры на рис. 6д. В последнем столбце приведены константы взаимодействия, полученные сравнением с теорией

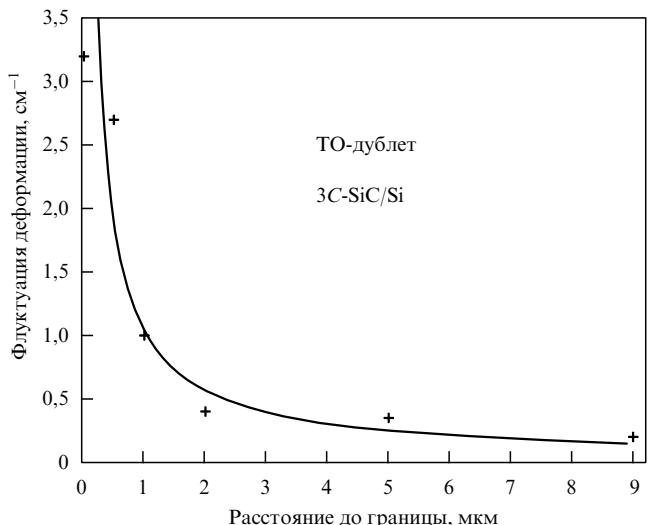
Расстояние, мкм	Частота TO <sub>1</sub> , см <sup>-1</sup>	Ширина TO <sub>1</sub> , см <sup>-1</sup>	Частота TO <sub>2</sub> , см <sup>-1</sup>	Ширина TO <sub>2</sub> , см <sup>-1</sup>	Взаимодействие B <sub>zz</sub> , B <sub>xx</sub> , B <sub>xz</sub> , см <sup>-1</sup>
0	794,0	3,57	796,5	3,12	1,8; 1,4; 0,3
0,5	795,3	3,33	797,0	3,07	1,4; 1,3; 0,3
1,0	795,4	2,43	796,8	2,34	0,5; 0,5; 0,1
2,0	796,1	2,09	797,1	2,04	0,2; 0,2; 0,05
5,0	797,0	2,03	797,8	1,97	0,2; 0,15; 0,01
9,0	797,0	2,01	797,6	1,95	0,1; 0,1; 0,07

среднее напряжение, а его флуктуации определяют ширину линий.

Корреляционный радиус для всех кривых на рис. 6а, в оказался одним и тем же:  $r_v \omega_0 / s = 20$ , что соответствует  $r_v/a \approx 6$ . Форма линии LO-моды на образце LETI-CEA, показанная на рис. 6г, является симметричной, но не лоренцевской. Эта ситуация соответствует корреляционной функции относительно большого радиуса  $r_v/a = 25$ . Естественная ширина продольного фонона на разных образцах находится в интервале 2,8–3,0 см<sup>-1</sup>, небольшое различие связано с качеством образцов.

Эффект флуктуаций напряжения виден также в области ТО-фононов. Экспериментальные результаты, полученные на образце CRHEA, приведены на рис. 6д. ТО-фонон является дублетом, и его расщепление под влиянием напряжения видно на спектре, снятом при кратчайшем расстоянии от границы раздела. Асимметрия линии заметна на спектрах с расстоянием до границы 1, 2, 5 и 9 мкм, где расщепление дублета является достаточно малым: низкочастотное крыло линии спадает более медленно, чем высокочастотное. Отметим, что для всех линий поперечных мод значение естественной ширины оказалось одинаковым:  $\Gamma^{\text{nat}} = 1,8$  см<sup>-1</sup>. Одним и тем же было и значение корреляционного радиуса  $r_v/a \approx 6$ .

Используя выражение для константы связи  $B_{jm} = \varepsilon^2 \omega_0^3 r_v^2 / 2s^2$ , можно оценить флуктуацию деформации в зависимости от расстояния пятна до границы раздела SiC/Si (ср. уравнения (18) и (12)). Эта зависимость показана на рис. 7, из которого следует, что деформации в основном релаксируют на расстоянии порядка 3 мкм. Закон изменения этой релаксации можно аппроксимировать степенной зависимостью  $z^{-\alpha}$ . Подгонка методом наименьших квадратов дала  $\alpha = 1,0 \pm 0,2$ . Подобная же подгонка для LO-фонона привела к  $\alpha = 0,76 \pm 0,25$ , т.е. к тому же значению в пределах экспериментальной

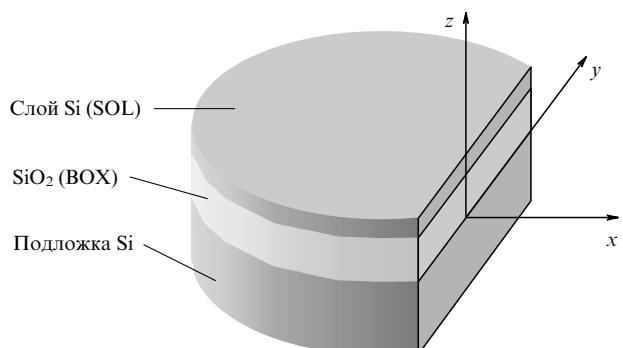


**Рис. 7.** Изменение флюктуирующей части деформации с расстоянием  $z$  до границы перехода: точки — значение  $B_{xx} + B_{zz}$  из табл. 2, кривая — зависимость  $1/z$ .

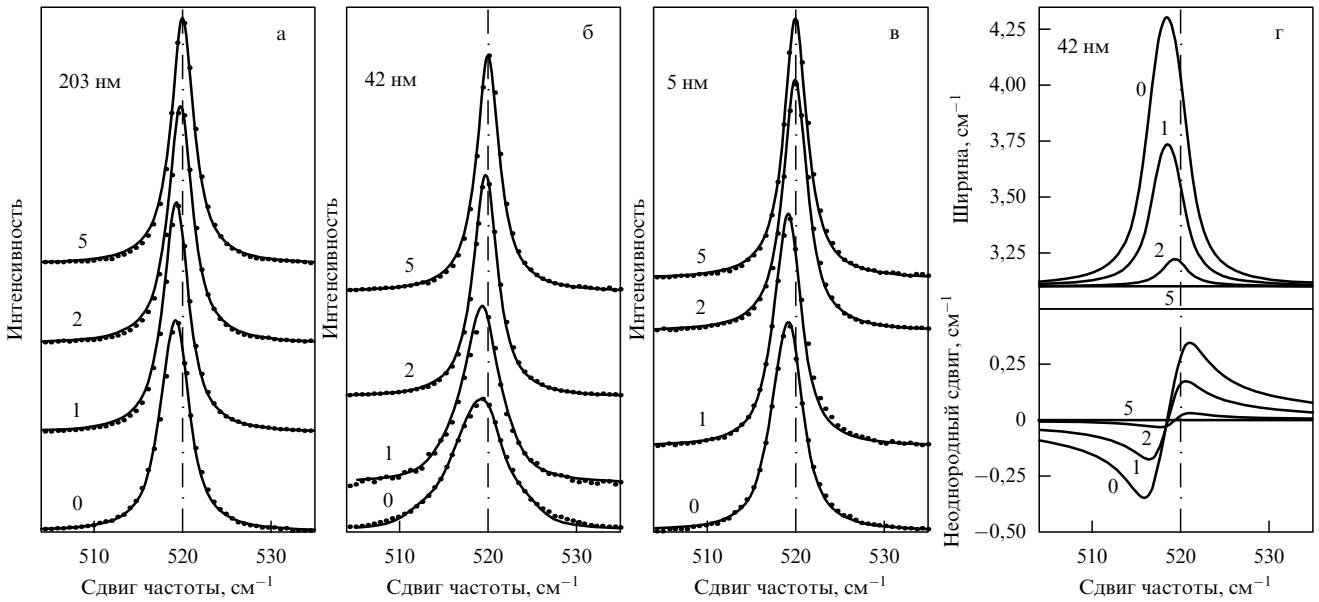
погрешности. С помощью значений  $r_v/a = 6$  и  $B = 2$  см<sup>-1</sup> оценена деформация  $\varepsilon \approx 10^{-3}$  на расстоянии приблизительно 0,25 мкм от границы раздела.

### 3.2. Исследования спектров КР переходов кремний–диэлектрик

В работах [28, 29] изучались флуктуации напряжений вблизи перехода кремний–диэлектрик (silicon on insulator, SOI). Такие структуры в последнее время нашли широкое применение (см., например, [30, 31]), поскольку с их помощью удается избежать прямого электрического контакта между активной частью прибора и подложкой. Стандартная SOI-структура изображена на рис. 8. Тонкая монокристаллическая кремниевая пленка (silicon overlayer, SOL) лежит на слое оксида кремния (buried oxide, BOX), который в свою очередь находится на толстой кремниевой подложке. Обычно монокристаллическая пленка имеет толщину 0,2 мкм, а слой оксида — 0,4 мкм. По существу, для создания оксида используются два разных метода: один с применением имплантации ионов кислорода, так называемый SIMOX (separation by implantation of oxygen), второй с использованием гидро-



**Рис. 8.** Схема образца SOI в КР-эксперименте. Лазерный луч падал на торцевую поверхность в направлении  $x$  и перемещался по нормали к кремниевой подложке (ось  $z$ ) с целью исследования напряжений в ней; в слоях SOL и BOX этого нельзя было сделать из-за их малой толщины.



**Рис. 9.** Спектры КР (точки — эксперимент, кривые — теория) от кристалла кремния (серия образцов А) с разной толщиной (203, 42 и 5 нм) поверхностного слоя (SOL) и на различном расстоянии (указано рядом с кривыми) лазерного луча от изолирующего слоя (BOX). Штрихпунктирными прямыми показаны положения максимума спектра при наибольшем расстоянии. Для образца толщиной 42 нм (г) приведены теоретические зависимости  $\Gamma(\omega)$  (вверху) и  $\Omega(\omega)$  (внизу), полученные решением уравнений (15), (18).

фильного склеивания двух предварительно окисленных кремниевых слоев, так называемый BESOI (bond and etch back SOI) или Unibond [32].

Эксперименты проводились на трех образцах диаметром 100 мм, приготовленных в SOITEC [32]; один был приготовлен по методу SIMOX путем интенсивной кислородной имплантации и два других — методом Unibond. Во всех случаях исходная толщина пленки Si была 0,2 мкм. В двух случаях (образцы Unibond и SIMOX) для уменьшения толщины пленки использовалось кислотное травление (серии экспериментов А и В). Для оценки влияния многократного высокотемпературного окисления при 1050 °С еще один образец Unibond подвергался ионному травлению, сопровождаемому кислотным травлением (серия экспериментов С).

Разумеется, стремятся к тому, чтобы все три слоя (SOL, BOX и кремниевая подложка) были свободны от дефектов и напряжений. Однако реальная ситуация далека от этого идеала. По литературным данным шероховатость поверхности SOL меняется от 2 Å в Unibond до 5 Å в SIMOX, а плотность дислокаций от  $10^2 \text{ см}^{-2}$  в Unibond до  $10^6 \text{ см}^{-2}$  в SIMOX. Прямое склеивание двух оксидированных пленок, так же как и ионная имплантация, сопровождаемая высокотемпературным отжигом, должны приводить к появлению напряжений на переходе [33]. Вследствие этого появляются и дефекты в SOL, в первую очередь дислокации. Взаимодействие между дислокациями и напряжениями в твердом теле — известная задача теории упругости. В последнее время в этом направлении достигнут определенный прогресс [34–36], однако многие качественные наблюдения еще не нашли своего объяснения.

### 3.2.1. Исследование спектров КР образцов с изменяющейся толщиной пленки Si.

Поскольку толщина слоя SOL мала даже для исследования его свойств методом микрорамановской спектроскопии, в работе [29] отра-

женный сигнал снимался с торца подложки. При этом фиксировалось изменение спектра в геометрии обратного рассеяния в зависимости от изменения толщины слоя SOL примерно от 200 до 5 нм. Для каждого слоя определенной толщины снимался ряд спектров, соответствующих различным расстояниям лазерного пятна от границы подложки со слоем BOX в направлении  $x$  (см. рис. 8). Некоторые результаты исследований спектров КР [29] образцов серии А показаны на рис. 9.

Экспериментальные данные сравнивались с результатами расчетов на основе уравнений (11)–(14) теории. Триплет оптических фононов при  $k = 0$  вследствие присутствия границы раздела расщепляется на дублет с колебаниями в плоскости границы раздела (направления  $x$  и  $y$ ) и синглет в направлении  $z$ . В матрице констант связи отличны от нуля элементы  $B_{xx} = B_{yy}$ ,  $B_{xz} = B_{yz}$  и  $B_{zz}$ . В результате численного решения уравнений (15) и (18) находятся коэффициенты  $B_{ij}$ , которые определяют сдвиг и ширину линии. Модель линейных дефектов в данном случае наилучшим образом описывает экспериментальные данные. Один пример численного решения (функции  $\Gamma_j(\omega)$  и  $\Omega_j(\omega) - \omega_0 - \langle V_{jj} \rangle / 2$ ) показан на рис. 9г для  $j = z$ , т.е. для фона з-поляризации. Результаты сравнения с теорией — положения резонансов, их ширины и значения матричных элементов  $B_{xx}$  и  $B_{zz}$  — приведены в табл. 3 для образцов серии А (Unibond); влияние коэффициента  $B_{xz}$  не было замечено, поэтому он полагался равным нулю. Наилучшее совпадение было достигнуто при значении параметра  $r_v \omega_0 / s = 16$ , что соответствует значению корреляционного радиуса (величина сердцевины дислокаций)  $r_v = 1,3 \text{ \AA}$ .

Отметим, что при наибольшем удалении лазерного пятна от границы раздела (около 5 мкм для всей серии образцов) как ширина, так и резонансная частота ( $520 \text{ cm}^{-1}$ ) спектра КР выходят на свои значения в объеме образца. При уменьшении расстояния от пятна до границы раздела (вначале 2 мкм, затем 1 мкм) линия смещается в сторону меньших частот и уширяется,

**Таблица 3.** Частота, ширина и взаимодействие с дефектами для фононов  $\Gamma'_{25}$  в образцах Unibond с разной толщиной слоя SOL при различном расстоянии от границы

Толщина слоя, нм	Расстояние от границы, мкм	Частота $\Gamma'_{25}$ , $\text{см}^{-1}$ $\omega_z; \omega_x$	Ширина, $\text{см}^{-1}$ $\Gamma_z; \Gamma_x$	Взаимодействие, $\text{см}^{-1}$ $B_{zz}; B_{xx}$
203	5,0	520,0	3,10	0
	2,0	519,76	3,21	0,20
	1,0	519,28	3,32	0,39
	0	519,18	3,61	0,97
95	5,0	520,0	3,10	0
	2,0	520,0	3,10	0
	1,0	520,0	3,32	0,38
	0	519,28	3,69	1,16
42	5,0	520,0	3,10	0
	2,0	520,0	3,21	0,19
	1,0	519,18; 516,13	3,69; 3,26	1,16; 0,29
	0	519,17; 519,08	4,25; 3,42	2,51; 0,6
11	5,0	520,0	3,10	0
	2,0	520,18; 520,15	3,32; 3,1	0,38; 0
	1,0	520,27; 520,22	3,86; 3,42	1,54; 0,58
	0	519,55; 519,13	6,23; 3,70	9,6; 1,2
5	5,0	520,0	3,10	0
	2,0	519,73; 519,70	3,32; 3,1	0,39; 0
	1,0	519,26; 519,27	6,44; 3,61	10,6; 0,96
	0	519,14; 519,00	9,44; 4,65	29,0; 3,67

особенно существенно в случае малых толщин слоя SOL. Это становится заметным при толщине пленки менее 42 нм.

Теория позволяет различать два вклада дефектов в смещение фононных частот. Вклад первого порядка не зависит от частоты фона, но приводит к общему сдвигу и расщеплению триплета оптических фононов в кремни. Сдвиг в область низких частот свидетельствует о присутствии растягивающего напряжения в приповерхностном слое подложки [8, 25]. Расщепление триплета на синглет и дублет, допускаемое симметрией, заметно лишь в случае достаточно тонких слоев SOL (5 и 11 нм, см. табл. 3). Еще один вклад в сдвиг линии возникает во втором порядке теории возмущений, он зависит от частоты (рис. 9г) и определяет ширину линий. Из таблицы 3 видно, что величина второго вклада, например, для толщины SOL в 5 нм составляет  $6,1 \text{ см}^{-1}$  в ширину линий и  $+0,36 \text{ см}^{-1}$  в частоту линий. Заметим, что этот вклад в сдвиг заметно меньше вклада первого порядка, который составляет  $-1,2 \text{ см}^{-1}$  для того же образца.

