

535.361

РЕЗОНАНСНОЕ НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ***М. М. Сущинский*****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	353
2. Модель встречных потоков	354
2.1. Комбинационное рассеяние света. 2.2. Гиперкомбинационное и гипер- рэлеевское рассеяние света. 2.3. Вынужденное комбинационное рассеяние света.	360
3. Условия резонанса для различных видов рассеяния	362
4. Кристаллические порошки	367
5. Пленки	370
6. Монокристаллы	374
7. Приповерхностные слои кристаллов	377
8. Заключение	377
Список литературы	377

1. ВВЕДЕНИЕ

Общая задача изучения нелинейных оптических явлений в дисперсных средах представляет несомненный интерес. В ряде работ нелинейные процессы рассматривались в связи с созданием оптических квантовых генераторов на дисперсном рабочем теле, в которых рассеяние на неоднородностях среды играет роль нерезонансной обратной связи. Несколько работ посвящено экспериментальному и теоретическому исследованию вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) в кристаллических порошках и мутных жидкостях¹⁻¹¹.

Настоящая работа посвящена исследованиям нелинейных процессов — гиперрэлеевского (ГРР) и гиперкомбинационного (ГКР) рассеяния света, а также спонтанного комбинационного рассеяния (КР) и ВКР в кристаллах, реально всегда обладающих макроскопической неоднородностью и поглощением. В особенности это относится к приповерхностным слоям кристаллов, подвергавшихся тем или иным технологическим операциям. В ходе подобных операций в приповерхностном слое возникают неоднородности различной природы, которые существенно влияют на протекающие в этом слое процессы. Изучение различных типов рассеяния света в приповерхностных слоях полупроводников представляет особенно большой интерес в связи с использованием их в микроэлектронике.

В последнее время зондирующие световые импульсы пикосекундной и фемтосекундной длительности с успехом применяются для изучения весьма быстро следующих друг за другом в приповерхностных слоях процессов, протекающих под действием мощного лазерного излучения (см. обзор¹²). В основе подобных методов исследования лежит изучение интенсивности и поляризации излучения второй оптической гармоники (ВОГ), генерируемой в поверхностном слое кристалла. Вследствие большей или меньшей дисперсности приповерхностного слоя представляется целесообразным, наряду с генерацией ВОГ, учитывать также ГРР. Оба процесса приводят к возникновению излучения с частотой $\omega' = 2\omega$, где ω — частота падающего

излучения, но, по существу, различны. Генерация ВОГ — когерентный процесс, и соответственно при прохождении излучения частоты ω через тонкий плоскопараллельный слой нелинейного кристалла складываются амплитуды возникающего вторичного излучения с частотой 2ω . Эти амплитуды пропорциональны толщине слоя l (при малых l), а интенсивность ВОГ пропорциональна l^2 . В отличие от описанного процесса, в дисперсной среде когерентность излучения с частотой 2ω нарушается вследствие хаотических скачков фаз волн при многократном изменении направления их распространения. Соответственно должны складываться интенсивности волн, и суммарная интенсивность рассеянного света с той же частотой 2ω пропорциональна первой степени толщины l рассеивающего слоя *).

Аналогичная зависимость от толщины рассеивающего слоя характерна для процессов ГКР, ВКР, а также спонтанного КР. Поэтому все эти процессы могут рассматриваться с единой точки зрения, с использованием общего математического аппарата.

Исследования рассеяния света часто проводятся вблизи полосы собственного поглощения кристалла. При этом показатель поглощения для возбуждающего и смещенного по частоте излучения различен. В случае спонтанного КР и ВКР это различие, вообще говоря, невелико и обычно им пренебрегают. Однако даже небольшая разница показателей поглощения света на частотах ω и ω' существенна для понимания некоторых черт явления рассеяния света. Поэтому в настоящей статье, как в теоретических, так и в экспериментальных ее разделах, проводится систематическое исследование неупругого рассеяния света при учете того, что свойства среды для падающего и рассеянного излучения не совпадают.

Различное поглощение среды для излучения с частотами ω и ω' типично для ГРР и ГКР, когда смещение по частоте рассеянного света велико. При исследовании таких процессов часто впадают в другую крайность — необоснованно пренебрегают поглощением света с частотой ω . Общий подход, развиваемый в данной статье, позволяет проанализировать реальную роль поглощения на частоте возбуждающего излучения в процессах ГРР и ГКР.

Значительное различие поглощения света для возбуждающего и рассеянного излучения наблюдается часто и в случае спонтанного КР и ВКР вблизи полосы собственного поглощения кристалла. В подобных случаях, объединяя различные виды рассеяния света, мы будем говорить о «гиперрезонансном» рассеянии света. Решение вопроса о том, когда рассеяние света должно рассматриваться как «гиперрезонансное», зависит от конкретных условий опыта.

2. МОДЕЛЬ ВСТРЕЧНЫХ ПОТОКОВ

Решение общей задачи о рассеянии света в дисперсной среде основано на составлении и анализе уравнений переноса. Ввиду большой сложности этих уравнений заслуживают внимания приближенные методы рассмотрения распространения света в дисперсных средах, основанные на использовании грубых, но наглядных моделей явления.

Прежде всего упрощается геометрия задачи. Предполагается, что рассматриваемая среда представляет собой бесконечный плоскопараллельный слой толщины l . Далее принимается, что этот слой освещен равномерно по всей наружной поверхности диффузным источником. Практически часто применяется лазер, дающий параллельный или слабо сфокусированный световой пучок, освещающий ограниченную область поверхностного слоя среды. Однако в средах с большой дисперсностью при любом способе освещения для элементарного плоского слоя толщины dx , расположенного на небольшой глубине x , можно считать, что он освещается диффузным светом.

*) ГРР и ВОГ существенно отличаются также угловым распределением смещенного по частоте излучения.

Выделим в рассматриваемом слое плоскость, параллельную границам, на глубине x от верхней поверхности, на которую падает свет (рис. 1). Вследствие рассеяния света в среде эта плоскость будет освещена сверху и снизу. Обозначим через $n_1(x)$ и $n_2(x)$ числа фотонов возбуждающего излучения с частотой ω , распространяющихся соответственно вниз и вверх, $n'_1(x)$, $n'_2(x)$ — числа фотонов с измененной частотой ω' , распространяющихся в тех же направлениях. В слое dx происходит рассеяние и поглощение света и генерация света частоты ω' , поэтому числа фотонов n_1 , n_2 , n'_1 , n'_2 изменяются.

Рассматриваемая среда описывается константой s , характеризующей поток, отраженный бесконечно тонким слоем, показателем поглощения *) k и нелинейной восприимчивостью χ (или сечением рассеяния κ). Рассмотрение светового баланса в рассматриваемом слое дисперсной среды в предположении, что интенсивность излучения с частотой ω' гораздо меньше интенсивности исходного излучения с частотой ω , приводит к следующей системе уравнений для потоков фотонов $n_1(x)$ и $n_2(x)$:

$$\frac{dn_1}{dx} = -(s+k)n_1 + sn_2, \quad (1)$$

$$\frac{dn_2}{dx} = -sn_1 + (s+k)n_2. \quad (2)$$

Система уравнений (1), (2) имеет общее решение вида

$$n_1 = \bar{C}_1 e^{Lx} + \bar{C}_2 e^{-Lx}, \quad (3)$$

$$n_2 = R^{-1} \bar{C}_1 e^{Lx} + R \bar{C}_2 e^{-Lx}; \quad (4)$$

здесь $L = (k^2 + 2ks)^{1/2}$, $R = (s + k - L)/s$. Предполагается, что $n'_1(x) \ll n_0$, $n'_2(x) \ll n_0$, где n_0 — первичный поток фотонов с частотой ω , падающий на рассматриваемый слой.

При граничных условиях

$$n_1(0) = n_0, \quad n_2(l) = 0 \quad (5)$$

имеем

$$\bar{C}_1 = -R^2 n_0 e^{-2Ll} M^{-1}, \quad \bar{C}_2 = n_0 M^{-1}, \quad M = 1 - R^2 e^{-2Ll}. \quad (6)$$

Измеряемая величина потока фотонов в методе «на просвет» есть $n_1(l)$, в методе «на отражение» соответственно $n_2(0)$. Для этих величин имеем

$$n_1(l) = \bar{C}_2 (1 - R^2) e^{-Ll}, \quad (7)$$

$$n_2(0) = R \bar{C}_2 (1 - e^{-2Ll}). \quad (8)$$

Из (7), (8) следует, что R представляет собой коэффициент отражения от бесконечно толстого слоя среды, L — эффективный показатель ослабления. Из экспериментально найденных значений $n_1(l)$ и $n_2(0)$ при нескольких толщинах слоя l могут быть легко найдены эффективные параметры среды L и R и вычислены константы s и k . Заметим, что указанные параметры могут существенно изменяться в зависимости от условий опыта, в особенности при нагревании образца и при приближении к точке фазового перехода. В подобных экспериментах необходим систематический контроль свойств среды.

В приближении одномерной модели встречных потоков уравнения типа (1), (2) могут быть записаны для вторичного излучения с частотой ω' . Эта

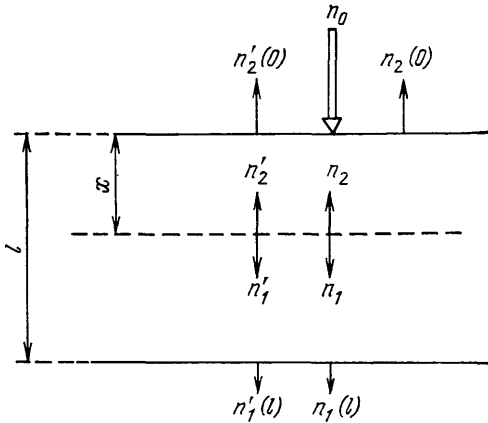


Рис. 1. Схема потоков фотонов в плоском слое кристаллического порошка

*) Эти характеристики дисперсной среды были введены Шустером¹³ и использовались Гершуном¹⁴.

модель успешно применялась к случаю ВКР в работах²⁻⁴. С учетом изменения числа фотонов в слое толщины dx за счет процессов ГРР, ГКР, ВКР или КР имеем

$$\frac{dn'_1}{dx} = -(s' + k') n'_1 + s' n'_2 + \varphi_1(x), \quad (9)$$

$$\frac{dn'_2}{dx} = -s' n'_1 + (s' + k') n'_2 + \varphi_2(x); \quad (10)$$

здесь s' , k' — постоянные (аналогичные введенным выше s и k), характеризующие рассеивающую способность и поглощение среды для излучения с частотой ω' . Уравнения (9), (10) должны решаться при граничных условиях

$$n'_1(0) = 0, \quad n'_2(l) = 0, \quad (11)$$

где l — толщина слоя. Вид функций $\varphi_1(x)$, $\varphi_2(x)$ зависит от рассматриваемого процесса. Заметим, что во всех случаях среда характеризуется эффективными параметрами

$$L' = (k'^2 + 2k's')^{1/2}, \quad R' = (s' + k' - L')(s')^{-1}. \quad (12)$$

При ГКР и ГРР вследствие большой разницы частот ω и ω' (причем $\omega' > \omega$) типично неравенство $L' \gg L$. Для КР и ВКР в стоксовой области (при больших колебательных частотах) весьма вероятно обратное неравенство $L' \ll L$. При выполнении одного из этих неравенств мы будем говорить о рассеянии в гиперрезонансных условиях.

Система уравнений (9), (10) представляет собой систему неоднородных линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами.

Приведем решения этой системы для КР и родственных процессов рассеяния.

2.1. Комбинационное рассеяние света

В этом случае

$$\varphi_1 = B(n_1 + n_2), \quad \varphi_2 = -B(n_1 + n_2) = -\varphi_1, \quad (13)$$

где B — величина, пропорциональная сечению КР. Выполнив несложные, но громоздкие вычисления, для величин $n'_1(l)$ и $n'_2(0)$, определяющих измеряемые интенсивности КР соответственно в методах «на просвет» и «на отражение», получаем:

$$n'_1(l) = \frac{Bn_0(1+R)(1+R')}{MM'} \left\{ \frac{e^{-L'l} - e^{-Ll}}{L-L'} [1 + RR'e^{-(L+L')l}] - \frac{1 - e^{-(L+L')l}}{L+L'} (Re^{-Ll} + R'e^{-L'l}) \right\}, \quad (14)$$

$$n'_2(0) = \frac{Bn_0(1+R)(1+R')}{MM'} \left\{ \frac{1 - e^{-(L+L')l}}{L+L'} [1 + RR'e^{-(L+L')l}] - \frac{e^{-L'l} - e^{-Ll}}{L-L'} (Re^{-Ll} - R'e^{-L'l}) \right\}, \quad (15)$$

$$M' = 1 - R'^2 e^{-2L'l}.$$

При малой толщине l рассеивающего слоя ($Ll \ll 1$; $L'l \ll 1$)

$$n'_1(l) = n'_2(0) = \frac{Bn_0(1 + RR' - R - R')}{(1-R)(1-R')} l, \quad (16)$$

т. е. интенсивность КР как в методе «на просвет», так и в методе «на отражение» пропорциональна толщине рассеивающего слоя и слабо зависит (через коэффициенты R и R') от поглощающих и рассеивающих свойств среды. Соответственно при приближении к условиям резонансного возбуждения

интенсивность КР благодаря росту коэффициента B резко возрастает. С ростом l поглощение и макроскопическое рассеяние в среде начинает играть все более существенную роль, однако интенсивность КР продолжает возрастать до значений l_m , приближенно соответствующих максимуму функции

$$\Psi(l) = \frac{e^{-L'l} - e^{-Ll}}{L - L'} - \frac{R'e^{-L'l} + Re^{-Ll}}{L + L'}. \quad (17)$$

При оптимальных условиях для измерения интенсивности КР в методе «на просвет» эта величина равна

$$n'_1(l_m) = \frac{n_0(1+R)(1+R')(1-R')}{MM'} \frac{B}{L}. \quad (18)$$

Обсуждение этого соотношения будет проведено в следующем разделе.