Подобные результаты получены и для SIMOX. Естественная ширина оказалась несколько большей ( $3,4$  по сравнению с  $3,1 \text{ см}^{-1}$  для Unibond), а корреляционный радиус имеет то же значение  $r_v \omega_0 / s = 16$ . Главное отличие заключается в том, что глубина, на которой релаксирует напряжение, в данном случае больше. Так, некоторое различие в ширине линии можно заметить на расстояниях 5 и 20 нм от перехода.

Таким образом, был обнаружен неожиданный эффект: с уменьшением толщины SOL ширина линий КР в подложке увеличивалась при фиксированном расстоянии от лазерного пятна до перехода. При увеличении этого расстояния ширина линий уменьшается, достигая на расстояниях в несколько микрон значения, определяемого естественной шириной. Это говорит о том, что с уменьшением толщины слоя SOL увеличиваются напря-

жения в подложке. Эти напряжения релаксируют на расстоянии в несколько микрон от перехода Si/SiO<sub>2</sub>. Для проверки этого вывода были проведены исследования инфракрасного отражения и шероховатости поверхности SOL.

**3.2.2. Влияние толщины слоя SOL на инфракрасное отражение.** Интерференция в инфракрасном отражении в интервале частот  $400 - 7500 \text{ см}^{-1}$  исследовалась с целью контроля толщины слоя SOL [37]. Вместе с интерференционной картиной была видна особенность в области  $1000 - 1100 \text{ см}^{-1}$ . Сужение этой особенности явно наблюдалось при уменьшении толщины слоя SOL от 203 до 95, а затем и до 42 нм. Происхождение дублетной структуры  $1070 - 1080 \text{ см}^{-1}$  хорошо известно [38 - 43]: оно обусловлено расщеплением трехкратно вырожденного колебания тетраэдра SiO<sub>4</sub>, находящегося в BOX. Присутствие границы раздела изменяет симметрию поля, окружающего тетраэдр, z-мода отщепляется от x- и y-колебаний, благодаря чему и наблюдается дублетная структура с соотношением интенсивностей 1 : 2. Достаточно широкая особенность в исходном образце с толщиной слоя SOL 200 нм расщепляется на два отдельных колебания, когда толщина слоя становится меньше 40 нм. Исходя из отношения интенсивностей, z-колебанию приписывается меньшее значение частоты, а их общее смещение в область низких частот свидетельствует о сжимающем характере напряжения в оксидном слое. Для объяснения сужения особенности следует предположить уменьшение напряжений в слое SOL по мере уменьшения толщины. Относительное изменение длины связи в молекуле можно оценить, аппроксимируя потенциальную энергию степенным законом  $r^{-n}$ , где для типичных оксидов  $n$  близко к 5. Тогда относительное изменение частоты колебания  $\delta\omega/\omega = (n+2)\delta r/2r$ . Поскольку смещение частоты при уменьшении толщины слоя SOL составляет  $50 \text{ см}^{-1}$ , изменение длины связи Si - O оценивается в 1 %.

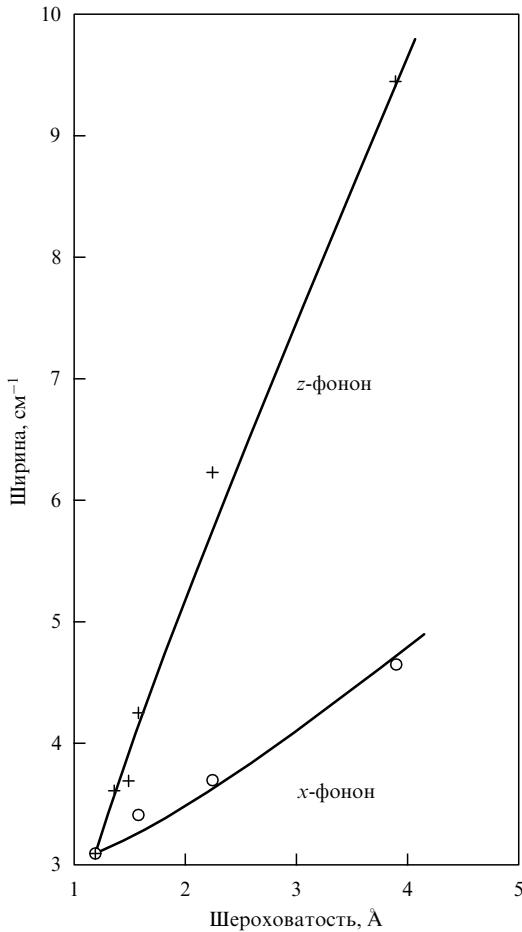
**3.2.3. Корреляция спектров КР с поверхностной шероховатостью.** Измерения поверхностной шероховатости с помощью туннельного микроскопа [29] показали, что при уменьшении толщины слоя SOL от 203 до 5 нм среднеквадратичная шероховатость увеличивается от 1,5 до 4 Å. Очевидно, имеется прямая связь между поверхностной шероховатостью и упругими напряжениями вблизи перехода. Усредняя шероховатость по достаточно большим участкам поверхности, можно получить соотношение

$$\zeta^2 - \zeta_0^2 = cb_0^2 l^2,$$

связывающее среднюю величину шероховатости  $\zeta^2$  с концентрацией  $c$  дислокаций в приповерхностном слое SOL. Здесь  $\zeta_0^2$  — шероховатость в отсутствие дислокаций,  $b_0$  — порядок величины вектора Бюргерса,  $l$  — средний размер холмов на поверхности в тангенциальном направлении, порождаемых шероховатостью. С другой стороны, используя уравнение (18), для максимальной ширины (в центре линии  $\omega = \Omega(\omega)$ ) мы имеем

$$\Gamma - \Gamma^{\text{nat}} = \alpha(\zeta^2 - \zeta_0^2) \arctan \frac{s^2}{r_v^2 \omega_0 \Gamma}, \quad (20)$$

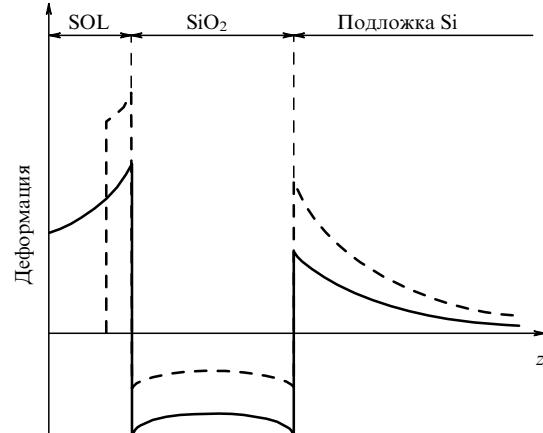
где  $\alpha = r_v^4 \omega_0^3 / 4\pi s^2 b_0^2 l^2$ .



**Рис. 10.** Ширины двух компонент фононного триплета как функции среднеквадратичной шероховатости поверхности слоя SOL образцов серии А. Точки — экспериментальные данные для слоя различной толщины (203, 95, 42, 11 и 5 нм), кривые построены с помощью уравнения (20).

Зависимость (20) показана на рис. 10 сплошной линией вместе с экспериментальными точками для образцов с различной толщиной слоя SOL. Единственный подгоночный параметр  $\alpha = 2,1 \text{ см}^{-1} \text{ Å}^{-2}$  выбран так, чтобы измеренные значения ширины линии  $z$ -фонона и шероховатости совпадали для образца с толщиной слоя SOL 5 нм. Значение  $\alpha = 0,28 \text{ см}^{-1} \text{ Å}^{-2}$  для  $x$ -фонона было получено сравнением констант  $B_{xx}$  и  $B_{zz}$  из табл. 3. С помощью этих данных интересно оценить параметр  $l$  поверхности шероховатости. Используя выражение для  $\alpha$  и полагая  $b_0 = 1 \text{ Å}$ , мы получаем разумное значение для размера холмов на поверхности:  $l = 88 \text{ Å}$ . Образцы, полученные различными способами, отличаются значениями начальной шероховатости (1,2 Å, серия А) и (2,0 Å, серия С).

Основной вывод работы заключается в том, что образцы SOL представляют собой сбалансированную систему, схематически изображенную на рис. 11. Отличительными особенностями этой системы являются, во-первых, присутствие сжимающего напряжения в оксидном слое, которое снижается с уменьшением толщины слоя SOL; во-вторых, растягивающее напряжение в слое SOL, на поверхности которого возникает шероховатость до 4 Å, если слой достаточно тонкий. И, наконец, растягивающее и флюктуирующее напряжение в под-



**Рис. 11.** Распределение напряжений в образце SOI для двух толщин поверхностного слоя SOL.

ложке, следствием которого является деформация, по порядку величины достигающая  $10^{-2}$ . Источником этих напряжений являются переходы Si/SiO<sub>2</sub> между материалами с различным коэффициентом теплового расширения, а также с разным параметром решетки. Оксидный слой граничит с обеих сторон с областями кремния, поэтому утоньшение одной из них (слоя SOL) приводит к увеличению растягивающего напряжения в другой (в подложке). Вместе с тем сжимающее напряжение в оксидном слое уменьшается.

### 3.3. Резонансное взаимодействие распространяющихся и локализованных фононных мод

До сих пор мы рассматривали взаимодействие распространяющихся фононных мод с дефектами. Вместе с тем при наличии дефектов могут появиться и локализованные фононные колебания [44–46]. Между точечными дефектами с одной стороны и линейными или плоскими с другой существует важное различие. В последнем случае, согласно квантовой механике, локализованные состояния могут возникать при достаточно слабом взаимодействии фононов с дефектами, появляясь у границы  $\omega_0$  непрерывного спектра. Тогда мы сталкиваемся с трудной проблемой учета резонансного взаимодействия локализованных мод с распространяющимися фононными модами непрерывного спектра.

Численные расчеты с использованием различных моделей [47, 48] проводились с целью определить влияние плоских дефектов упаковки на фоновый спектр политипов SiC. Для решения задачи в аналитическом виде [49] удобно снова использовать технику функций Грина. Предполагая потенциал дефекта короткодействующим ( $v(\mathbf{q}) = v_0$  в уравнении (13)) и удерживая члены более высокого порядка по этому потенциальному, чем это делалось до сих пор, получаем уравнение Дайсона для фононной функции Грина в виде

$$D(\mathbf{k}, \omega)^{-1} = D_0(k, \omega)^{-1} + cv_0 \left( 1 + v_0 \sum_{\mathbf{q}} D(\mathbf{q}, \omega) \right)^{-1}, \quad (21)$$

где последнее слагаемое представляет собой собственную энергию фонона в линейном по концентрации приближении. Мы ограничились случаем малой концентрации дефектов, когда среднее расстояние между дефек-

тами ( $r_c \propto c^{-1/2}$  в случае линейных дефектов) велико по сравнению с длиной свободного пробега фононов. Отметим два обстоятельства: во-первых, если разложить по степеням  $v_0$  уравнение (21), мы придем к уравнению типа (12). Во-вторых, если подставить  $D_0$  вместо  $D$  в интеграл и отделить мнимую часть, то в пределе  $\Gamma \rightarrow 0$  возникнет выражение (8), полученное во втором порядке по  $v_0$ .

Полюсы гриновской функции дают спектр системы. В отсутствие дефектов — это распространяющиеся фононныe состояния, которым соответствуют полюсы  $D_0$ . Если имеется всего один дефект, то в выражение для собственной энергии вместо  $D$  надо подставить  $D_0$ , и тогда при надлежащем знаке константы связи может появиться полюс, который описывает локализованное состояние. Частота этого состояния находится из уравнения:

$$1 + v_0 \sum_{\mathbf{q}} D_0(\mathbf{q}, \omega) = 0.$$

Однако при конечной концентрации дефектов надо сохранить под интегралом  $D$ . Получившееся уравнение (21) представляет собой интегральное уравнение для функции Грина  $D(\mathbf{q}, \omega)$ . Это уравнение учитывает резонансное взаимодействие локализованных состояний и состояний непрерывного спектра.

Интегральное уравнение может быть сведено к алгебраическому [49]. Для этого в случае точечных дефектов мы введем новую неизвестную функцию  $\zeta$  и комплексную переменную  $\zeta_0$

$$D(\mathbf{k}, \omega) = (\zeta - s^2 k^2)^{-1}, \quad \zeta_0 = \omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma^{\text{nat}}.$$

Тогда уравнение (21) дает

$$\zeta = \zeta_0 + c\omega_0^2 \left( \frac{\kappa}{\lambda} - \kappa + \frac{\pi}{2} \sqrt{-\zeta} \right)^{-1}. \quad (22)$$

В случае линейных дефектов

$$D(\mathbf{k}, \omega) = (\zeta - s^2 k_{\perp}^2)^{-1}, \quad \zeta_0 = \omega_0^2 - s^2 k_z^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma^{\text{nat}},$$

и мы получаем

$$\zeta = \zeta_0 + c\omega_0^2 \left( \frac{1}{\lambda} - \ln \frac{\kappa^2}{-\zeta} \right)^{-1}. \quad (23)$$

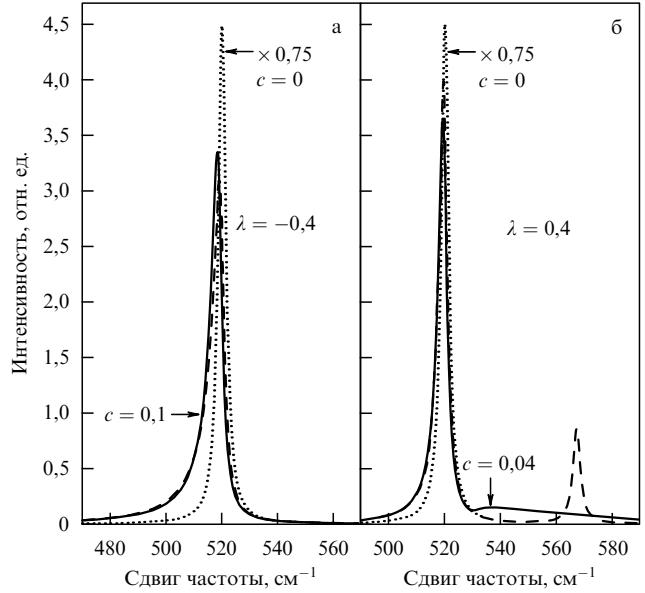
Для плоских дефектов

$$D(\mathbf{k}, \omega) = (\zeta - s^2 k_z^2)^{-1}, \quad \zeta_0 = \omega_0^2 - s^2 k_{\parallel}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma^{\text{nat}},$$

находим

$$\zeta = \zeta_0 + c\omega_0^2 \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{\omega_0}{\sqrt{-\zeta}} \right)^{-1}, \quad (24)$$

где  $\lambda$  — безразмерная константа связи фононов с дефектами, пропорциональная  $v_0$ ;  $c$  — безразмерная атомная концентрация дефектов на единицу объема, площади или длины для случая точечных, линейных или плоских дефектов соответственно;  $k \sim s/a$  — параметр обрезания порядка дебаевской частоты, ось  $z$  взята вдоль направления линейного дефекта, двумерный вектор  $\mathbf{k}_{\parallel}$  выбран вдоль плоского дефекта. Ветви функций  $\sqrt{-\zeta}$  и  $\ln(-\zeta)$  берутся в верхней комплексной полуплоскости.



**Рис. 12.** Спектры КР (сплошные кривые), полученные решением уравнения (24) в присутствии плоских дефектов для отрицательного (а) и положительного (б) значений константы связи  $\lambda$ ;  $c$  — концентрация дефектов на единицу длины. Штриховыми кривыми показано борновское приближение. В этом приближении локальное колебание представлено пиком при  $\omega = 570 \text{ см}^{-1}$  (б), который размыается в точном решении. Для  $c = 0$  спектры показаны пунктирными кривыми.

Фактически каждое из уравнений (22)–(24) представляет собой систему двух уравнений для вещественной и мнимой частей  $\zeta$ . При этом удобно вместо  $\zeta$  ввести вещественные переменные  $x$  и  $y$ :

$$-\zeta = \sqrt{x^2 + y^2} \exp \left[ i \left( \frac{\pi}{2} - \arctan \frac{x}{y} \right) \right],$$

предполагая  $y > 0$  и  $-\pi/2 < \arctan z < \pi/2$  в соответствии с определенным выше выбором ветвей функции. Подобная форма используется и для  $\zeta_0$  с заменой  $x \rightarrow \omega^2 - \omega_0^2$  и  $y \rightarrow \omega\Gamma^{\text{nat}}$ . Вычисляя  $\text{Im } \zeta^{-1}$ , находим спектр КР с возбуждением длинноволнового ( $k = 0$ ) оптического фона.