При больших толщинах рассеивающего слоя ($l \rightarrow \infty$, массивные образцы) $n'_2(0)$ стремится к максимальному значению, пропорциональному отношению $B/(L + L')$, а величина $n'_1(l)$ спадает экспоненциально. Величина $n'_1(x)$ имеет максимум на глубине слоя x_m , определяемой условием (см. (17))

$$x_m = \frac{\ln(L/L')}{L - L'}. \quad (19)$$

До сих пор мы предполагали $L' \neq L$. Случай $L' = L$ требует особого рассмотрения. При этом

$$n'_{10}(l) = \frac{Bn_0(1+R)^2 e^{-Ll}}{M^2} \left[l(1 + R^2 e^{-2Ll}) - \frac{R}{L}(1 - e^{-2Ll}) \right], \quad (20)$$

$$n'_{20}(0) = \frac{Bn_0(1+R)^2}{M^2} \left[\frac{1 - e^{-2Ll}}{2L}(1 + R^2 e^{-2Ll}) - 2RL e^{-2Ll} \right]. \quad (21)$$

При малой толщине слоя ($Ll \ll 1$) имеем

$$n'_{10}(l) = n'_{20}(0) = Bn_0 l.$$

В общем случае условие максимума $n'_{10}(l)$ имеет вид

$$l_{m0} = \frac{1+R}{L} \approx \frac{1}{L}. \quad (22)$$

При этом приближенно

$$n'_{10}(l_{m0}) = \frac{Bn_0(1+R)^2(1-R)}{eLM^2}. \quad (23)$$

Сравнивая (23) с (18), приходим к выводу, что в условиях $L' \approx L$ интенсивность КР в методе «на просвет» при оптимальной толщине слоя примерно в e раз меньше, чем при гиперрезонансе.

Для массивного образца, т. е. при больших l ($Ll \gg 1$), выполняя вычисления, аналогичные случаю $L' \neq L$, находим

$$n'_{10}(x) = b_0 x e^{-Lx}. \quad (24)$$

Эта величина имеет максимум при условии

$$x_{m0} = L^{-1}. \quad (25)$$

Сравнивая с (19), находим, что эффективная глубина слоя для процесса КР в случае гиперрезонанса больше в $\ln(L/L')$ раз аналогичной величины в обычных условиях возбуждения КР, т. е. при $L' \approx L$.

2.2. Гиперкомбинационное и гиперрэлеевское рассеяние света

Поскольку интенсивность ГКР и ГРР одинаково зависит от интенсивности возбуждающего излучения и оба процесса некогерентны, полученные далее результаты относятся к обоим видам рассеяния. Для упрощения изложения в этом разделе речь будет идти о ГКР. Заметим, что термин «гиперрэле-

леевское рассеяние» не точен, так как в процессе рассеяния участвуют макроскопические неоднородности среды. Однако если размеры неоднородностей малы, то данный процесс уподобляется рэлеевскому рассеянию света, хотя внутри каждого микрокристалла генерация вторичного излучения развивается по законам генерации ВОГ.

Выражение для интенсивности ГКР по своей структуре аналогично известному выражению для интенсивности КР:

$$I_{\text{ГКР}} = C \left| \sum_{\rho\sigma} e_{\rho}^s \beta_{\rho\sigma\sigma} e_{\sigma}^i e_{\sigma}^i \right|^2 I_0^2, \quad (26)$$

где C — множитель пропорциональности, $e_{\sigma}^i, e_{\sigma}^s$ — компоненты единичных векторов поляризации электрического поля падающего и рассеянного излучения, $\beta_{\rho\sigma\sigma}$ — компоненты тензора ГКР, I_0 — интенсивность возбуждающего излучения. Для ГРР имеем аналогичное выражение. Более подробный анализ этих выражений в связи с выполнением условий гиперрезонанса будет дан в следующем разделе. Здесь для нас существенно, что интенсивность ГКР и ГРР квадратично зависит от плотности фотонов падающего излучения:

$$I_{\text{ГРР}} = a n_0^2, \quad I_{\text{ГКР}} = a' n_0^2.$$

Поэтому для ГКР в уравнениях (9), (10), соответствующих модели встречных потоков, функции $\varphi_1(x)$ и $\varphi_2(x)$ имеют вид

$$\begin{aligned} \varphi_1(x) &= \beta (n_1^2 + \gamma n_2^2), \\ \varphi_2(x) &= -\beta (\gamma n_1^2 + n_2^2); \end{aligned} \quad (27)$$

здесь γ — величина, характеризующая индикатрису ГКР, коэффициенты s и k' описывают рассеивающие свойства и поглощение среды по отношению к излучению с частотой 2ω (для ГРР) или $2\omega \pm \omega_K$ (для ГКР; ω_K — частота колебаний кристалла).

Вычисления интенсивности ГРР и ГКР аналогичны выполненным выше для

случая КР при $L' \neq L$. Опуская громоздкие выкладки, приведем приближенные формулы, в которых введены обозначения

$$\alpha = \frac{\beta n_0^2 R'}{M' M^2}, \quad b = \frac{1 + \gamma R^2}{R'} + \gamma + R.$$

При этом

$$n'_{1\Gamma}(l) = \frac{\alpha b}{L' - 2L} (e^{-2Ll} - e^{-L'l}). \quad (28)$$

Для оптимальной толщины слоя $l_{\text{мг}}$ при измерениях в методе «на просвет» получаем

$$l_{\text{мг}} = \frac{\ln(L'/2L)}{L' - 2L}, \quad (29)$$

что дает

$$n'_{1\Gamma}(l_{\text{мг}}) = \frac{\alpha b}{L'} \exp\left(-\frac{2L}{L' - 2L} \ln \frac{L'}{2L}\right) \approx \frac{\alpha b}{L'} \quad (30)$$

Максимальное значение $n'_{1\Gamma}(x)$ внутри образца достигается при условии

$$x_{\text{мг}} = \frac{\ln(L'/2L)}{L' - 2L}. \quad (31)$$

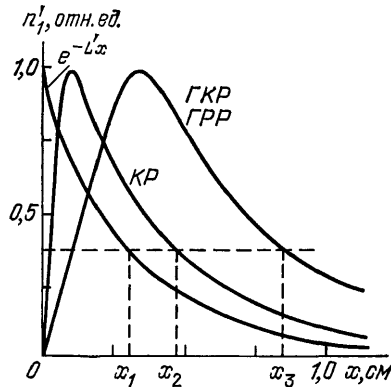


Рис. 2. Зависимость интенсивности излучения при КР, ГКР и ГРР в дисперсной поглощающей среде от глубины слоя.

x_1, x_2, x_3 — эффективные глубины для процессов рассеяния света, указанных на рисунке

Согласно (31) глубина слоя l_3 , эффективная для гиперрассеяния, существенно больше, чем для линейных процессов поглощения или КР при $L' \approx \approx L$, для которых $l_3 \approx 1/L$. Рис. 2 иллюстрирует зависимость интенсивности рассеянного излучения при указанных процессах от глубины слоя в дисперсном поглощающем кристалле.

ГРР и ГКР подчиняются многочисленным «правилам запрета». Так, например, ГРР запрещено в центросимметричных кристаллах. Однако ГРР проявляется и в подобных кристаллах. По-видимому, основной причиной нарушения строгих правил запрета для ГРР является искажение решетки центросимметричных кристаллов, приводящее к образованию областей, не имеющих центра симметрии.

В работе¹⁵ в качестве источника ГРР в центросимметричных кристаллах рассматривается квадрупольная поляризация. Нам представляется, что в среде со значительными оптическими неоднородностями квадрупольная поляризация может внести лишь небольшой вклад в ГРР.

2.3. Вынужденное комбинационное рассеяние света

Уравнения модели встречных потоков в случае ВКР имеют вид (см.^{2,3})

$$\frac{dn_1'}{dx} = -(s' + k') n_1' + s' n_2' + B(n_1 + n_2) + An_1'(n_1 + \gamma_1 n_2), \quad (32)$$

$$\frac{dn_2'}{dx} = -s' n_1' + (s' + k') n_2' - B(n_1 + n_2) - An_2'(\gamma_1 n_1 + n_2); \quad (33)$$

здесь A и γ_1 — коэффициенты, характеризующие процесс ВКР, остальные обозначения прежние. Решение этих уравнений в общем случае наталкивается на большие трудности. Поэтому мы ограничимся рассмотрением приближенной системы, справедливой при $n_1' \ll n_0$, $n_2' \ll n_0$, т. е. при небольших коэффициентах преобразования возбуждающего излучения в излучение ВКР. Кроме того, предполагая $k' \gg s'$, положим

$$-(s' + k') n_1' + s' n_2' = -L' n_1', \quad -s' n_1' + (s' + k') n_2' = L' n_2'.$$

В этих упрощающихся предположениях получаем для потока фотонов в методе «на просвет»

$$n_1'(l) = \frac{Bn_0(1+R)}{M} \left\{ \frac{\exp[(ab_2 - L')l] - \exp(-Ll)}{L - L' + ab_2} - \frac{R \exp[(ab_2 - 2L - L')l] - R \exp(-Ll)}{ab_2 - L - L'} \right\}, \quad (34)$$

где $a = An_0 e^{-Ll}/M$, $b_2 = (1 - R)(1 - \gamma_1)$. Рассмотрим два типичных случая:

1) При $L - L' \ll ab_2 \ll L$ имеем

$$n_1'(l) = \frac{B(1+R)}{Ab_2} \{ \exp[An_0 b_2 l \exp(-Ll) + (L - L')l] - 1 \}. \quad (35)$$

Максимальное значение потока фотонов $n_1'(l)$ достигается при толщине слоя l_m , удовлетворяющей соотношению

$$l_m = \frac{1}{L} \left(1 + \frac{L - L'}{An_0 b_2} e^{Ll_m} \right). \quad (36)$$

2) При гиперрезонансе $L' \ll L$, $ab_2 \ll L$ имеем

$$n_1'(l) = \frac{Bn_0(1+R)}{LM} \{ \exp[(ab_2 - L')l] + R \exp(-2Ll) - (1 + R) \exp(-Ll) \}.$$

При этом оптимальная толщина слоя определяется формулой

$$l_m = \frac{1}{L} \left[1 + \frac{(1+R)L}{An_0 b_2} \right]. \quad (37)$$

Отметим, что с ростом интенсивности возбуждающего излучения оптимальная толщина слоя уменьшается.

Рассмотрим случай массивного образца, представляющий интерес при ВКР от тонкого приповерхностного слоя кристалла. В этом случае уравнения модели встречных потоков будут иметь вид

$$\frac{dn'_1}{dx} = -L'n'_1 + be^{-Lx} + a_1 n'_1 e^{-Lx}, \quad (38)$$

$$\frac{dn'_2}{dx} = L'n'_2 - be^{-Lx} - a_2 n'_2 e^{-Lx}, \quad (39)$$

где введены обозначения

$$a_1 = An_0(1 + \gamma_1 R), \quad a_2 = An_0(\gamma_1 + R), \quad b = Bn_0(1 + R).$$

Для потока фотонов в методе «на отражение» имеем

$$n'_2(0) = \frac{b}{a_2} \left(\exp \frac{a_2}{L} - 1 \right) \quad (40)$$

Глубина x_m , на которой поток фотонов n'_1 внутри кристалла максимален,

$$x_m = \frac{\ln(a_1/L')}{L}. \quad (41)$$

Таким образом, с ростом интенсивности возбуждающего излучения положение максимума интенсивности излучения ВКР смещается в сторону больших глубин. Напомним, что полученные соотношения справедливы при условиях $n'_1 \ll n_0$; $n'_2 \ll n_0$.

Вернемся к уравнению (39). Приравняв нулю множитель при n'_2 в этом уравнении и полагая $x = 0$, находим следующую формулу для порога ВКР в методе «на отражение» (случай массивного образца):

$$(n_0)_{\text{пор}} = \frac{L'}{A(\gamma_1 + R)} \quad (42)$$

При приближении к резонансу сечение КР, пропорциональное величине A , возрастает. Однако одновременно возрастает эффективный показатель поглощения L' , поэтому порог ВКР снижается незначительно. Особый случай имеет место при $L' \ll L$, т. е. при гиперрезонансе. При этом в резонансной области эффективный показатель поглощения L' остается малым, тогда как величина A увеличивается. Поэтому порог ВКР значительно снижается. В то же время наблюдаемая интенсивность компонент, пропорциональная отношению A/L , при приближении к резонансу не меняется.

3. УСЛОВИЯ РЕЗОНАНСА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ РАССЕЯНИЯ

Представляет интерес рассмотреть условия резонанса для КР и ГКР и сопоставить их с условиями гиперрезонанса для этих процессов.