Два примера вычисленных спектров КР для случая плоских дефектов показаны на рис. 12. Расчеты сделаны в предположении, что ветвь оптических фононов имеет максимум в центре зоны Бриллюэна с частотой  $\omega_0 = 520 \text{ см}^{-1}$  при  $k = 0$ . Как видно из рис. 12а (константа связи отрицательна и локализованное состояние отсутствует), резонансная линия, соответствующая возбуждению длинноволнового фона из непрерывного спектра, асимметрична. Уширение больше с низкочастотной стороны пика, что и приводит к асимметрии. Это эффект фононной плотности конечных состояний: упругое взаимодействие с дефектами вносит вклад в фононную ширину только в области  $\omega < \omega_0$ , куда возможны фононные переходы при рассеянии на дефектах.

Если константа связи положительна (рис. 12б), то существуют локализованные состояния с частотой выше границы непрерывного спектра  $\omega > \omega_0$ . Их вклад в спектр КР имеет форму протяженного континуума с шириной, пропорциональной  $\sqrt{c}$ . Такая зависимость является результатом резонансного взаимодействия

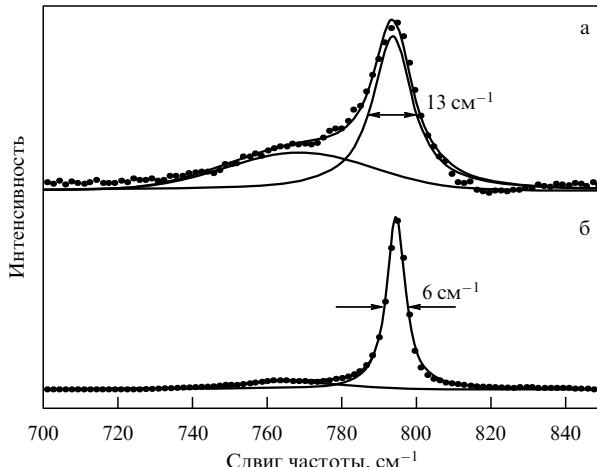


Рис. 13. Спектры КР от 3C-SiC с плоскими дефектами из работы [46]: (а) до отжига, (б) после отжига.

локализованных состояний с близким непрерывным спектром. Мы получили бы обычную форму спектра локальных колебаний с максимумом (показана пунктирной кривой), если бы в правую часть уравнения Дайсона (21) вместо  $D$  подставили функцию нулевого приближения  $D_0$ . Такой спектр не отличается от точного лишь при большой константе связи, когда локализованные состояния появляются далеко от границы непрерывного спектра. Их вклад в спектр КР имеет лоренцеву форму и существенно меньше по величине, которая в этом случае пропорциональна концентрации дефектов.

Отметим, что при отрицательном значении константы связи локализованные состояния связаны с минимумом ветви оптических фононов, и их частоты тогда ниже границы непрерывного спектра. Соответствующую картину спектра (рис. 13) с широким плато дали численные расчеты в работе [47].

#### 4. Кулоновские эффекты в одноосном полупроводнике

Хорошо известно [50], что кулоновское поле, возбуждающееся при оптических колебаниях в решетках с дипольным моментом (например, в кристалле SiC), снимает трехкратное вырождение в центре зоны Бриллюэна. Частота продольных оптических колебаний становится больше частоты поперечных. В некубических кристаллах (например, в гексагональных и ромбоэдрических политипах того же SiC) с кулоновским полем связано и другое явление, а именно частоты оптических колебаний оказываются зависящими от направления распространения фонона: при  $k = 0$  частоты зависят от направления волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Это довольно необычное явление как с физической, так и с математической точки зрения: собственные значения динамической матрицы, вычисленные при  $\mathbf{k} = 0$ , зависят, тем не менее, от направления вектора  $\mathbf{k}$ . Причина этого явления кроется в неаналитической зависимости динамической матрицы от направления  $\mathbf{k}$ , что обусловлено дальнодействующим кулоновским полем.

Как уже отмечалось, в микрорамановой спектроскопии применяется фокусировка как падающего, так и отраженного световых пучков. При этом благодаря зависимости частоты поглощенного фона от направ-

ления его волнового вектора линия КР в некубическом кристалле оказывается более уширенной.

Эффекты дальнодействующего диполь-дипольного взаимодействия известны в сегнетоэлектриках [51]. Недавние численные расчеты [52, 53] явно обнаруживают зависимость частот оптических фононов от направления волнового вектора в центре зоны Бриллюэна у полупроводников типа  $A^3B^5$ .

Однако в случае одноосных политипов SiC задачу можно решить, не прибегая к численным расчетам, а основываясь лишь на соображениях симметрии [54]. Рассмотрим сначала фоновый спектр кубического политипа 3C-SiC, в элементарной ячейке которого имеются два атома. Для ближайшей окрестности центра зоны Бриллюэна, где  $k \ll \pi/a$  ( $a$  — параметр решетки), можно расщепить акустические и оптические моды путем разложения динамической матрицы по степеням вектора  $\mathbf{k}$ . В результате для оптических мод в нулевом приближении по  $\mathbf{k}$  получается система трех уравнений вида

$$(\phi - M'\omega^2)\mathbf{u} = \mathbf{f}, \quad (25)$$

где  $M'$  — приведенная масса двух атомов (Si и C) в элементарной ячейке,  $\phi$  — диагональный элемент силовой матрицы (в кубическом кристалле существует только единственный такой элемент матрицы  $3 \times 3$ ). При вычислении  $\phi$  всегда можно ограничиться некоторым числом ближайших соседей. Однако эффект дальнодействующего кулоновского поля нельзя учесть таким образом. Он может быть представлен в виде силы  $\mathbf{f} = Z\mathbf{E}$ , действующей на эффективный заряд  $Z$ , причем само электрическое поле  $\mathbf{E}$  должно определяться по заданному полю оптических смещений  $\mathbf{u}$  с помощью уравнений Максвелла.

Исключая из уравнений Максвелла магнитное поле, можно выразить электрическое поле  $\mathbf{E}$  через поляризацию  $\mathbf{P}$ :

$$\mathbf{E} = \frac{-4\pi[\mathbf{k}(\mathbf{k}\mathbf{P}) - \omega^2\mathbf{P}/c^2]}{k^2 - \omega^2/c^2}. \quad (26)$$

Частота  $\omega$ , которая нас интересует, имеет порядок частоты оптических фононов, т.е.  $10^3$  см<sup>-1</sup>, а волновой вектор фона, если он возбуждается светом, равен по порядку величины волновому вектору света (в комбинационном рассеянии он определяется переданным импульсом), что составляет  $10^5$  см<sup>-1</sup>. Это означает, что выполнено условие  $k \gg \omega/c$  (область, где это условие нарушается, называется поляритонной). Тогда в (26) следует пренебречь членами с  $c^2$ , после чего связь электрического поля с поляризацией приобретает простой, но сингулярный вид:

$$\mathbf{E} = \frac{-4\pi\mathbf{k}(\mathbf{k}\mathbf{P})}{k^2}. \quad (27)$$

В длинноволновом приближении ( $k \ll \pi/a$ ), которым мы ограничиваемся, поляризация связана с дипольным моментом элементарной ячейки  $Z\mathbf{u}$ :  $\mathbf{P} = NZ\mathbf{u} + \chi\mathbf{E}$ , где  $\chi$  — атомная поляризуемость,  $N$  — число элементарных ячеек в единице объема. Выражая с помощью последних соотношений  $\mathbf{E}$  через  $\mathbf{u}$  и пользуясь уравнениями движения (25), находим для кубического кристалла частоты поперечных ( $\omega_{TO}^2 = \phi/M$ ) и продольных

$(\omega_{\text{LO}}^2 = \phi/M + \omega_{\text{pi}}^2)$  оптических фононов, где

$$\omega_{\text{pi}} = \left( \frac{4\pi N Z^2}{M' \epsilon_\infty} \right)^{1/2}$$

— плазменная частота ионов и  $\epsilon_\infty = 1 + 4\pi\chi$ . Несмотря на то, что направление вектора  $\mathbf{k}$  входит явно в связь  $\mathbf{E}$  с  $\mathbf{P}$ , частоты оптических колебаний не зависят от направления, как и должно быть для кубического кристалла.

Анизотропия некубических политипов SiC, как известно, мала вследствие того, что ближайшее окружение сохраняет кубическую симметрию. Введем тензор статической деформации  $\epsilon_{ij}$ , с помощью которого будем описывать отличие элементов динамической матрицы некубического политипа от кубического. Тогда фононный спектр некубического политипа можно получить следующим образом. Вначале разложим силовую матрицу по степеням  $u_{ij}$  и найдем частоты так называемых "сильных" мод. Затем надо учесть то обстоятельство, что у некубических политипов в элементарной ячейке имеется больше двух атомов, благодаря чему появляются дополнительные оптические "слабые" моды. Их можно получить с помощью фолдинга, т.е. свертыванием зоны Бриллюэна кубического политипа в направлении главной оси  $z$  в такое число раз, которое соответствует увеличению числа атомов в элементарной ячейке. Процедура фолдинга была предложена в работе [55], а сдвиг частот и интенсивность слабых мод в оптическом поглощении и комбинационном рассеянии были рассчитаны в [56].

Динамическая матрица может содержать лишь инварианты (относительно преобразований симметрии кристалла), составленные из компонент тензора  $u_{ij}$ . Существуют два таких инварианта первого порядка  $u_{zz}$  и  $u_{xx} + u_{yy}$  в осях кристалла. Далее, всегда можно зафиксировать объем исходного воображаемого кристалла, т.е. положить  $u_{ii} = 0$ . Остается всего один инвариант, например  $u_{zz}$ , и его можно написать, добавив лишь к элементу  $zz$ . Наконец, можно учесть также малую анизотропию тензора поляризуемости, два главных значения которого  $\chi_{xx}$  и  $\chi_{zz}$  различны в одноосном кристалле. Таким образом, для сильных мод получается вместо (25) система уравнений

$$\begin{pmatrix} \beta + \tilde{\omega}_{\text{pi}}^2 n_x^2 - \omega^2 & \tilde{\omega}_{\text{pi}}^2 n_x n_y & \tilde{\omega}_{\text{pi}}^2 n_x n_z \\ \tilde{\omega}_{\text{pi}}^2 n_x n_y & \beta + \tilde{\omega}_{\text{pi}}^2 n_y^2 - \omega^2 & \tilde{\omega}_{\text{pi}}^2 n_y n_z \\ \tilde{\omega}_{\text{pi}}^2 n_x n_z & \tilde{\omega}_{\text{pi}}^2 n_y n_z & \alpha + \tilde{\omega}_{\text{pi}}^2 n_z^2 - \omega^2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} = 0, \quad (28)$$

где

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{k}}{k}, \quad \alpha = \frac{\phi}{M'}, \quad \beta = \alpha + bu_{zz},$$

$$\tilde{\omega}_{\text{pi}}^2 = \frac{4\pi N Z^2}{M' [1 + 4\pi(\chi_{xx} \sin^2 \theta + \chi_{zz} \cos^2 \theta)]}.$$

Выберем плоскость  $uz$  так, чтобы вектор  $\mathbf{k}$  лежал в этой плоскости, и обозначим через  $\theta$  угол между  $\mathbf{k}$  и осью  $z$ :  $n_x = 0$ ,  $n_z = \cos \theta$  и  $n_y = \sin \theta$ . Тогда кулоновская часть матрицы (28) диагонализуется с помощью унитарного

преобразования

$$U_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (29)$$

и задача об определении фононных частот сводится к диагонализации матрицы

$$\begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta \cos^2 \theta + \alpha \sin^2 \theta & (\beta - \alpha) \sin \theta \cos \theta \\ 0 & (\beta - \alpha) \sin \theta \cos \theta & \beta \sin^2 \theta + \alpha \cos^2 \theta + \tilde{\omega}_{\text{pi}}^2 \end{pmatrix}. \quad (30)$$

Решение этой задачи очевидно. Имеется одно попечное колебание ( $\text{TO}_1$ ) с частотой  $\omega_{\text{TO}_1}^2 = \beta$ , поляризованное в направлении  $x$ , и две моды в плоскости  $uz$  с частотами:

$$\omega_{2,3}^2(\theta) = \frac{1}{2} (\tilde{\omega}_{\text{pi}}^2 + \alpha + \beta) \pm \frac{1}{2} \{ [\tilde{\omega}_{\text{pi}}^2 + (\alpha - \beta) \cos 2\theta]^2 + (\alpha - \beta)^2 \sin^2 2\theta \}^{1/2}. \quad (31)$$

Подчеркнем, что выражение (31) дает частоты оптических фононов в центре зоны Бриллюэна, но они зависят от направления волнового вектора. Эта зависимость возникает в результате совместного влияния кулоновского поля и кристаллической анизотропии. В отсутствие кулоновского поля ( $\tilde{\omega}_{\text{pi}}^2 = 0$ ) частоты  $\omega_2^2 = \alpha$ ,  $\omega_3^2 = \beta$  и угловой зависимости нет. В изотропном случае ( $\alpha = \beta$ ,  $\chi_{xx} = \chi_{zz}$ ) формула (31) дает спектр кубического кристалла.

В предельном случае, когда кристаллическая анизотропия мала по сравнению с кулоновским взаимодействием ( $|\alpha - \beta| \ll \tilde{\omega}_{\text{pi}}^2$ ), одна из  $uz$ -мод оказывается почти поперечной ( $\text{TO}_2$ ), а другая почти продольной ( $\text{LO}$ ), и соответствующие частоты можно записать в виде

$$\begin{aligned} \omega_{\text{TO}_2}^2(\theta) &= \beta \cos^2 \theta + \alpha \sin^2 \theta, \\ \omega_{\text{LO}}^2(\theta) &= \tilde{\omega}_{\text{pi}}^2 + \beta \sin^2 \theta + \alpha \cos^2 \theta. \end{aligned} \quad (32)$$

Угловые зависимости частоты (32) показаны на рис. 14а, где  $\rho = \tilde{\omega}_{\text{pi}}^2$ ; зависимости такого вида (с постоянным  $\rho$ ) впервые были предложены Лоудоном [57]. На рисунке 14б изображена линия КР при широкой апертуре падающего лазерного луча; асимметрия линии обусловлена угловой дисперсией.

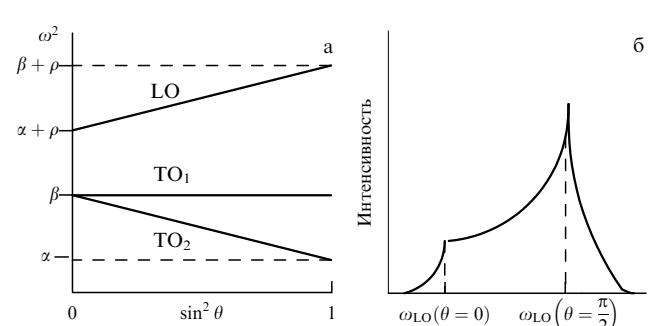


Рис. 14. (а) Зависимость частоты оптической моды в одноосном кристалле от угла  $\theta$  между направлением волнового вектора  $\mathbf{k}$  и главной  $c$ -осью.  $\text{TO}_1$ -мода поляризована перпендикулярно  $c$ - $\mathbf{k}$  плоскости.  $\text{LO}$ -мода продольна, а  $\text{TO}_2$  поперечна лишь в случае, когда эффект кристаллической анизотропии мал по сравнению с кулоновским взаимодействием. (б) Влияние угловой дисперсии на форму КР-линии  $\text{LO}$ -моды в одноосном кристалле.

Заметим, что в выражениях (32) от угла зависит и  $\tilde{\omega}_{\text{pi}}^2$ . Однако анизотропия поляризуемости внутренних оболочек может оказаться менее существенной, чем кристаллическая анизотропия, приводящая к различию  $\alpha$  и  $\beta$ . Тогда существует закон сохранения, а именно сумма квадратов частот  $yz$ -мод не зависит от направления. Например,

$$\begin{aligned} \omega_{\text{TO}_2}^2(\theta = 0) + \omega_{\text{LO}}^2(\theta = 0) &= \\ = \omega_{\text{TO}_2}^2\left(\theta = \frac{\pi}{2}\right) + \omega_{\text{LO}}^2\left(\theta = \frac{\pi}{2}\right). \end{aligned} \quad (33)$$

В том, что этот закон работает, можно убедиться на примере политипа 6H-SiC, где угловая зависимость оптических частот известна из эксперимента [58, 55]. При распространении вдоль кристаллической оси ( $\theta = 0$ )  $\text{TO}_2$ - и  $\text{TO}_1$ -моды вырождены, и их частоты равны  $\sqrt{\beta}$ . Экспериментальное значение частоты для 6H-SiC политипа составляет  $797 \text{ см}^{-1}$  (с погрешностью около  $1 \text{ см}^{-1}$ ). Соответствующее значение частоты продольной моды  $\omega_{\text{LO}}(\theta = 0) = (\omega_{\text{pi}}^2 + \alpha)^{1/2}$ . Для распространения перпендикулярно оси ( $\theta = \pi/2$ ),  $\omega_{\text{TO}_2}(\pi/2) = \sqrt{\alpha}$  (экспериментальное значение  $788 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\omega_{\text{LO}}(\theta = \pi/2) = (\omega_{\text{pi}}^2 + \beta)^{1/2}$  (эксперимент дает  $970 \text{ см}^{-1}$ ). Отсюда получается  $\omega_{\text{pi}} = 552,9 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha = 788^2 \text{ см}^{-2}$ ,  $\beta = 797^2 \text{ см}^{-2}$  и, наконец,  $\omega_{\text{LO}}(\theta = 0) = (\omega_{\text{pi}}^2 + \alpha)^{1/2} = 962,6 \text{ см}^{-1}$ , что совпадает в пределах погрешности с экспериментальным значением.

## 5. Влияние носителей заряда на дисперсию и затухание фононов

Проблема взаимодействия фононов с электронами проводимости имеет принципиальное значение для различных разделов физики твердого тела и прежде всего для сверхпроводимости. Именно поэтому она постоянно привлекает внимание теоретиков. В эксперименте отмечено влияние свободных носителей на продольные оптические фононы в полупроводниках [59] и металлах [60, 61] (см. обзор [62], а также недавнюю работу [63], выполненную на высокотемпературном сверхпроводнике  $\text{Nd}_{1.86}\text{Ce}_{0.14}\text{CuO}_{4+\delta}$  с использованием рентгеновского неупругого рассеяния). Такое влияние легко объяснить, поскольку продольные колебания, например, в полярном диэлектрике сопровождаются электрическим полем, которое и взаимодействует с носителями. Это взаимодействие имеет дальнодействующий характер. О нем иногда говорят как о кулоновской экранировке и описывают с помощью уравнений Максвелла.

Вместе с тем, фононные колебания сопровождаются деформацией решетки, и их влияние в длинноволновом приближении должно приводить к изменению локального электронного спектра  $\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ . Известны два типа соответствующего деформационного взаимодействия. Для акустических ветвей — это взаимодействие Фрёлиха. В длинноволновом пределе акустическая деформация сводится к простому сдвигу, который не должен сказываться на электронах. Такое взаимодействие может содержать лишь производные от смещения, т. е. тензор деформации  $\varepsilon_{ij}$

$$\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \varepsilon_0(\mathbf{p}) + \zeta_{ij}(\mathbf{p}) \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}, t).$$

Для кубического кристалла оно принимает вид

$$\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \varepsilon_0(\mathbf{p}) + \zeta(\mathbf{p}) \operatorname{div} \mathbf{u}(\mathbf{r}, t), \quad (34)$$

где  $\zeta(\mathbf{p})$  — скалярная функция электронного импульса.

Для оптических фононов возможно локальное деформационное взаимодействие вида

$$\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \varepsilon_0(\mathbf{p}) + \zeta_i(\mathbf{p}) u_i(\mathbf{r}, t), \quad (35)$$

где константа связи  $\zeta_i(\mathbf{p})$  является векторной функцией.

Существенное различие этих двух типов заключается в том, что в случае (34) лишь продольная фононная мода взаимодействует с электронами. Кроме того, они различаются по симметрии: в первом случае рассматриваемое фононное представление должно допускать существование тензорной функции, во втором — векторной.

В работе [64] (см. также [65]), используя диаграммную технику, А.Б. Мигдал пришел к выводу, что взаимодействие Фрёлиха приводит к существенной перенормировке фононного спектра. А именно скорость акустических фононов должна изменяться по порядку величины:  $\tilde{s} = s(1 - 2\lambda)^{1/2}$ , где  $\lambda \sim \zeta^2$  — безразмерная константа электрон-фононного взаимодействия. Отсюда видно, что следует ожидать существенного смягчения акустической моды, а при  $\lambda \rightarrow 1/2$  даже возникает неустойчивость. Этот результат противоречит представлению Борна—Оппенгеймера об адиабатичности электрон-фононной системы, согласно которому легкие электроны должны следовать за относительно медленным колебанием решетки, и поэтому изменение фононного спектра должно быть малым по параметру неадиабатичности  $\sqrt{m/M}$ , где  $m$  и  $M$  — массы электрона и иона соответственно. В рамках адиабатического приближения (см., например, [50]) само электрон-фононное взаимодействие (34), (35) возникает лишь из-за отклонения от адиабатичности. В гамильтониане системы появляются два слагаемых, которые при расчете фононных перенормировок, как показали Бровман и Каган [66], компенсируют друг друга так, что остающийся вклад содержит параметр неадиабатичности. Использование одного из слагаемых типа гамильтониана Фрёлиха в стандартной диаграммной технике является, таким образом, некорректным.

В то же время в большом числе работ на основе кинетического уравнения вычислялось затухание звука в металлах (см. обзор [67]), которое непосредственно представляет электрон-фононную перенормировку. Было показано, что влияние электрон-фононного взаимодействия действительно мало в меру параметра неадиабатичности. А именно изменение скорости звука  $\delta s = \tilde{s} - s$  и затухание  $\Gamma$  для фонона с волновым вектором  $k$  и частотой  $\omega_k = sk$  даются формулой

$$\frac{\delta s}{s} - i \frac{\Gamma}{\omega_k} = \lambda \begin{cases} \frac{s^2}{v_F^2} - i \frac{\pi s}{2v_F}, & kv_F > |\omega_k + i\tau^{-1}|, \\ \frac{\omega_k}{\omega_k + i\tau^{-1}}, & kv_F < |\omega_k + i\tau^{-1}|, \end{cases} \quad (36)$$

где  $\tau$  — электронное время релаксации,  $v_F$  — фермиевская скорость. Заметим, что параметр неадиабатичности  $s/v_F \sim \sqrt{m/M}$  входит в первую из формул (36) явно, а во второй появляется при учете области применимости.

Электрон-фононная константа связи  $\lambda$  пропорциональна плотности состояний на ферми-поверхности  $v_0 \sim m^* p_F / \pi^2$  и квадрату деформационного потенциала

$\zeta_{ik}$ . Требование сохранения числа электронов при включении электрон-фононного взаимодействия приводит к тому, что в изотропном случае  $\lambda$  обращается в нуль, и Мигдал, рассматривая изотропный случай, должен был бы получить таким образом нулевой результат.

Большие перенормировки (в частности, огромная дисперсия — порядка фермиевской скорости) предсказывались и для оптических фононов [68–70]. В недавней работе М. Райзера [71] несколько исправил положение, рассмотрев экранировку дальнодействующего электрического поля, возникающего при продольных оптических колебаниях (по-видимому, впервые влияние кулоновской экранировки на оптические фононы отмечалось в работе [72]; см. также [73]). Большая дисперсия исчезла, но электрон-фононное взаимодействие вошло в результат нефизическим образом.

В эксперименте до сих пор не наблюдали огромной дисперсии оптических фононов. Специальные поиски ее в осмии [74] в длинноволновой области  $k v_F < |\omega + i\tau^{-1}|$ , где она, согласно [68–70], должна была бы наблюдаваться, дают обычное значение дисперсии  $d\omega/dk \sim 10^6$  см  $s^{-1}$  при фермиевской скорости  $v_F = (3-5) \times 10^7$  см  $s^{-1}$ . С экспериментальной точки зрения, по-видимому, хорошую возможность для исследования электрон-фононного взаимодействия представляют связанные фонон-плазмонные моды в легированных полупроводниках. Две такие моды  $L^\pm$  многократно наблюдались в экспериментах по комбинационному рассеянию (см., например, [75]). Однако при интерпретации экспериментальных данных всегда использовалась теория, в которой принималась во внимание лишь кулоновская экранировка; эффект деформационного (фрёлиховского) взаимодействия игнорировался.

Мы приведем здесь теоретические результаты [76], полученные с учетом экранировки, деформационного взаимодействия, а также времени релаксации электронов и фононов. Следует отметить, что экранировка определяется диэлектрической функцией  $\epsilon(k, \omega)$ . При сравнении экспериментальных данных с теорией обычно используется либо друдевская форма проводимости, либо так называемое приближение Линдхарда–Мермина [77], которое представляет собой достаточно искусственно обобщение формулы Линдхарда на случай электронных столкновений. Формулу Линдхарда имеет смысл применять, когда переданный волновой вектор  $k$  сравним с фермиевским импульсом электронов  $p_F$ . Электрон-фононное взаимодействие наиболее заметно в сильнолегированных полупроводниках с высокой концентрацией носителей, которые в таких условиях являются вырожденными даже при комнатных температурах. Наиболее заметный эффект возникает при  $k v_F \sim \omega$ , где  $v_F$  — фермиевская скорость и  $\omega$  — фононная частота, и обычно при исследованиях комбинационного рассеяния на образцах с концентрацией носителей более  $10^{17}$  см $^{-3}$  выполняется условие  $k \ll p_F$ . Это условие позволяет вместо приближения Линдхарда–Мермина последовательно использовать метод кинетического уравнения.

## 6. Комбинационное рассеяние взаимодействующими электронами и фононами

Для того чтобы учесть электроны проводимости и возбуждаемое при колебаниях решетки электрическое

поле  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ , запишем эффективный гамильтониан (10), описывающий комбинационное рассеяние, в общем виде

$$\mathcal{H} = \frac{e^2}{mc^2} \int d^3r \mathcal{N}(\mathbf{r}, t) U(\mathbf{r}, t), \quad (37)$$

где обозначение  $U(\mathbf{r}, t)$  введено для произведения вектор-потенциалов падающего и рассеянного света:

$$A^{(i)}(\mathbf{r}, t) A^{(s)}(\mathbf{r}, t) = U(\mathbf{r}, t) = \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] U(\mathbf{k}, \omega),$$

$\mathbf{k} = \mathbf{k}^{(i)} - \mathbf{k}^{(s)}$ ,  $\omega = \omega^{(i)} - \omega^{(s)}$  — переданные импульс и частота соответственно.

Оператор

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}, t) = \gamma \hat{n}(\mathbf{r}, t) + g_j \hat{u}_j(\mathbf{r}, t) + g_E E(\mathbf{r}, t) \quad (38)$$

линеен по операторам числа электронов  $\hat{n}$ , фононных смещений  $\hat{u}_j$  и поля  $E$ . Поляризации векторов  $\hat{u}_j(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ ,  $A^{(i)}(\mathbf{r}, t)$  и  $A^{(s)}(\mathbf{r}, t)$  включены в константы связи. Например, вершина, описывающая рассеяние света с рождением электрон-дырочных пар с учетом возможных резонансных переходов электронов между зонными состояниями во втором порядке теории возмущений имеет вид

$$\begin{aligned} \gamma(\mathbf{p}) = e_\alpha^{(i)} e_\beta^{(s)} & \left[ \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m} \sum_n \left( \frac{p_{fn}^\beta p_{nf}^\alpha}{\epsilon_f(\mathbf{p}) - \epsilon_n(\mathbf{p}) + \omega^{(i)}} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{p_{fn}^\beta p_{nf}^\alpha}{\epsilon_f(\mathbf{p}) - \epsilon_n(\mathbf{p}) - \omega^{(s)}} \right) \right]. \end{aligned}$$

В квазиклассическом приближении флуктуации электронной плотности

$$\langle\langle \gamma \hat{n}(\mathbf{r}, t) \rangle\rangle = \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \gamma(\mathbf{p}) f_p(\mathbf{r}, t), \quad (39)$$

усредненные квантовомеханически и статистически, вычисляются с помощью функции распределения электронов  $f_p(\mathbf{r}, t)$ . Легко получить оценку деформационно-оптической и электрооптической вершин  $g_j \sim 1/a^4$ ,  $g_E \sim 1/ea$ , а также электронной вершины  $\gamma(\mathbf{p}) \sim m/m^*$ , где  $a$  — параметр решетки и  $m^*$  — эффективная масса электрона.

Величину  $U(\mathbf{r}, t)$  можно рассматривать как внешнюю силу и определить обобщенную восприимчивость в линейном отклике на эту силу:

$$\langle\langle \mathcal{N}(\mathbf{k}, \omega) \rangle\rangle = -\chi(\mathbf{k}, \omega) U(\mathbf{k}, \omega). \quad (40)$$

Затем с помощью флуктуационно-диссилиационной теоремы можно написать связь

$$K(\mathbf{k}, \omega) = \frac{2}{1 - \exp(-\omega/T)} \operatorname{Im} \chi(\mathbf{k}, \omega) \quad (41)$$

восприимчивости с фурье-компонентой корреляционной функции

$$K(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \langle\langle \mathcal{N}^\dagger(\mathbf{r}, t) \mathcal{N}(\mathbf{r}', t') \rangle\rangle, \quad (42)$$

которая в силу однородности зависит от  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$  и  $t - t'$ .

Сечение КР выражается формулой

$$\frac{d\sigma}{d\omega^{(s)} d\Omega^{(s)}} = \frac{k_z^{(s)} \omega^{(s)}}{\pi c} \left( \frac{2e^2}{c\hbar m\omega^{(i)}} \right)^2 K(\mathbf{k}, \omega) |U(\mathbf{k}, \omega)|^2, \quad (43)$$

где  $k_z^{(s)}$  — нормальная компонента волнового вектора (зависящая от параллельной компоненты и частоты  $\omega^{(s)}$ ) в рассеянной волне. Мы не останавливаемся здесь на поверхностных явлениях, связанных с отражением электронов от поверхности образца (см. [78, 79]). Скин-эффект для падающего и рассеянного поля можно учесть посредством интегрирования  $|U(\mathbf{k}, \omega)|^2$  по нормальной компоненте  $k_z$ , что дает фактор  $1/\text{Im}(k_z^{(i)} + k_z^{(s)})$ . Получившееся сечение оказывается безразмерным и дает долю неупругого рассеянного света по отношению к интенсивности падающего луча.

Таким образом, задача сводится к нахождению обобщенной восприимчивости. Чтобы ее решить, удобно использовать кинетическое уравнение. В согласии с концепцией адиабатического приближения функцию нулевого приближения  $f_0[\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) - \mu]$  надо считать зависящей от локального электронного спектра:

$$\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \varepsilon_0(\mathbf{p}) + \zeta_j(\mathbf{p}) u_j(\mathbf{r}, t) + \gamma(\mathbf{p}) U(\mathbf{r}, t).$$

Здесь использовано взаимодействие с электронами в форме (35) и учтено слагаемое (37), (38); взаимодействие (34) подробно рассмотрено в работе [80].

Из условия сохранения числа электронов находится изменение химического потенциала

$$\mu = \mu_0 + \langle \gamma(\mathbf{p}) \rangle U(\mathbf{r}, t) + \langle \zeta_j(\mathbf{p}) \rangle b_j(\mathbf{r}, t),$$

что сводится к перенормировке вершин

$$\gamma(\mathbf{p}) \rightarrow \gamma(\mathbf{p}) - \langle \gamma(\mathbf{p}) \rangle, \quad \zeta_j(\mathbf{p}) \rightarrow \zeta_j(\mathbf{p}) - \langle \zeta_j(\mathbf{p}) \rangle. \quad (44)$$

Угловыми скобками обозначено интегрирование по ферми-поверхности

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{v_0} \int (\dots) \frac{2 dS_F}{v(2\pi)^3},$$

нормированное на плотность состояний  $v_0$  так, что выполняется условие  $\langle 1 \rangle = 1$ .