Резонансным спектрам КР посвящено большое число работ, в которых излагается теория резонансного КР и приводится обширный экспериментальный материал. Мы ограничимся ссылками на обзорные работы последних лет¹⁶⁻¹⁸. Теории резонансного ГКР посвящена работа¹⁹. Согласно¹⁷ для показателя поглощения k и интенсивности линии КР имеем

$$k_r = \frac{\pi\omega [eP_{rk}]^2}{\hbar [(\omega_{rk} - \omega)^2 + \Gamma_r^2]}, \quad (43)$$

$$I_{\text{кр}} = \frac{\omega^4 I_0 |S_{nk}|^2}{4\pi c^3 \hbar^2}, \quad (44)$$

где

$$(S_{nk})_{\text{кр}} = \sum_r \left[\frac{(eP_{rk})(e'P_{nr})}{\omega_{rk} - \omega + i\Gamma_r} + \frac{(e'P_{nr})(eP_{rk})}{\omega_{rk} + \omega' + i\Gamma_r} \right]. \quad (45)$$

Здесь \mathbf{e} и \mathbf{e}' — единичные векторы, указывающие направление поляризации возбуждающей и рассеянной электромагнитных волн, \mathbf{P}_{rk} , \mathbf{P}_{nr} — матричные элементы дипольного момента для переходов соответственно $k \rightarrow r$, $r \rightarrow n$ (рис. 3), $\hbar\omega_{rk}$ — энергия r -го электронного состояния. Для ГКР, используя результаты работы¹⁹, имеем для $(S_{kn})_{\text{ГКР}}$ более сложное выражение (переходы происходят через два промежуточных уровня r и s):

$$(S_{kn})_{\text{ГКР}} = \sum_{r,s} \left[\frac{(\mathbf{eP}_{nr})(\mathbf{e}'\mathbf{P}_{rs})(\mathbf{eP}_{sk})}{(\omega_{sk} - \omega + i\Gamma_s)(\omega_{rn} + \omega' + i\Gamma_r)} + \frac{(\mathbf{eP}_{nr})(\mathbf{eP}_{rs})(\mathbf{e}'\mathbf{P}_{sk})}{(\omega_{sn} + 2\omega + i\Gamma_s)(\omega_{rn} + \omega' + i\Gamma_r)} + \frac{(\mathbf{e}'\mathbf{P}_{ns})(\mathbf{eP}_{sr})(\mathbf{eP}_{rk})}{(\omega_{sk} - 2\omega + i\Gamma_s)(\omega_{rk} - \omega + i\Gamma_r)} \right]. \quad (46)$$

Интенсивность КР резонансно возрастает при $\omega \rightarrow \omega_{rk}$, где r — один из промежуточных электронных уровней системы. Для ГКР резонанс наступает соответственно при $2\omega \rightarrow \omega_{sk}$. Если же одновременно с этим условием выполняется также приближенное равенство $\omega \approx \omega_{rk}$, то имеет место двойной резонанс и еще более резкое возрастание интенсивности ГКР. По оценкам работы¹⁹ при $\Gamma/2\pi c = 50 \text{ см}^{-1}$ интенсивность ГКР возрастает при резонансе в 10^6 раз, а при двойном резонансе в 10^{12} раз.

К сожалению, подобные оптимистические оценки резонансного возрастания наблюдаемой интенсивности КР и ГКР в значительной степени иллюзорны, так как при приближении частоты возбуждающего света к резонансу согласно (43) возрастает также показатель поглощения системы. В простейшем и, по-видимому, наиболее распространенном случае, когда из различных промежуточных уровней системы r, s, \dots для рассеяния актуален тот уровень, на который переходит система в результате поглощения фотона $\hbar\omega$ (для КР) или двух таких фотонов (для ГКР), связь спектров рассеяния и поглощения оказывается весьма простой. Из (43), (45), (46) следует, что сечения рассеяния и показатель поглощения в этом случае взаимно пропорциональны. Но тогда, согласно результатам предыдущего раздела, в наиболее благоприятных условиях измерений приближение частоты возбуждающего света к резонансной частоте не дает выигрыша в наблюдаемой интенсивности рассеянного света. Это следует из того, что при надлежащем выборе условий эксперимента (в частности, толщины рассеивающего слоя) интенсивность КР и ГКР в методах «на просвет» и «на отражение» зависит от отношения B/L (для КР) или β/L' (для ГКР), где B и β пропорциональны сечениям рассеяния. L, L' связаны с показателем поглощения на частотах ω (для КР) или $\omega' = 2\omega \pm \Omega_k$ (для ГКР) формулами, приведенными в разделе 2.

Реальный выигрыш в интенсивности рассеянного света при приближении к резонансным условиям возбуждения КР и ГКР может быть обусловлен двумя обстоятельствами.

1) Во многих случаях осуществить оптимальные условия измерений, соответствующие теории, развитой для модели встречных потоков, оказывается затруднительным. Например, не всегда можно располагать достаточно толстым образцом слабо поглощающего кристалла или достаточно тонкой сильно поглощающей пленкой. Тогда удачный выбор частоты возбуждающего света позволяет приблизиться к оптимальным условиям измерений. В пер-

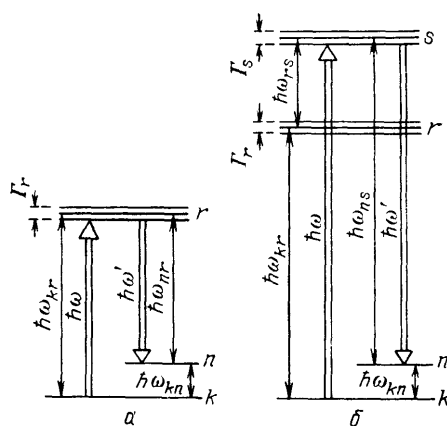


Рис. 3. Схема стоксовых переходов в резонансном КР (а) и в резонансном ГКР (б)

вых работах по резонансному КР²⁰⁻²¹ с той же целью применялось разбавление растворов сильно поглощающих красителей, что приводило к уменьшению поглощения при неизменной толщине рассеивающего слоя.

2) В дисперсных средах при малых показателях поглощения k величины L и L' , входящие в теорию, при приближении к резонансу возрастают медленнее, чем k . Это также дает реальный выигрыш интенсивности рассеянного света.

Дополнительный выигрыш в интенсивности рассеянного света дает осуществление условий гиперрезонанса. На рис. 4 схематически представ-

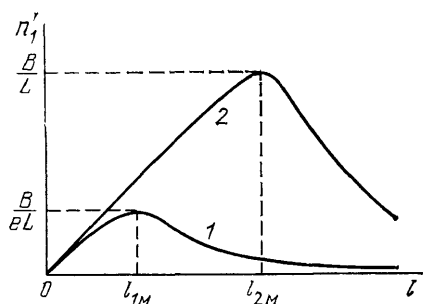


Рис. 4. Зависимость числа фотонов рассеянного света n'_1 от толщины рассеивающего слоя l в методе «на просвет». 1 — в отсутствие гиперрезонанса, 2 — при гиперрезонансе

лена зависимость интенсивности рассеянного света (пропорциональной потоку фотонов n'_1) от толщины слоя l в методе «на просвет». В соответствии с формулами (18), (23), (30) при гиперрезонансе интенсивность в оптимальных условиях измерений в e раз больше, чем в отсутствие гиперрезонанса. Заметим, что условия гиперрезонанса легко осуществляются при изучении ГРР и ГКР.

В общем случае интенсивность линий КР зависит от положения нескольких промежуточных уровней, и простая связь поглощения и комбинационного рассеяния нарушается. Это приводит,

в частности, к изменению соотношения интенсивностей линий КР разной симметрии и линий, для которых актуальны разные промежуточные уровни. Некоторые примеры спектров КР и ГКР при возбуждении в разных условиях будут приведены ниже.

4. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ

Тонкие плоскопараллельные слои кристаллических порошков могут служить моделью более трудно поддающихся экспериментальному исследованию объектов, в том числе пленок и приповерхностных слоев монокристаллов. В порошках можно изменять дисперсность, легко менять толщину слоя и определять параметры среды L , L' и R , R' . Такой метод был использован в работах²²⁻²⁴ для изучения закономерностей КР в дисперсных средах и измерения сечений КР.

Таблица I. Параметры среды для разных фракций порошка стильбена

Номер фракции	Размер зерен, мм	L , см ⁻¹	R
1	От 0,1 до 0,2	11,8	0,30
2	От 0,2 до 0,3	11,5	0,25
3	От 0,3 до 0,4	9,9	0,20
4	От 0,4 до 0,5	7,2	0,10

В работе²² в качестве исследуемого вещества был взят стильбен, который имеет весьма интенсивную линию КР $\Delta\nu = 1593$ см⁻¹, удобную для измерений. Порошок стильбена был разделен на четыре фракции с различным размером зерен (табл. I). Каждая фракция порошка засыпалась в плоскопараллельные круглые кюветы диаметрами 12 и 30 мм и толщиной 1; 2; 3; 4 и 5 мм.

Для сопоставления результатов эксперимента с теорией использовалась формула (20). Эту формулу удобно переписать в виде *)

$$\frac{n'_{i0}}{l} = \frac{I}{l} = \kappa f(R, Ll). \quad (47)$$

В (47) входят лишь две переменные величины R и Ll и коэффициент рассеяния κ . Величина L может быть найдена путем независимого измерения зависимости интенсивности возбуждающей линии от толщины кюветы согласно формуле (7). По измеренным значениям I/l для нескольких значений l были найдены величины R и Ll и построены зависимости $f(R, Ll)$ для каждой фракции. Найденные значения параметров среды L и R приведены в табл. I. На рис. 5 приводится сопоставление экспериментальных данных (точки различной конфигурации) и расчетных кривых. После того как найдены параметры рассеивающей среды и вычислена функция $f(R, Ll)$, может быть определен коэффициент рассеяния κ для данной линии КР и сечение рассеяния

$$\chi = \frac{\kappa}{I_0}. \quad (48)$$

Измерение сечений линий КР с применением обычной методики основано на использовании прозрачных кристаллов высшего качества и притом достаточно большого размера. Поэтому сечения КР измерены к настоящему времени лишь для очень небольшого числа кристаллов. Привлечение для подобных измерений дисперсных поглощающих сред значительно расширяет круг доступных объектов, а также делает возможным сопоставление сечений КР веществ в различных агрегатных состояниях, в широком интервале изменения температуры, когда кристалл часто становится мутным, и т. п.

Таблица II. Сечения КР бензола и стильбена

Вещество	Агрегатное состояние	Температура, К	$\chi, 10^{-28} \text{ см}^2$
Бензол, $\Delta\nu = 992 \text{ см}^{-1}$	Твердое тело	101	46
		172	55
		252	55
Стильбен, $\Delta\nu = 1593 \text{ см}^{-1}$	Жидкость	293	2,05
	Твердое тело	293	460
	Жидкость	420	26

В качестве иллюстрации мы приведем результаты измерений температурной зависимости сечений КР линии бензола $\Delta\nu = 992 \text{ см}^{-1}$ и зависимости сечений этой линии и линии стильбена $\Delta\nu = 1593 \text{ см}^{-1}$ от агрегатного состояния (табл. II).

*) В этой формуле не учитывается отражение от пластинок, между которыми находится слой кристаллического порошка. Введение небольших поправок, обусловленных изменением граничных условий задачи, в принципе несложно, но ведет к значительному усложнению формул.

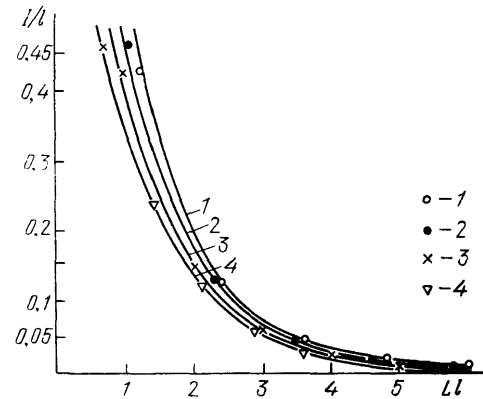


Рис. 5. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные кривые) зависимости величины I/l от Ll для разных фракций порошка стильбена.

1—4 — номера фракций

В этих измерениях в качестве источника возбуждающего света использовалась ртутная лампа низкого давления (линия $\lambda = 435,8 \text{ нм}$). Свет от возбуждающего источника при помощи линзы почти параллельным пучком направлялся на кювету с исследуемым порошком (в ряде случаев находившейся в криостате) или жидкость. Рассеянный в пределах апертурного угла Ω свет собирался на щели спектрометра. Последовательно измерялись интегральная интенсивность исследуемой линии КР и возбуждающей линии. В случае жидкостей и чистых монокристаллов сечение КР (в расчете на одну молекулу) вычислялось по формуле

$$\chi = \frac{4\pi I n^2}{I_0 l N \Omega}, \quad (49)$$

где n — показатель преломления, Ω — телесный угол вне кристалла, I_0 — наблюдаемая интенсивность возбуждающей линии, N — число молекул в единице объема.

Обращает внимание большое различие сечений КР в жидкости и кристалле (см. табл. II). Обсуждение этого различия проводится в работе²⁵.

Описанная выше методика использовалась также для исследования более сложного фазового перехода кристалл — жидкий кристалл — жидкость. Исследовались 4,4'-азоксианизол и анизальдазин при возбуждении линией $\lambda = 514,5 \text{ нм}$ аргонового лазера.