Для добавки к электронной функции распределения

$$f_p(\mathbf{r}, t) - f_0[\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) - \mu] = -\frac{df_0}{d\varepsilon} \delta f_p(\mathbf{r}, t) \quad (45)$$

получается уравнение, которое в фурье-компонентах имеет вид

$$\begin{aligned} -i(\omega - \mathbf{k}\mathbf{v}) \delta f_p(\mathbf{k}, \omega) &= \\ &= \psi_p(\mathbf{k}, \omega) - \frac{1}{\tau} [\delta f_p(\mathbf{k}, \omega) - \langle \delta f_p(\mathbf{k}, \omega) \rangle], \end{aligned} \quad (46)$$

где

$$\psi_p(\mathbf{k}, \omega) = e\mathbf{v}\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) - i\omega [\zeta_j(\mathbf{p}) u_j(\mathbf{k}, \omega) + \gamma(\mathbf{p}) U(\mathbf{k}, \omega)].$$

Здесь стоит производная по времени от изменения электронной энергии под влиянием различных факторов: кулоновского поля, деформационного взаимодействия (35), а также взаимодействия (37), (38), описывающего комбинационное рассеяние. Интеграл столкновений записан в  $\tau$ -приближении так, чтобы выполнялось

4\*

уравнение непрерывности для электронного заряда. Время релаксации  $\tau$  определяется столкновениями электронов с фононами, дефектами и т.д.; способы его вычисления хорошо известны [81, 82].

Взаимодействие фононов с электронами и полем  $U(\mathbf{r}, t)$  появляется также в уравнении движения для фононов:

$$\begin{aligned} (\omega_k^2 - \omega^2) u_j(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{Z}{M'} E_j(\mathbf{k}, \omega) - \frac{gU(\mathbf{k}, \omega)}{M'N} - \\ &- \frac{1}{M'N} \int \frac{2d^3p}{(2\pi)^3} \zeta_j(\mathbf{p}) \delta f_p(\mathbf{k}, \omega), \end{aligned} \quad (47)$$

куда входят среднее значение смещения  $u_j(\mathbf{k}, \omega)$ , приведенная масса элементарной ячейки  $M'$ , число элементарных ячеек в единице объема  $N$ . Последнее слагаемое в правой части формулы (47) — производная от гамильтониана по смещению  $u_j$ . В случае взаимодействия (34) это слагаемое заменяется на

$$+ \frac{ik_j}{M'N} \int \frac{2d^3p}{(2\pi)^3} \zeta(\mathbf{p}) \delta f_p(\mathbf{k}, \omega).$$

Естественную ширину можно учесть, произведя в окончательных результатах замену  $\omega_k^2 \rightarrow \omega_k^2 - i\omega^{\text{nat}}$ .

Поскольку наша задача заключается в изучении влияния носителей, будем считать известной фононную частоту  $\omega_k$ , которая должна вычисляться в отсутствие электрического поля  $E$  и в пренебрежении всеми неадиабатическими поправками. В длинноволновом приближении ее можно записать в виде  $\omega_k^2 = \omega_0^2 \pm s^2 k^2$ , где  $s$  имеет порядок обычной скорости звука в металлах, а знак соответствует максимуму или минимуму фононной ветви.

Поле  $\mathbf{E}$ , описывающее электрон-фононное взаимодействие, дается уравнением Максвелла (27), откуда видно, что оно является продольным и определяется продольной компонентой поляризации.

Для того чтобы продольные и поперечные волны не зацеплялись, будем считать, что переданный волновой вектор направлен по оси симметрии кристалла, которую примем за ось  $z$ . Уравнение  $\text{div } \mathbf{D} = 0$  в фурье-компонентах имеет вид  $D_z(\mathbf{k}, \omega) = 0$ , т.е.

$$\begin{aligned} \varepsilon_\infty E(\mathbf{k}, \omega) + 4\pi N Z u_z(\mathbf{k}, \omega) &+ \\ + \frac{4\pi ie}{k} \int \frac{2d^3p}{(2\pi)^3} \delta f_p(\mathbf{k}, \omega) - 4\pi g_E U(\mathbf{k}, \omega) &= 0, \end{aligned} \quad (48)$$

где первое слагаемое описывает вклад заполненных электронных состояний, второе — вклад в поляризацию фононных колебаний, третье —  $P_e$ , вклад носителей заряда с плотностью  $\rho = -\text{div } \mathbf{P}_e$ , и последнее — вклад поля  $U(\mathbf{r}, t)$ , определяемый по общему правилу дифференцированием гамильтониана (37), (38):  $P = -\partial H/\partial E = -g_E U$ .

Уравнения (46)–(48) являются полной системой уравнений рассматриваемой задачи. Используя решение кинетического уравнения, можно привести уравнение движения для фононов (47) и уравнение Пуассона (48) к виду

$$(\tilde{\omega}_j^2 - \omega^2) u_j(\mathbf{k}, \omega) - \frac{\tilde{Z}}{M'} E_j(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{\tilde{g}_j U(\mathbf{k}, \omega)}{M'N}, \quad (49)$$

$$\varepsilon_e(\mathbf{k}, \omega) E(\mathbf{k}, \omega) + 4\pi N \tilde{Z} u_z(\mathbf{k}, \omega) = 4\pi \tilde{g}_E U(\mathbf{k}, \omega). \quad (50)$$

Дизелектрическая проницаемость электронной системы оказывается равной

$$\epsilon_e(\mathbf{k}, \omega) = \epsilon_\infty + \epsilon_\infty \frac{k_0^2}{k^2} \left[ 1 - \frac{\langle \omega / \Delta_p \rangle}{1 - \langle i / \Delta_p \rangle / \tau} \right], \quad (51)$$

где  $\Delta_p = \omega - kv_z + i\tau^{-1}$  и  $k_0^2 = 4\pi e^2 v_0 / \epsilon_\infty$  — параметр экранировки Томаса–Ферми. Перенормированные деформационным взаимодействием фононная частота, эффективный ионный заряд и вершины определяются выражениями

$$\tilde{\omega}_j^2 = \omega_k^2 + \frac{\omega v_0}{M'N} \left( \left\langle \frac{\zeta_j^2(\mathbf{p})}{\Delta_p} \right\rangle + \frac{i \langle \zeta_j(\mathbf{p}) / \Delta_p \rangle^2}{\tau - \langle i / \Delta_p \rangle} \right), \quad (52)$$

$$\tilde{Z} = Z - \frac{iev_0}{N} \left( \left\langle \frac{v_z \zeta_j(\mathbf{p})}{\Delta_p} \right\rangle + \frac{i \langle v_z / \Delta_p \rangle \langle \zeta_j(\mathbf{p}) / \Delta_p \rangle}{\tau - \langle i / \Delta_p \rangle} \right), \quad (53)$$

$$\tilde{g}_j = g_j + \omega v_0 \left( \left\langle \frac{\zeta_j(\mathbf{p}) \gamma(\mathbf{p})}{\Delta_p} \right\rangle + \frac{i \langle \zeta_j(\mathbf{p}) / \Delta_p \rangle \langle \gamma(\mathbf{p}) / \Delta_p \rangle}{\tau - \langle i / \Delta_p \rangle} \right), \quad (54)$$

$$\tilde{g}_E = g_E - iev_0 \left( \left\langle \frac{v_z \gamma(\mathbf{p})}{\Delta_p} \right\rangle + \frac{i \langle v_z / \Delta_p \rangle \langle \gamma(\mathbf{p}) / \Delta_p \rangle}{\tau - \langle i / \Delta_p \rangle} \right), \quad (55)$$

а заряд  $\tilde{Z}$  отличается от  $Z$  (53) знаком перед слагаемым, дающим перенормировку. Уравнением (49) можно пользоваться как для продольных, так и для поперечных фононов. В последнем случае надо положить поле  $E = 0$ .

Для восприимчивости получается следующий результат

$$\chi(\mathbf{k}, \omega) = \chi_e(\mathbf{k}, \omega) + \frac{\tilde{g}_j^2 \epsilon_e(\mathbf{k}, \omega) / NM' - 4\pi \tilde{g}_E \tilde{g}_E (\tilde{\omega}_j^2 - \omega^2) - 4\pi \tilde{g}_j (\tilde{g}_E \tilde{Z} + \tilde{g}_E \bar{Z}) / M'}{(\tilde{\omega}_j^2 - \omega^2) \epsilon_e(\mathbf{k}, \omega) + 4\pi N \tilde{Z} \bar{Z} / M'}, \quad (56)$$

где

$$\chi_e(\mathbf{k}, \omega) = -\omega v_0 \left( \left\langle \frac{\gamma^2(\mathbf{p})}{\Delta_p} \right\rangle + \frac{i \langle \gamma(\mathbf{p}) / \Delta_p \rangle^2}{\tau - \langle i / \Delta_p \rangle} \right),$$

а  $\tilde{g}_E$  отличается от  $\tilde{g}_E$  (55) знаком перед вторым слагаемым.

### 6.1. Электронное комбинационное рассеяние

Формулы (41), (43) и (56) описывают комбинационное рассеяние с рождением различных возбуждений в электрон-фононной системе. Если положить  $\tilde{g}_j = g_E = \tilde{Z} = \bar{Z} = 0$ , то получится рассеяние с возбуждением электрон-дырочных пар:

$$\chi(\mathbf{k}, \omega) = \chi_e(\mathbf{k}, \omega) + \frac{4\pi \tilde{g}_E^2}{\epsilon_e(\mathbf{k}, \omega)}, \quad (57)$$

причем в выражении для  $\tilde{g}_E$  (55) следует оставить лишь слагаемое в круглых скобках. Для произвольного электронного спектра выражение (57) можно вычислить в пределе больших и малых значений параметра  $\kappa = kv_F / (\omega + i\tau^{-1})$ . При  $|\kappa| \gg 1$  формула (51) дает

$$\epsilon_e(\mathbf{k}, \omega) = \epsilon_\infty \left\{ 1 + \left( \frac{k_0}{k} \right)^2 \left[ 1 + i \frac{\pi \omega}{k} \left\langle \frac{\delta(\mu)}{v} \right\rangle \right] \right\}, \quad (58)$$

где  $\mu = \mathbf{v}\mathbf{k}/vk$  и  $\delta(x)$  — функция Дирака. Мнимая часть здесь называется затуханием Ландау, и соответствующее

комбинационное рассеяние

$$\text{Im } \chi(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\pi \omega}{k} \left\langle \frac{\gamma^2(\mathbf{p}) \delta(\mu)}{v} \right\rangle \quad (59)$$

было рассчитано впервые применительно к сверхпроводникам в работе [83]. В изотропном случае оно обращается в нуль [84] благодаря условию (44).

В противоположном "грязном" предельном случае  $|\kappa| \ll 1$  первое слагаемое в (57), описывающее рождение электрон-дырочных пар,

$$\text{Im } \chi_e(\mathbf{k}, \omega) = \langle \gamma^2(\mathbf{p}) \rangle \frac{\omega \tau}{(\omega \tau)^2 + 1}, \quad (60)$$

было получено в работе [85] с помощью техники функций Грина.

Второе слагаемое в (57) дает рассеяние с возбуждением плазмона. В этом случае полезно разложение по  $k$  дизелектрической функции

$$\epsilon_e(k, \omega) = \epsilon_\infty \left( 1 - \frac{\omega_{pe}^2 + k^2 w}{\omega(\omega + i\tau^{-1})} \right), \quad (61)$$

где не зависящий от  $k$  член связан с друлевской проводимостью, причем электронная плазменная частота dается интегралом по ферми-поверхности  $\omega_{pe}^2 = k_0^2 \langle v_z^2 \rangle$ . Комплексный коэффициент

$$w = \frac{k_0^2 (\langle v_z^4 \rangle + i \langle v_z^2 \rangle^2 / \omega \tau)}{(\omega + i\tau^{-1})^2}$$

определяет дисперсию плазмона. Для квадратичного электронного спектра  $\langle v_z^2 \rangle = v_F^2 / 3$  и  $\langle v_z^4 \rangle = v_F^4 / 5$ . Поскольку мы положили  $g_E = 0$ ,  $k$ -разложение вершины  $\tilde{g}_E$  имеет вид

$$\tilde{g}_E = -\frac{iev_0 k \langle \gamma(\mathbf{p}) v_z^2 \rangle}{(\omega + i\tau^{-1})^2}.$$

Поэтому интенсивность плазмонного пика пропорциональна  $k^2$  в соответствии с общими требованиями к динамическому структурному фактору.

### 6.2. Комбинационное рассеяние поперечными фононами

Сечение рассеяния поперечными фононами можно получить, положив в выражении (56)  $\tilde{Z} = \bar{Z} = \tilde{g}_E = 0$ :

$$\chi(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\tilde{g}_{TO}^2 / NM'}{\tilde{\omega}_{TO}^2 - \omega^2 - i\omega \Gamma^{\text{nat}}}. \quad (62)$$

Отделяя вещественную и мнимую части, перепишем это выражение в виде

$$\text{Im } \chi(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{NM'} \frac{\omega \Gamma \tilde{\omega}_{TO}^2 + [\text{Re } \tilde{\omega}_{TO}^2 - \omega^2] \text{Im } \tilde{\omega}_{TO}^2}{[\text{Re } \tilde{\omega}_{TO}^2 - \omega^2]^2 + (\omega \Gamma)^2}, \quad (63)$$

а  $\tilde{\omega}_{TO}$ ,  $\tilde{g}_{TO}$  даны в (52) и (54). Сдвиг и ширину резонансной кривой

$$\Delta\omega_k = \text{Re} \frac{\tilde{\omega}_{TO}^2 - \omega_k^2}{2\omega_k}, \quad \Gamma = \Gamma^{\text{nat}} - \text{Im} \frac{\tilde{\omega}_{TO}^2}{\omega_k}$$

находим с помощью выражения (52), в котором вершина должна соответствовать поперечному фонону, поляри-

зованныому, для определенности, в направлении оси  $x$ :  $\zeta_j(\mathbf{p}) = \zeta_x(\mathbf{p})$ . В предельном случае  $\kappa \gg 1$  получаем

$$\tilde{\omega}_{\text{TO}}^2 = \omega_k^2 + \frac{v_0 \omega_k}{k} \left\langle \zeta_x^2(\mathbf{p}) \left( -i\pi + \frac{2\omega_k}{kv} \right) \frac{\delta(\mu)}{v} \right\rangle \quad (64)$$

и при  $\kappa \ll 1$

$$\tilde{\omega}_{\text{TO}}^2 = \omega_k^2 + \frac{\omega_k}{\omega_k + i\tau^{-1}} \left( \langle \zeta_x^2(\mathbf{p}) \rangle + \frac{k^2 \langle v_z^2 \zeta_x^2(\mathbf{p}) \rangle}{(\omega_k + i\tau^{-1})^2} \right). \quad (65)$$

Подчеркнем, что перенормировка частоты определяется плотностью состояний  $v_0$  и отклонением взаимодействия от среднего значения  $\langle \zeta_x(\mathbf{p}) \rangle - \langle \zeta_x(\mathbf{p}) \rangle$ , которое, естественно, обращается в нуль в изотропном случае. Видно, что вследствие взаимодействия поперечные фононы уширяются и становятся более жесткими. Максимальная относительная перенормировка имеет порядок  $\lambda a_F m^* \omega / m |\omega + i\tau^{-1}|$  при  $kv \sim |\omega + i\tau^{-1}|$ , где  $\lambda$  — безразмерная электрон-фононная константа и  $m^*$  — эффективная масса электрона.

Из выражения (63) также следует, что форма линии при электрон-фононном взаимодействии оказывается асимметричной, поскольку у  $\tilde{\omega}_{\text{TO}}$  появляется мнимая часть. Это явление (возникновение асимметрии узкого резонанса в силу его взаимодействия с широким континуумом) носит название резонанса Фано [86]. Предельные выражения для  $\tilde{\omega}_{\text{TO}}$  (54) получаются из (64) и (65) заменой  $\zeta_x^2(\mathbf{p}) \rightarrow \zeta_x(\mathbf{p}) \gamma(\mathbf{p})$ .

### 6.3. Комбинационное рассеяние

#### продольными фонон-плазмонными модами

В неполярном кристалле рассеяние на продольных фононах отличается от рассеяния на поперечных лишь заменой константы  $g_{\text{TO}} \rightarrow g_{\text{LO}}$ , и в кубическом кристалле эти константы равны. В полярном кристалле или кристалле с носителями появляется, кроме того, вклад в (56) возбуждаемого кулоновского поля с константой  $g_E$ . Формула упрощается в пределе  $k = 0$ , когда из уравнений (53) и (55) следует, что эффективный заряд и электрооптическая константа не перенормируются электрон-фононным взаимодействием:  $\tilde{Z} = \bar{Z} = Z$ ,  $\tilde{g}_E = g_E$ . Перенормируются частота продольных фононов  $\tilde{\omega}_0$  (52) и деформационно-оптическая константа  $\tilde{g}_{\text{LO}}$  (54); соответствующие предельные выражения подобны формулам (64) и (65). Сказанное выше о симметрии ТО-линии применимо и к LO-фонону.