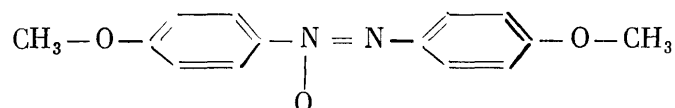
Кювета с веществом представляла собой тefлоновую шайбу, зажатую с двух сторон кварцевыми пластинками. В кювету засыпался кристаллический просеянный порошок исследуемого вещества с размерами частиц 0,2 — 0,3 мм. Толщина кюветы подбиралась в соответствии с оптимальными условиями для регистрации КР в методе «на просвет» (см. формулу (22)) и составляла 1 мм. Для вычисления параметров среды L , R проводились вспомогательные измерения с кюветами толщиной 1; 2 и 3 мм. Регистрация спектров КР в жидком и жидко-кристаллическом состояниях производилась

Таблица III. Сечения КР в жидкости, жидком кристалле и кристалле

4,4'-азоксианизол, $\Delta\nu = 904 \text{ см}^{-1}$			Анизальдазин, $\Delta\nu = 1003 \text{ см}^{-1}$		
$t, ^\circ\text{C}$	Агрегатное состояние	$\chi, 10^{-28} \text{ см}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	Агрегатное состояние	$\chi, 10^{-28} \text{ см}^2$
25	Кристалл	200	25	Кристалл	950
144	»	240	165	»	1400
125	Жидкий кристалл	11,4	173	Жидкий кристалл	110
140	Жидкость	5,7	185	Жидкость	41

в тех же кюветах. Детальное описание методики измерений приведено в работе²⁴. Полученные результаты представлены в табл. III. Как и в предыдущем случае, сечение КР при переходе от кристалла к жидкости резко падает. В жидком кристалле сечение КР выше, чем в жидкости, но значительно меньше, чем в кристалле.

Исследованные образцы относятся к нематическому типу жидких кристаллов, характеризующихся сильно вытянутой формой образующих их молекул. Например, молекула 4,4'-азоксианизола



в грубом приближении представляет собой «палочку» длиной 2 нм и толщиной 0,5 нм. При переходе из кристаллического состояния в жидко-кристаллическое исчезает дальний порядок в расположении центров тяжести молекул при сохранении упорядоченности их ориентации. Переход жидкого кри-

сталла в изотропную жидкость сопровождается ликвидацией дальнего порядка в ориентации молекул, однако ближний порядок в ориентации молекул сохраняется. Приведенные в табл. III данные свидетельствуют о значительном влиянии дальнего порядка в рассеивающей среде на величину сечения КР.

Исследованные вещества в твердом состоянии представляют собой окрашенные порошки соответственно ярко-желтого цвета (4,4'-азоксианизол) и красноватого цвета (анизальдазин). Они сильно поглощают в сине-зеленой области спектра, в которую попадает возбуждающая линия 514,5 нм. Поэтому приводимые данные соответствуют резонансным (возможно, даже гиперрезонансным) условиям возбуждения КР. Высокие значения сечений КР хорошо согласуются с резонансным характером возбуждения рассеяния.

В качестве примера изучения структурных фазовых переходов в кристаллах методом ГРР приведем данные для титаната бария. В этом кристалле наиболее интересен переход из тетрагональной (сегнетоэлектрической) фазы в кубическую (параэлектрическую) фазу, происходящий при $T = 393$ К. В кубической фазе ГРР запрещено правилами отбора. Для сегнетоэлектрической фазы компоненты тензора d_{ij} нелинейной восприимчивости связаны со спонтанной поляризацией P_s и изменяются с ростом температуры пропорционально P_s ²⁶. В параэлектрической фазе все d_{ij} должны быть равны нулю. Заметим, что в работе²⁶ были выполнены измерения интенсивности второй гармоники в монокристалле BaTiO_3 в тетрагональной модификации, однако вследствие превращения кристалла в многодоменный при нагревании выше 100 °С область самого фазового перехода (около 120 °С) не изучалась.

В работах^{27,28} измерялась интенсивность ГРР в более широком температурном интервале. В качестве источника возбуждения использовался лазер YAG:Nd^{3+} (линия генерации $\lambda = 1,06$ мкм). Лазерное излучение направлялось на кювету с порошком титаната бария с размерами зерен около 0,1 мкм. Кювета состояла из двух кварцевых окошек, между которыми находился слой исследуемого порошка толщиной 0,3 мм. Кювета помещалась в нагреватель (детали методики измерений описаны в^{27,28}).

Измерения проводились методом «на отражение». Полученная зависимость интенсивности ГРР от температуры представлена на рис. 6. Как можно видеть, интенсивность ГРР убывает при нагревании, а вблизи фазового перехода (120 °С) резко падает, хотя и не обращается в нуль. Это обусловлено, по-видимому, нарушением кубической симметрии в некоторых областях высокотемпературной фазы титаната бария. Подобное нарушение правил отбора выше точки фазового перехода наблюдалось в спектрах КР²⁹.

В первом приближении $I_{\text{ГРР}}$ в сегнетоэлектрической фазе квадратично зависит от компонент тензора нелинейной восприимчивости d_{ij} и соответственно от квадрата спонтанной поляризации P_s^2 . Для тетрагональной фазы соотношение $I_{\text{ГРР}} = AP_s^2$ выполняется (см.²⁷). Таким образом, исследование температурной зависимости $I_{\text{ГРР}}$ в сегнетоэлектрических кристаллах позволяет судить об изменении их диэлектрических свойств.

Тем же методом были исследованы низкотемпературные фазовые переходы в титанате бария. Результаты измерений представлены на рис. 7 в сопоставлении с данными работы³⁰ по спонтанной поляризации. Хорошо видно изменение $I_{\text{ГРР}}$ вблизи температуры 273 К с четко выраженным гистерезисом, а также фазового перехода вблизи температуры 190 К. В низкотемпературных фазах титаната бария убывание спонтанной поляризации P_s соответствует возрастанию интенсивности ГРР, что может быть связано с изменением вида тензора нелинейной восприимчивости при переходе кристалла из тетрагональной фазы в ромбическую.

Таким образом, исследование температурной зависимости ГРР позволяет индифицировать фазовые переходы в кристаллах между двумя нецентросимметричными модификациями.