Поскольку диэлектрическая проницаемость электрон-фононной системы в длинноволновом пределе равна

$$\epsilon(0, \omega) = \epsilon_e(0, \omega) + \frac{4\pi N Z^2}{M'(\tilde{\omega}_0^2 - i\omega \Gamma^{\text{nat}} - \omega^2)}, \quad (66)$$

то второе слагаемое в формуле (56) имеет полюсы при условии  $\epsilon(0, \omega) = 0$ , которое и определяет частоты  $\omega_{\pm}$  связанных фонон-плазмонных мод при  $k = 0$ . Если частоты релаксации электронов и фононов  $\tau^{-1} = \Gamma^{\text{nat}} = 0$ , а также деформационный потенциал  $\zeta_{\text{LO}}(\mathbf{p}) = 0$ , то получится известная формула для частот

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2}(\omega_{\text{pe}}^2 + \omega_{\text{LO}}^2) \pm \frac{1}{2}[(\omega_{\text{pe}}^2 + \omega_{\text{LO}}^2)^2 - 4\omega_{\text{pe}}^2 \omega_{\text{LO}}^2]^{1/2}, \quad (67)$$

где  $\omega_{\text{TO}} = \omega_k$  — частота поперечного фона при  $k = 0$ ,  $\omega_{\text{LO}}^2 = \omega_{\text{TO}}^2 + \omega_{\text{pi}}^2$  и  $\omega_{\text{pi}}^2 = 4\pi N Z^2 / \epsilon_{\infty} M'$ .

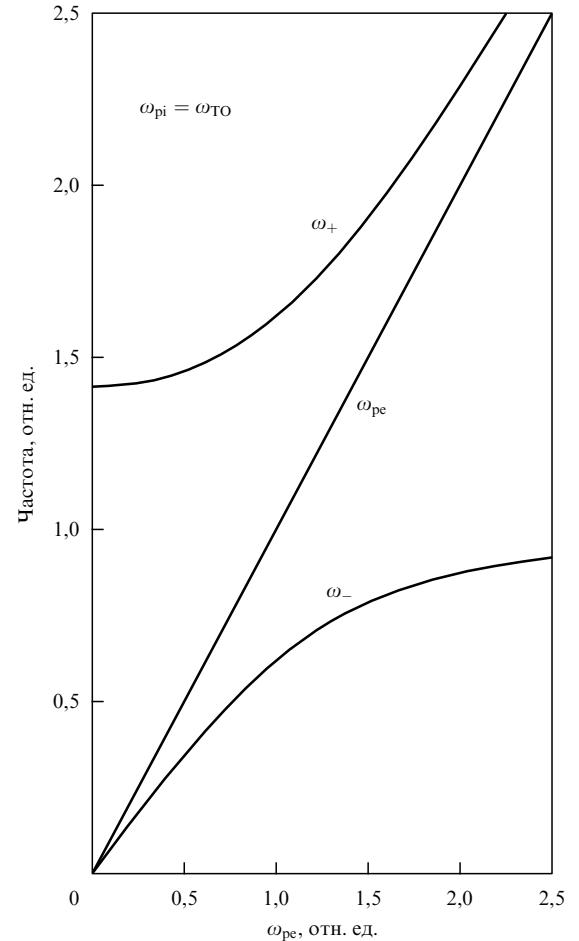


Рис. 15. Зависимость при  $k = 0$  частоты (в единицах  $\omega_{\text{TO}}$ ) фонон-плазмонных мод от плазменной частоты электронов (в единицах  $\omega_{\text{TO}}$ ), т.е. от концентрации свободных электронов. Выбрано соотношение частот  $\omega_{\text{pi}} = \omega_{\text{TO}}$ , при этом  $\omega_{\text{LO}}/\omega_{\text{TO}} = \sqrt{2}$ .

График зависимости частот  $\omega_{\pm}$  от концентрации носителей, точнее от  $\omega_{\text{pe}}/\omega_{\text{TO}}$ , показан на рис. 15. Верхняя кривая начинается при  $\omega_{\text{LO}}$  и стремится к электронной плазменной частоте  $\omega_{\text{pe}}$ . Нижняя кривая начинается как  $\omega_{\text{pe}} \omega_{\text{TO}} / \omega_{\text{LO}}$  и выходит на значение  $\omega_{\text{TO}}$ . Таким образом, наблюдая в оптической области продольную моду и добавляя электроны, мы заметим переход от частоты  $\omega_{\text{LO}}$  к  $\omega_{\text{TO}}$ . Это результат кулоновской экранировки.

В длинноволновом пределе,  $k = 0$ , комбинационное рассеяние продольными модами вычислялось Хоном и Фаустом в работе [87] в пренебрежении как электрон-фононным деформационным взаимодействием, так и релаксационными процессами. Для этого случая формулу (56) можно переписать в виде

$$\chi(0, \omega) = \frac{(4\pi g_E)^2}{\epsilon_{\infty} \epsilon(0, \omega)} \left[ \frac{\epsilon_e(0, \omega) A^2 \chi_I}{\epsilon_{\infty}} - \frac{\epsilon_{\infty}}{4\pi} - 2A \chi_I \right], \quad (68)$$

где

$$\chi_I = \frac{NZ^2}{M'(\omega_{\text{TO}}^2 - i\omega \Gamma^{\text{nat}} - \omega^2)}, \quad A = \frac{C \omega_{\text{TO}}^2 M' \epsilon_{\infty}}{4\pi NZ^2}$$

и  $C = g_{\text{LO}} Z / g_E M \omega_{\text{TO}}^2$  — так называемый коэффициент Фауста — Генри. Выражение (68) совпадает с формулой Хона и Фауста (см., например, [88], уравнение (3.1)).

При  $k \neq 0$  частоты связанных мод определяются полюсами выражения (56), т.е. уравнением

$$(\tilde{\omega}_j^2 - i\omega\Gamma^{\text{nat}} - \omega^2)\epsilon_e(\mathbf{k}, \omega) + \frac{4\pi N \tilde{Z} \bar{Z}}{M'} = 0 \quad (69)$$

с перенормированными фононной частотой и ионным зарядом. Перенормировка появляется также в числителе выражения (56). В отсутствие деформационного взаимодействия  $\zeta_{\text{LO}}(\mathbf{p}) = 0$  влияние носителей сказывается в члене  $\text{gLO}\tilde{g}_E$  из-за интерференции с электронным рассеянием  $\gamma(\mathbf{p})$ .

Разложение  $\tilde{g}_E$  имеет вид

$$\tilde{g}_E = g_E - \frac{iev_0 k \langle v_z^2 \gamma(\mathbf{p}) \rangle}{(\omega + i\tau^{-1})^2} \quad (70)$$

при  $|\kappa| \ll 1$  и

$$\tilde{g}_E = g_E + ev_0 k^{-2} (\omega + i\tau^{-1}) \left\langle \gamma(\mathbf{p}) \left( -\frac{\pi}{2} - \frac{i\omega}{kv} \right) \frac{\delta(\mu)}{v} \right\rangle \quad (71)$$

при  $|\kappa| \gg 1$ . Заметим, что мнимая часть у  $\text{gLO}\tilde{g}_E$ , приводящая к асимметрии линии, наиболее заметна при  $\omega\tau \simeq 1$ .

Дисперсия связанных мод схематически показана на рис. 16. Отметим ее поведение при больших  $k$ . Одна из мод, имеющая в основном плазмонный характер, при малой частоте электронных столкновений  $\tau^{-1}$  асимптотически приближается к прямой  $\omega = kv_F$ . Причина этого кроется в сингулярности электронного вклада (51) в диэлектрическую проницаемость

$$\epsilon_e(k, \omega) = \epsilon_\infty + \epsilon_\infty \frac{k_0^2}{k^2} \times \times \left\{ 1 - \frac{\omega}{2kv_F} \left[ \frac{1}{2} \ln \frac{4k^2 v_F^2}{(\omega - kv_F)^2 + \tau^{-2}} - i \frac{\tau^{-1}}{\omega - kv_F} \right] \right\} \quad (72)$$

при  $\tau^{-1} < \omega - kv_F \ll kv_F$ .

Другая мода, фононного типа, обладает относительно малой дисперсией. Эта мода проникает в область  $kv_F \gg \omega$ , и ее затухание здесь убывает с ростом  $k$ . Рассмотрим эту моду подробнее. Второе слагаемое в формуле (52), определяющее перенормированную частоту  $\tilde{\omega}_j$ , меньше первого как при малых, так и при больших  $k$ . Пренебрегая, кроме того, перенормировкой

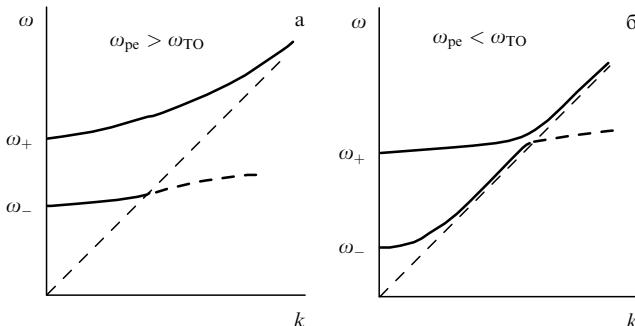


Рис. 16. Дисперсия фонон-плазмонных мод для "металлической",  $\omega_{pe} > \omega_{TO}$ , (а) и полупроводниковой,  $\omega_{pe} < \omega_{TO}$ , (б) концентраций носителей. Штриховые прямые отделяют область  $kv_F > \omega$ , где существует затухание Ландау, а штриховые кривые в этой области изображают затухающие моды.

ионного заряда, которая мала в пределе малых  $|\kappa| \ll 1$ , приведем результат решения уравнения (69) для частоты и затухания моды фононного типа:

1) малая концентрация носителей,  $\omega_{pe} < \omega_{TO}$ ,

$$|\kappa| \ll 1, \quad \omega^2 = \omega_{TO}^2 - i\omega_{TO}\Gamma^{\text{nat}} + \frac{\lambda\omega_{TO}\omega_{TO}^2}{\omega^*} \left( 1 + \frac{\kappa^2}{3} \right) + \frac{(\omega_{pi}\omega_{pe})^2}{\omega_{TO}\omega^*} \left( 1 + \frac{i\kappa^2}{3\tau\omega_{TO}} \right), \quad (73)$$

$$|\kappa| \gg 1, \quad \omega^2 = \omega_{TO}^2 - i\omega_{TO}\Gamma^{\text{nat}} + \frac{\lambda\omega_{TO}\omega_{TO}^2}{kv_F} \left( -i \frac{\pi}{2} + \frac{1}{\kappa} \right) - \frac{3(\omega_{pi}\omega_{pe})^2}{(kv_F)^2} \left( 1 + \frac{i\pi\omega_{TO}}{2kv_F} \right), \quad (74)$$

где  $\omega^* = \omega_{TO} + i/\tau$ .

2) большая концентрация носителей,  $\omega_{pe} \gg \omega_{TO}$ ,

$$|\kappa| \ll 1, \quad \omega^2 = \omega_{TO}^2 - i\omega_{TO}\Gamma^{\text{nat}} + \frac{\lambda\omega_{TO}^3}{\omega^*} \left( 1 + \frac{\kappa^2}{3} \right) - \frac{\omega_{pi}^2\omega_{TO}\omega^*}{\omega_{pe}^2} \left( 1 - \frac{i\kappa^2}{3\tau\omega_{TO}} \right), \quad (75)$$

$$|\kappa| \gg 1, \quad \omega^2 = \omega_{TO}^2 - i\omega_{TO}\Gamma^{\text{nat}} + \frac{\lambda\omega_{TO}^3}{kv_F} \left( -i \frac{\pi}{2} + \frac{1}{\kappa} \right) + \frac{(\omega_{pi}kv_F)^2}{3\omega_{pe}^2} \left( 1 - \frac{i\pi\omega_{TO}}{2kv_F} \right), \quad (76)$$

где  $\omega^* = \omega_{TO} + i/\tau$ . Определение  $\lambda$  зависит от  $\kappa$ :

$$\lambda = \frac{v_0 \langle \zeta^2(\mathbf{p}) \rangle}{M'N\omega_{TO}^2}, \quad \kappa \ll 1,$$

$$\lambda = \frac{v_0 v_F^2 \langle \zeta^2(\mathbf{p}) / v_z^2 \rangle}{M'N\omega_{TO}^2}, \quad \kappa \gg 1.$$

Порядок величины в обоих случаях получается одним и тем же:  $\lambda \sim p_F a m^*/m$ .

Самый существенный эффект кулоновского взаимодействия заключается в экранировке, которая сводится к замене первого слагаемого  $\omega_{LO}^2 \rightarrow \omega_{TO}^2$  в правых частях равенств (73)–(76) при увеличении концентрации носителей. Последние члены в правой части, не содержащие  $\lambda$ , являются малой поправкой в экранировке. Например, при большой концентрации носителей (выражения (75), (76)) они малы по параметру  $\omega_{pi}^2/\omega_{pe}^2 \sim m/M$ . Тем не менее эта поправка существенна в (76), поскольку приводит к дисперсии. Дисперсионным параметром оказывается величина  $v_F\omega_{pi}/\omega_{pe}$ , которая имеет масштаб скорости звука.

Члены с  $\lambda$  описывают влияние деформационного взаимодействия. Подчеркнем еще раз, что в изотропном случае эти члены обращаются в нуль из-за условия сохранения числа электронов при включении электрон-фононного взаимодействия (44). В коротковолновой области (выражения (74), (76)) они явно содержат параметр неадиабатичности  $s/v_F$ , поскольку фононные частоты  $\omega \sim s/a$ . В длинноволновой области (выражения (73), (75)) параметр неадиабатичности сказывается на ширине самой этой области:  $k \ll |\omega + i\tau^{-1}|/v_F$ . Эффекты электрон-фононного взаимодействия здесь растут по мере отклонения ферми-поверхности от сферичности, а также с увеличением концентрации носителей и их эффективной массы; последние величины входят в определение  $\lambda$ .

В предельных случаях малых и больших  $k$  перенормировка частоты дается тем же интегралом по ферми-поверхности  $\langle 1/\Delta_p(k) \rangle$ , что и диэлектрическая функция  $\epsilon_e(k, \omega)$ . Для явных вычислений надо знать форму электронного спектра. В качестве интерполяции на промежуточные значения  $k$  можно использовать значение интеграла, вычисленное для изотропной ферми-поверхности:

$$\langle 1/\Delta_p(k) \rangle = \frac{1}{2kv_F} \ln \frac{1+k}{1-k}, \quad k = \frac{kv_F}{\omega + i\tau^{-1}}, \quad (77)$$

где берется та ветвь  $\ln x$ , которая вещественна для положительных вещественных значений  $x$  с разрезом вдоль отрицательных  $x$ .

Результаты численных расчетов приведены на рис. 17–20, при этом не учитывалось электронное комбинационное рассеяние,  $\gamma(\mathbf{p}) = 0$ , а также использованы типичные значения константы Фауста–Генри  $C = -0,5$  электронной и фононной релаксаций [88, 89];  $\tau^{-1} = 10^{-1}\omega_{\text{TO}}$  и  $\Gamma^{\text{nat}} = 10^{-2}\omega_{\text{TO}}$ . Плазменная частота ионов полагалась равной  $\omega_{\text{pi}} = \omega_{\text{TO}}$ , поэтому  $\omega_{\text{LO}} = \sqrt{2}\omega_{\text{TO}}$ . На рисунках 17–20 частота  $\omega$  приведена в

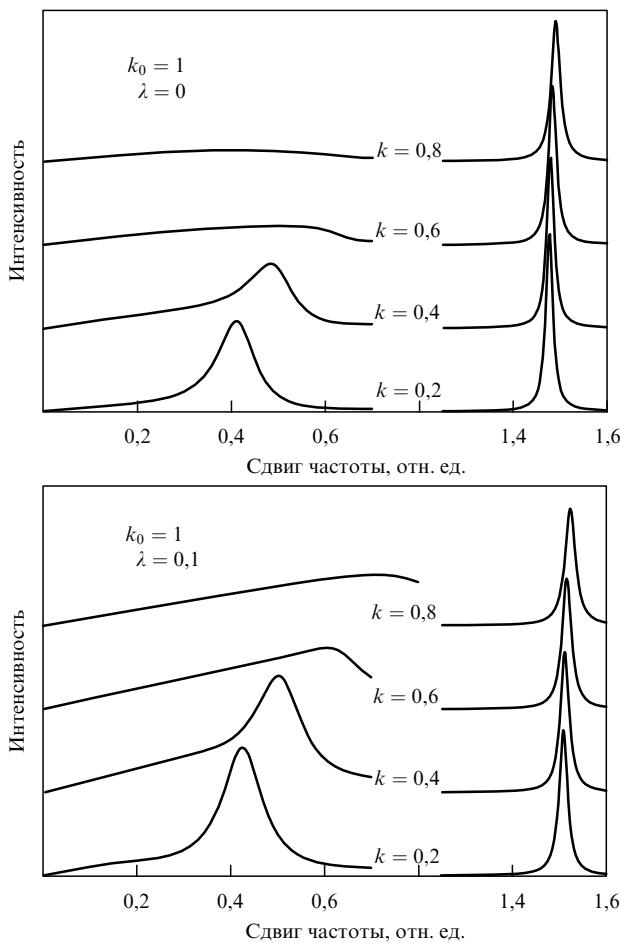


Рис. 17. Спектры КР в зависимости от переданной частоты (в единицах  $\omega_{\text{TO}}$ ) для полупроводника с низкой концентрацией носителей, определяемой параметром Томаса–Ферми  $k_0$  (в единицах  $\omega_{\text{TO}}/v_F$ ), и двух значений электрон–фононной константы  $\lambda$ ; переданный импульс (в единицах  $\omega_{\text{TO}}/v_F$ ) указан на кривых. Выбрано соотношение частот  $\omega_{\text{LO}}/\omega_{\text{TO}} = \sqrt{2}$  и ширин  $\Gamma^{\text{nat}}/\omega_{\text{TO}} = 10^{-2}$ ,  $\tau^{-1}/\Gamma^{\text{nat}} = 10$ . Правый пик имеет в основном фононный характер, левый — плазмонный.

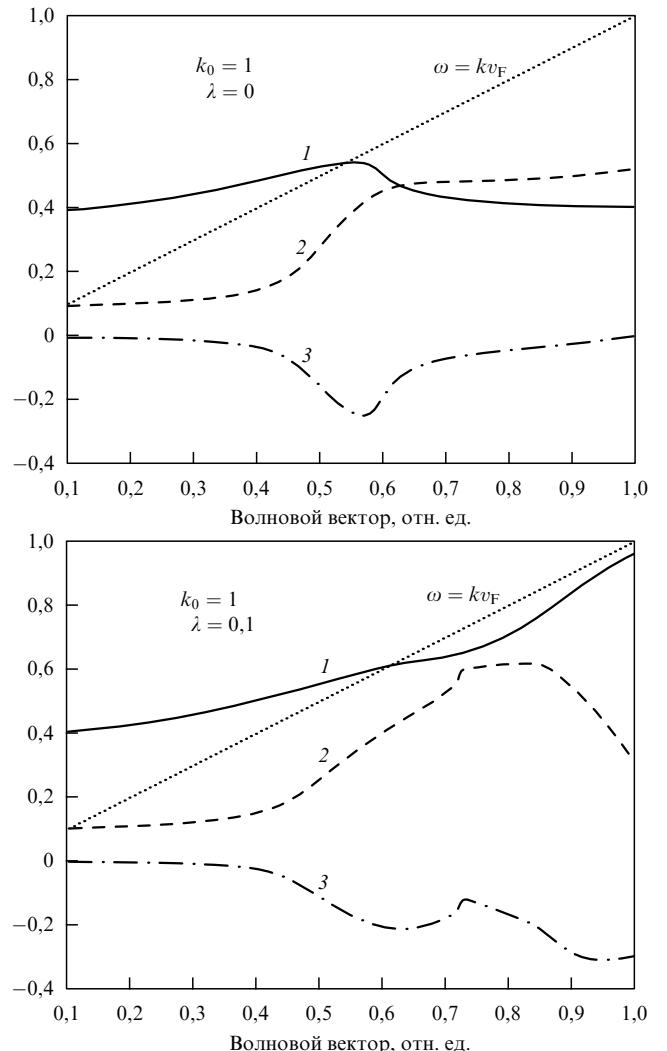


Рис. 18. Дисперсия (1), ширина (2) и асимметрия (3) (в единицах  $\omega_{\text{TO}}$ ) плазмонного пика (левый пик на рис. 17) при малой концентрации носителей. Затухание Ландау существует в области справа от пунктирной прямой.

единицах  $\omega_{\text{TO}}$ , волновой вектор  $k$  и параметр Томаса–Ферми  $k_0$  — в единицах  $\omega_{\text{TO}}/v_F$ . Малая и большая концентрации носителей различаются величиной  $k_0$ ; для квадратичного спектра плазменная частота электронов  $\omega_{\text{pe}} = k_0 v_F / \sqrt{3}$ . На рисунке 17 левый пик при  $\omega/\omega_{\text{TO}} \sim 0,45$  изображает колебание плазмонного типа, а правый, при  $\omega \sim \omega_{\text{LO}} \sim 1,5\omega_{\text{TO}}$ , соответствует колебанию в основном фононного типа существенно большей интенсивности (их относительный масштаб на рис. 17 не соблюден). Когда волновой вектор приближается к границе области  $kv_F > \omega$ , где возникает затухание Ландау (рис. 16б), плазмонный пик уширяется и почти исчезает при  $k = 0,8$ . Интенсивность плазмонного пика увеличивается в сравнении с интенсивностью фононного пика при больших значениях константы  $\lambda$ . Широкий континuum при  $\omega < kv_F$  возникает благодаря возбуждению электрон–дырочных пар.

На рисунке 18 для плазмонного пика показаны: дисперсия (т.е. резонансная частота как функция  $k$ , кривая 1), ширина резонансной кривой на полувысоте (кривая 2) и асимметрия линии (разность правой и левой абсцисс, соответствующих полувысоте, кривая 3) — все

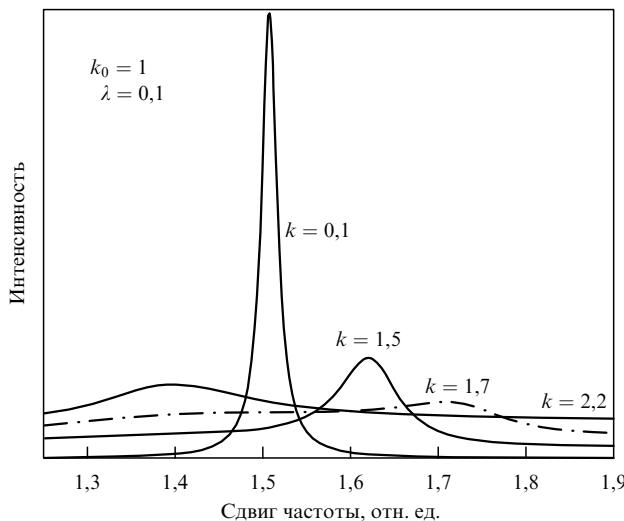


Рис. 19. Резонанс фононного типа при больших переданных импульсах.

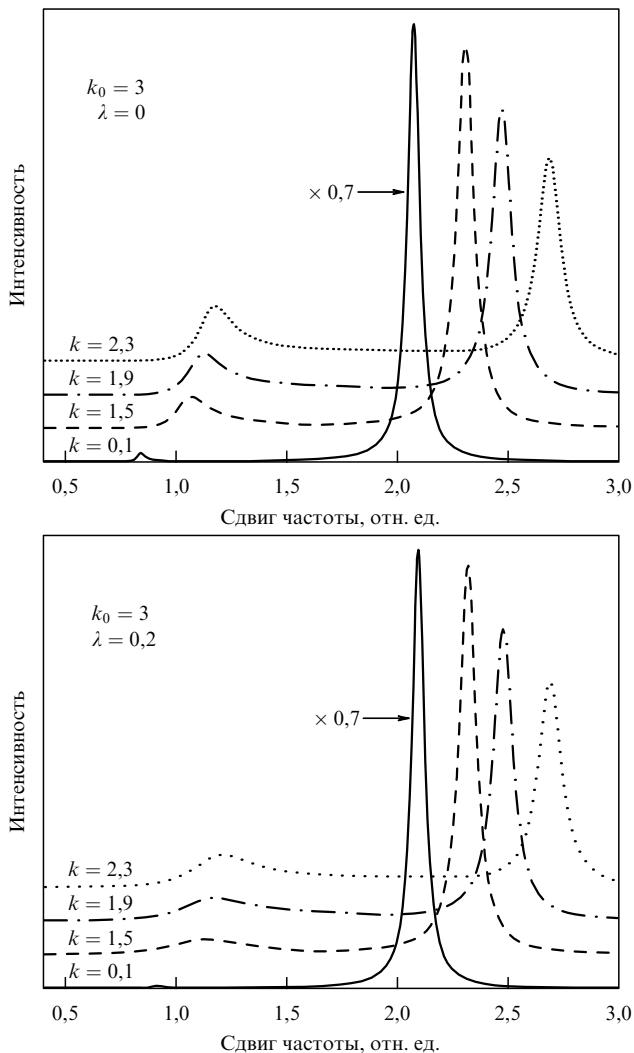


Рис. 20. Спектры КР для сильнолегированного образца. Здесь правый пик имеет в основном плазмонный характер, а левый — фононный.

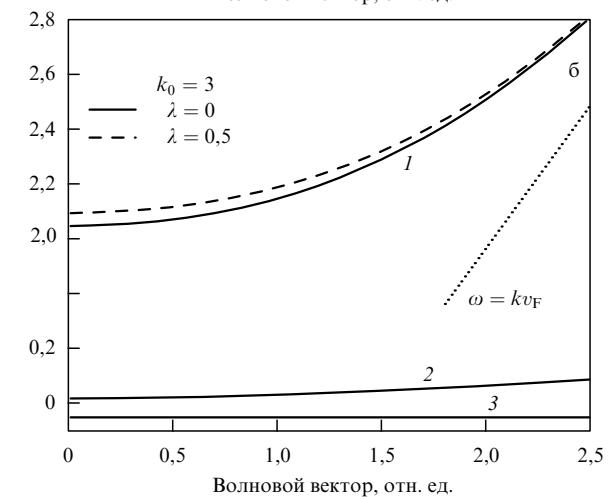
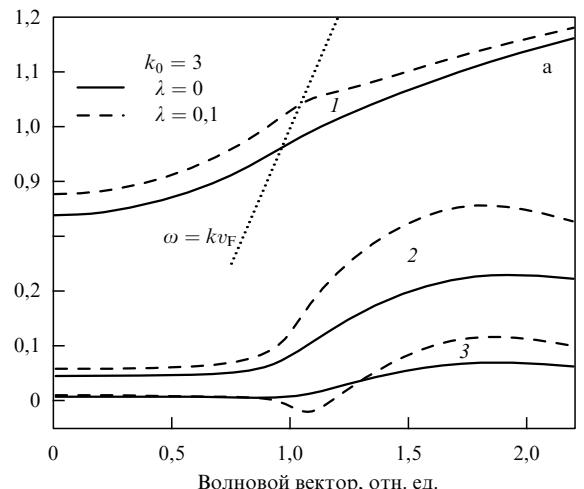


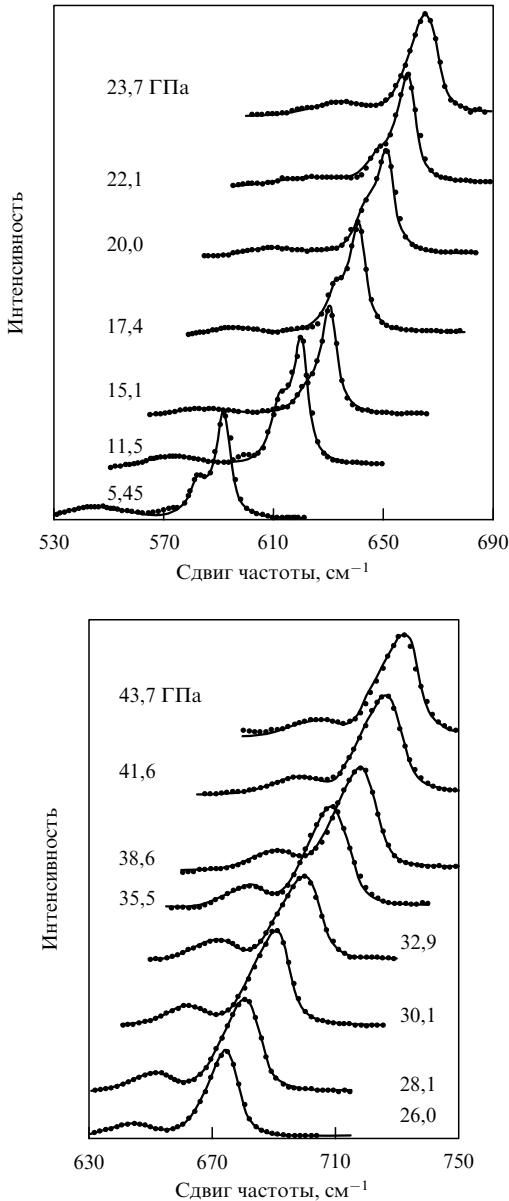
Рис. 21. Дисперсия (1), ширина (2) и асимметрия (3) (в единицах  $\omega/\text{омто}$ ) фононного (а) и плазмонного (б) пиков при большой концентрации носителей.

величины в единицах  $\omega/\text{омто}$ . Ширина и асимметрия существенно увеличиваются, когда пик приближается к области  $kv_F > \omega$ . На рисунке 19 изображено поведение фононного пика вблизи  $\omega = \omega_{\text{LO}}$ . При увеличении  $k$  от 0 до 1,7 фононный пик сдвигается в область больших частот и уширяется — это влияние затухания Ландау (см. рис. 16). Но при  $k > 1,75$  пик появляется со стороны меньших частот,  $\omega \approx 1,4$  и становится более узким при  $k > 2,2$ , поскольку затухание Ландау уменьшается с ростом  $k$  (см. (58)).

Рассчитанные спектры КР для сильнолегированных полупроводников и металлов даны на рис. 20. Продольное колебание, имеющее в основном фононный характер, теперь возбуждается примерно при  $\omega/\omega_{\text{омто}} \sim 1$ . Резонансы асимметричны. Соответствующие дисперсионные зависимости приведены для фононного и плазмонного колебаний на рис. 21. Отчетливо видна особенность при  $k \approx \omega/v_F$ .

#### 6.4. Влияние перехода металл–диэлектрик на фононный спектр

Влияние носителей на фононный спектр мы обсудим на очень ярком примере перехода металл–диэлектрик, который происходит в соединении GaN под давлением. Известно, что в GaN при давлении примерно 20 ГПа



**Рис. 22.** Спектры КР монокристалла GaN под давлением. Сплошными кривыми показан результат сравнения с теорией, уравнения (15)–(17). Видно расщепление в окрестности моды E2 ( $580\text{--}600\text{ см}^{-1}$  при  $P = 5,45\text{ ГПа}$ ). Ширина моды A1 ( $520\text{--}570\text{ см}^{-1}$  при  $P = 5,45\text{ ГПа}$ ) существенно больше благодаря взаимодействию с носителями; в полупроводниковом состоянии (выше 22 ГПа) ширина становится меньше.

наблюдается переход из металлического состояния с числом носителей  $5 \times 10^{19}\text{ см}^{-3}$  в полупроводниковое с концентрацией носителей  $3 \times 10^{18}\text{ см}^{-3}$ . В полупроводниковом состоянии кристалл становится прозрачным, переход подтверждается и данными по фотолюминесценции. Переход объясняется тем, что под давлением растет ширина запрещенной зоны, тогда как энергия донорного уровня, связанного с валентной зоной, не меняется. При некотором давлении этот уровень оказывается ниже минимума зоны проводимости.

Спектры КР в окрестности наиболее интенсивной моды E2, снятые на монокристалле GaN в широком интервале давлений [90, 91], показаны на рис. 22; сплошные кривые построены [92] с помощью уравнений (15)–(17).

При увеличении давления оказывается незаметным расщепление, видимое при нормальном давлении в области  $568\text{ см}^{-1}$  (скорее всего это моды E2 и E1); все моды сдвигаются в область более высоких частот; увеличиваются ширины — монотонно для E2, а для слабой и широкой моды A1 ( $530\text{ см}^{-1}$  при нормальном давлении) всюду, за исключением интервала 20–30 ГПа.

Ужесточение фононных мод под влиянием всестороннего сжатия — хорошо известное явление. Оно наблюдалось, например, на кубическом 3C-SiC, а также в Si [8, 10]. Однако сдвиг частот в GaN аномально велик — он достигает 50 % при увеличении давления до 44 ГПа. Вместе с тем увеличиваются и ширины линий, приобретая асимметричную форму, что свидетельствует об увеличении числа дефектов и неоднородности напряжения в образце под давлением.

Во всем интервале измеренных давлений частота (возведенная в квадрат и усредненная при расщеплении) линии E2 укладывается на линейную зависимость

$$\frac{\omega_1^2 + \omega_2^2}{2} = 568^2 + 4,97 \times 10^3 P, \quad (78)$$

показанную на рис. 23а, где частота берется в  $\text{см}^{-1}$ , а давление в ГПа.

Однако для моды A1 существуют два линейных участка — один при давлениях ниже 20 ГПа:

$$\omega_3^2 = 523^2 + 4,78 \times 10^3 P \quad (79)$$

и другой — выше 23 ГПа:

$$\omega_3^2 = 544^2 + 4,62 \times 10^3 P, \quad (80)$$

т.е. частота этой моды возрастает достаточно резко при переходе из металлического в полупроводниковое состояние.

Резкое изменение положения линии A1 при давлении около 20 ГПа коррелирует с уменьшением ее ширины, показанным на рис. 23б. Видно, что помимо увеличивающегося с давлением вклада процессов рассеяния на дефектах в ширину всех линий, для продольной моды A1 присутствует существенный вклад в ширину только в металлическом состоянии. Таким образом, электронный характер перехода в GaN под давлением подтверждается и исследованиями комбинационного рассеяния.

## 7. Заключение

В последнее время выяснилось, что микрорамановская спектроскопия представляет собой тонкий инструмент, позволяющий исследовать распределение дефектов и напряжений в полупроводниках с пространственным разрешением порядка 1 мкм. Механизм уширения линий КР, использующий квантовомеханическую теорию рассеяния фононов на дефектах, дает возможность объяснить наблюдаемую картину. Вместе с тем особый интерес как с теоретической точки зрения, так и для приложений представляет возможность измерить константу электрон-фононного взаимодействия с помощью исследований комбинационного рассеяния света или рентгеновских исследований. Самый грубый результат присутствия носителей сводится к смягчению и уширению фононов: это влияние кулоновской экранировки.

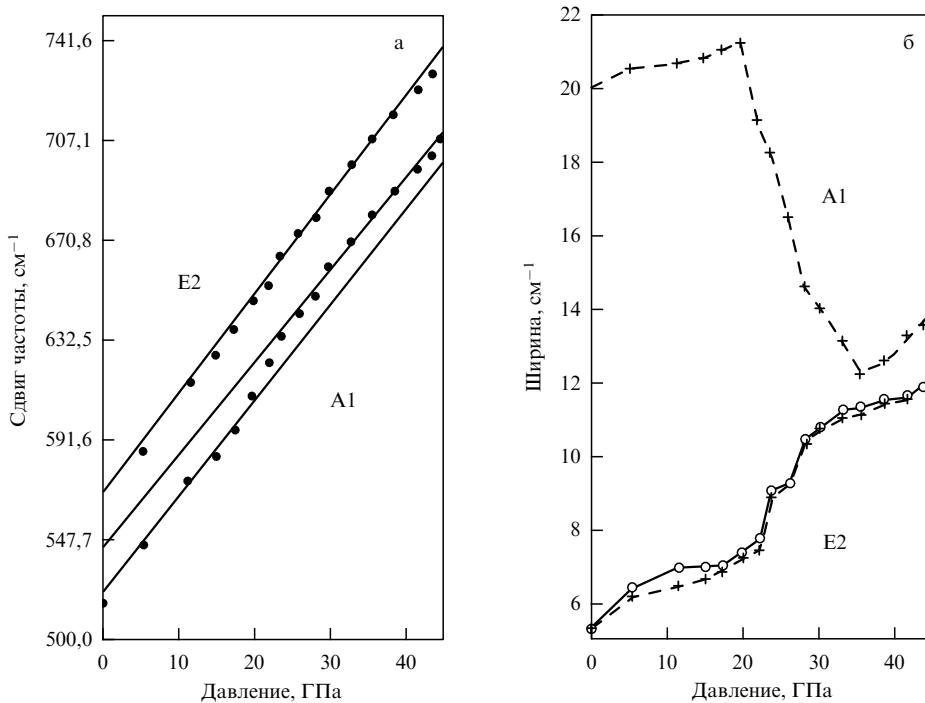


Рис. 23. Изменение частоты и ширины резонансов E2 и A1 в GaN под давлением.

Электрон-фононное (деформационное или фрёлиховское) взаимодействие возникает вследствие неадиабатичности системы электронов и ионов. Подчеркнем, что это взаимодействие дает ненулевой результат только при учете анизотропии. На фоне экранировки такое взаимодействие представляет собой некоторый малый, хотя и вполне наблюдаемый эффект, который было бы желательно измерить.

Пользуюсь случаем поблагодарить Е. Мищенко за сотрудничество; J. Camassel был инициатором работы, и ему я особенно признателен за сотрудничество в GES (Montpellier, CNRS). Я хотел бы также поблагодарить P. Fulde (Dresden, MPIPKS) за гостеприимство и возможность закончить эту работу, а также РФФИ за финансую поддержку.

## Список литературы

1. Klemens P G *Phys. Rev.* **148** 845 (1966)
2. Debernardi A, Baroni S, Molinari E *Phys. Rev. Lett.* **75** 1819 (1995)
3. Barker A S (Jr), Sievers A J *Rev. Mod. Phys.* **47** (Suppl. 2) S1 (1975)
4. Taylor D W, in *Dynamical Properties of Solids* Vol. 2 *Crystalline Solids, Applications* (Eds G K Horton, A A Maradudin) (Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1975) p. 285
5. Klein M V, in *Dynamical Properties of Solids* Vol. 6 *The Modern Physics of Phonons* (Eds G K Horton, A A Maradudin) (Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1990) p. 65
6. Плеханов В Г УФН **173** 711 (2003)
7. Cardona M, Ruf T *Solid State Commun.* **117** 201 (2001)
8. Cerdeira F et al. *Phys. Rev. B* **5** 580 (1972)
9. Merle P et al. *Phys. Rev. B* **21** 1617 (1980)
10. Feng Z C, Choyke W J, Powell J A J. *Appl. Phys.* **64** 6827 (1988)
11. Weinstein B A, Zallen R, in *Light Scattering in Solids IV: Electronic Scattering, Spin Effects, SERS, and Morphic Effects* (Topics in Applied Physics, Vol. 54, Eds M Cardona, G Güntherodt) (Berlin: Springer-Verlag, 1984) p. 463
12. Yakovenko E V, Goncharov A F, Stishov S M *High Pressure Research* **7** 433 (1991)
13. Ulrich C et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 1283 (1997)
14. Yakovenko E V, Gauthier M, Polian A *ЖЭТФ* (2004) (в печати)
15. Tiong K K et al. *Appl. Phys. Lett.* **44** 122 (1984)
16. Richter H, Wang Z P, Ley L *Solid State Commun.* **39** 625 (1981)
17. Campbell I H, Fauchet P M *Solid State Commun.* **58** 739 (1986)
18. Tamura S *Phys. Rev. B* **30** 849 (1984)
19. Göbel A et al. *Phys. Rev. B* **59** 2749 (1999)
20. Ager J W III, Veirs D K, Rosenblatt G M *Phys. Rev. B* **43** 6491 (1991)
21. Wagner J et al. *Phys. Rev. B* **40** 1817 (1989)
22. Schwoerer-Böhning M, Macrander A T, Arms D A *Phys. Rev. Lett.* **80** 5572 (1998)
23. Falkovsky L A *Письма в ЖЭТФ* **66** 817 (1997)
24. Camassel J, Contreras S, Robert J L *C.R. Acad. Sci. Ser. IV* **1** 5 (2000)
25. Falkovsky L A, Bluet J M, Camassel J *Phys. Rev. B* **55** R14697 (1997)
26. Falkovsky L A, Bluet J M, Camassel J *Phys. Rev. B* **57** 11283 (1998)
27. Cree Research Inc., <http://cree.com/>
28. Camassel J et al. *Electron. Lett.* **35** 1284 (1999)
29. Camassel J, Falkovsky L A, Planes N *Phys. Rev. B* **63** 035309 (2001)
30. "Silicon-on-insulator technology" *MRS Bulletin* **23** (12) (1998)
31. Tong Q-Y, Gösele U *Semiconductor Wafer Bonding: Science and Technology* (The Electrochemical Soc. Series) (New York: John Wiley, 1999)
32. Bruel M *Electron. Lett.* **58** 1284 (1999)
33. Letavic T J et al., in *Proc. of the 1st Intern. Symp. on Semiconductor Wafer Bonding: Science, Technology and Applications*, Phoenix, Ariz., USA, 1991 (Proc. Electrochemical Soc., Vol. 92-7, Eds U Gösele) (Pennington, NJ: Electrochemical Soc., 1992) p. 397
34. Schwarz K W *Phys. Rev. Lett.* **78** 4785 (1997)
35. Gillard V T, Nix W D, Freund L B J. *Appl. Phys.* **76** 7280 (1994)
36. Romanov A E et al. *J. Appl. Phys.* **85** 182 (1999)
37. Charpenay S et al., in *Proc. of the 1998 IEEE Intern. SOI Conf.* (1998) p. 43
38. Scott J F, Porto S P S *Phys. Rev.* **161** 903 (1967)
39. Kleinman D A, Spitzer W G *Phys. Rev.* **125** 16 (1962)
40. Jayaraman A, Wood D L, Maines R G (Sr) *Phys. Rev. B* **35** 8316 (1987)
41. Camassel J, Goulet A, Pascual J *Phys. Rev. B* **38** 8419 (1988)

42. Kirk C T *Phys. Rev. B* **38** 1255 (1988)
43. Kamitsos E I, Patsis A P, Kordas G *Phys. Rev. B* **48** 12499 (1993)
44. Лишшиц И М *ЖЭТФ* **17** 1017 (1947); Lifshitz I M *Nuovo Cimento* **3** (Suppl.) 716 (1956); Лишшиц И М *УФН* **83** 617 (1964)
45. Böttger H *Principles of the Theory of Lattice Dynamics* (Weinheim: Physik-Verlag, 1983) Ch. 2
46. Lifshits I M, Gredeskul S A, Pastur L A *Introduction to the Theory of Disordered Systems* (New York: Wiley, 1988)
47. Rohmfeld S, Hundhausen M, Ley L *Phys. Rev. B* **58** 9858 (1998)
48. Nakashima S et al. *Appl. Phys. Lett.* **77** 3612 (2000)
49. Falkovsky L A *Phys. Rev. B* **64** 024301 (2001)
50. Борн М, Кунь Х *Динамическая теория кристаллических решеток* (М.: ИЛ, 1958) Гл. 2, 5
51. Вакс Г *Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков* (М.: Наука, 1973) Гл. 6
52. Grille H, Schnittler Ch, Bechstedt F *Phys. Rev. B* **61** 6091 (2000)
53. Bungaro C, Rapcewicz K, Bernholc J *Phys. Rev. B* **61** 6720 (2000)
54. Falkovsky L A *ЖЭТФ* **119** 966 (2001)
55. Feldman D W et al. *Phys. Rev.* **170** 698 (1968); **173** 787 (1968)
56. Фальковский Л А *Письма в ЖЭТФ* **69** 247 (1999)
57. Loudon R *Adv. Phys.* **13** 423 (1964)
58. Harima H, Nakashima S, Uemura T J. *Appl. Phys.* **78** 1996 (1995)
59. Olego D, Cardona M *Phys. Rev. B* **23** 6592 (1981)
60. Feldman D W, Parker J H (Jr), Ashkin M *Phys. Rev. Lett.* **21** 607 (1968)
61. Bolotin G A, Ponomov Yu S *ФТТ* **27** 2636 (1985); **30** 986 (1988)
62. Cardona M, Ipatova I P, in *Elementary Excitations in Solids* (Eds J L Birman, C Sébenne, R F Wallis) (Amsterdam: North-Holland, 1992) Ch. 13, p. 264
63. d'Astuto M et al. *Phys. Rev. Lett.* **88** 167002 (2002); cond-mat/0201501
64. Мигдал А Б *ЖЭТФ* **34** 1438 (1958)
65. Абрекосов А А, Горьков Л П, Дзялошинский И Е *Методы квантовой теории поля в статистической физике* 2-е изд. (М.: Добросвет, 1998) с. 277
66. Бровман Е Г, Каган Ю *ЖЭТФ* **52** 557 (1967)
67. Конторович В М *УФН* **142** 265 (1984)
68. Engelsberg S, Schrieffer J R *Phys. Rev.* **131** 993 (1963)
69. Alexandrov A S, Schrieffer J R *Phys. Rev. B* **56** 13731 (1997)
70. Maksimov E G, Shulga S V *Solid State Commun.* **97** 553 (1996)
71. Reizer M *Phys. Rev. B* **61** 40 (2000)
72. Гуревич В Л, Ларкин А И, Фирсов Ю А *ФТТ* **4** 185 (1962)
73. Ипатова И П, Субашиев А В *ЖЭТФ* **66** 722 (1974)
74. Ponomov Yu S et al. *Phys. Status Solidi B* **208** 257 (1998)
75. Abstreiter G, Cardona M, Pinczuk A *Light Scattering in Solids IV: Electronic Scattering, Spin Effects, SERS, and Morphic Effects* (Topics in Applied Physics, Vol. 54, Eds M Cardona, G Güntherodt) (Berlin: Springer-Verlag, 1984) p. 5
76. Falkovsky L A *ЖЭТФ* **124** 886 (2003)
77. Mermin N D *Phys. Rev. B* **1** 2362 (1970)
78. Falkovsky L A, Mishchenko E G *Phys. Rev. B* **51** 7239 (1995)
79. Falkovsky L A, Klama S *Physica C* **264** 1 (1996)
80. Falkovsky L A *Phys. Rev. B* **66** 020302(R) (2002); Фальковский Л А *ЖЭТФ* **122** 411 (2002)
81. Ландау Л Д, Лишшиц Е М *Физическая кинетика* (М.: Физматлит, 2001)
82. Гантмахер В Ф, Левинсон И Б *Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках* (М.: Наука, 1984)
83. Abrikosov A A, Falkovskii L A *ЖЭТФ* **40** 262 (1961)
84. Abrikosov A A, Genkin V M *ЖЭТФ* **65** 842 (1974)
85. Zawadowski A, Cardona M *Phys. Rev. B* **42** 10732 (1990)
86. Fano U *Phys. Rev.* **124** 1866 (1961)
87. Hon D T, Faust W L *Appl. Phys.* **1** 241 (1973)
88. Artús L et al. *Phys. Rev. B* **60** 5456 (1999)
89. Fukasawa R, Perkowitz S *Phys. Rev. B* **50** 14119 (1994)
90. Perlin P et al. *Phys. Rev. B* **45** 83 (1992)
91. Perlin P et al. *Phys. Status Solidi B* **198** 223 (1996)
92. Falkovsky L A et al. *Phys. Rev. B* **57** 11349 (1998)

## Raman investigations of semiconductors with defects

**L.A. Falkovsky**

*L.D. Landau Institute for Theoretical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 2, 119334 Moscow, Russian Federation  
Tel. (7-095) 137-32 44. Fax (7-095) 938-20 77  
E-mail: falk@itp.ac.ru*

The influence of defects and carriers on the lattice dynamics, especially on the Raman scattering from semiconductors and metals, is considered; a comparison of the theory with experimental data is performed. The phonon scattering by the point, line, and plane defects produces the phonon shift and the phonon width which result in the Raman line shape. This effect is used for investigations of strain at interfaces and for characterization of semiconductor devices. The phonon interaction with carriers involves the Coulomb field excited by the optical-phonon vibrations. Our treatment of the electron–phonon interaction is based on the Born–Oppenheimer adiabatic approximation. The effect of carriers is very essential near an edge of the  $\omega-k$  region where the Landau damping appears due to the electron–hole excitation. The electron–phonon coupling constant determination from experiments with the phonon–plasmon coupled modes is discussed.

PACS numbers: 63.20.-e, 63.20.Dj, 78.30.-j

Bibliography — 92 references

Received 1 September 2003