Вынужденное комбинационное рассеяние в кристаллических порошках впервые было обнаружено в работе¹. Этому явлению посвящено большое число работ^{2-4,7-11}. Возможность исследовать ВКР в дисперсных средах значительно расширила круг объектов. В цитированных работах, а также в работах³¹⁻³⁵ исследовано ВКР в сильно охлажденных и замороженных

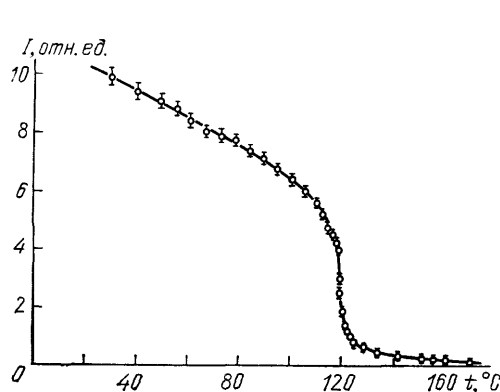


Рис. 6. Зависимость интенсивности ГРР в порошке титаната бария от температуры^{27,28}

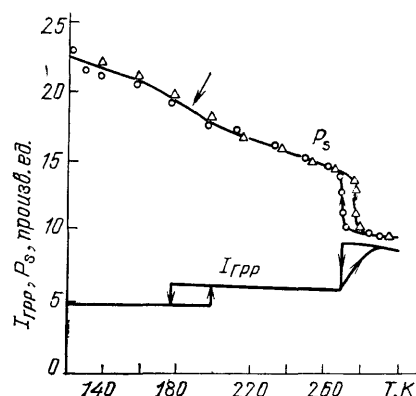


Рис. 7. Зависимость от температуры интенсивности $I_{\text{ГРР}}$ и спонтанной поляризации P_s в кристаллах титаната бария³⁰

жидкостях, молекулярных кристаллах, а также ВКР в условиях резонанса^{6,36}. Отметим, что в³³ зафиксированы низкочастотные линии ВКР в области 20—100 см⁻¹, соответствующие колебаниям кристаллической решетки.

Исследования закономерностей изменения интенсивности линий ВКР при варьировании условий опыта проводились в основном с кристаллами

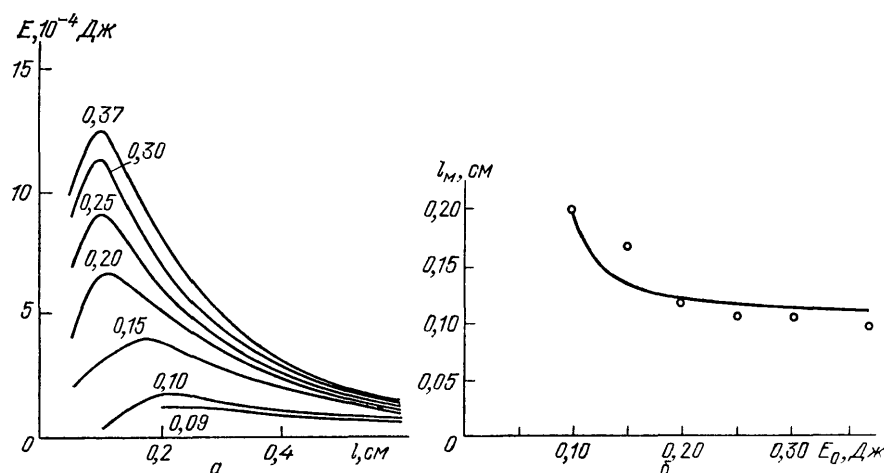


Рис. 8. а — Влияние толщины образца на энергию первой стоксовой компоненты ВКР в порошке стильбена; цифры у кривых характеризуют энергию E_0 возбуждающего излучения (в Дж)³. б — Зависимость оптимальной толщины слоя порошка l_m от энергии возбуждающего излучения

стильбена ($\Delta\nu = 1593$ см⁻¹). Отметим некоторые результаты, полученные при небольших коэффициентах преобразования возбуждающего излучения в излучение ВКР.

В работе³ изучалась зависимость интенсивности указанной линии от толщины слоя кристаллического порошка. На полученных кривых хорошо выражены области максимума интенсивности (рис. 8, а). Зависимость толщины слоя l_m , соответствующей максимальной энергии первой стоксовой

компоненты ВКР, от энергии возбуждающего излучения E_0 показана на рис. 8, б. Сплошная кривая вычислена по формуле (36) при значении $L = 10,0$, взятом из табл. I. Для входящего в эту формулу параметра $(L - L')/Ab_2$ принято значение 0,0135. Принимая во внимание приближенный характер формулы (36) и возможные ошибки эксперимента, согласие вычисленной зависимости с найденной на опыте можно считать удовлетворительным.

Изложенные выше результаты относятся к возбуждению ВКР при помощи лазера на кристалле рубина ($\lambda = 694,3$ нм). В работах ^{36, 37} использовалась вторая гармоника этого лазера ($\lambda = 347,1$ нм). В этом случае возбуждающая линия попадает в область длинноволнового края полосы поглощения с довольно высоким показателем поглощения $k = 12,5 \text{ см}^{-1}$, тогда как для первой стоксовой компоненты ВКР $\Delta\nu = 1593 \text{ см}^{-1}$ показатель поглощения значительно меньше (рис. 9). Таким образом, в этих измерениях осу-

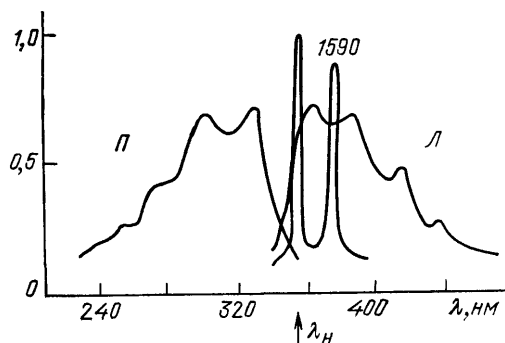


Рис. 9. Спектры поглощения (Π), люминесценции (Л) и ВКР поликристаллического стильбена ^{36,37}.

Стрелкой показано положение возбуждающей линии; над линией ВКР указана ее частота

ществлялись условия гиперрезонанса. Авторы цитированных работ обращают внимание на сравнительно небольшую интенсивность исследуемой линии ВКР. Интенсивность этой линии при возбуждении второй гармоникой лазера по сравнению с возбуждением основной линией лазера ($\lambda = 694,3$ нм) существенно не изменилась, тогда как ожидалось возрастание сечения КР в 10^4 раз. В качестве фактора, препятствующего генерации резонансного ВКР, указывается на поглощение возбуждающего излучения в порошке стильбена. Этот вывод хорошо согласуется с результатами оценок в разделе 3.

5. ПЛЕНКИ

Металлические и полупроводниковые пленки на разнообразных подложках играют весьма важную роль в современной технике. Поэтому представляется перспективным изучение структуры и свойств пленок методами рассеяния света. Практически в настоящее время микросхемы создаются большей частью на поверхности кристаллов кремния. Соответственно проблема создания электронных устройств в микроминиатюрном интегральном исполнении выдвигает на первый план задачу получения субмикронных слоев и пленок кремния с заданными свойствами, изучения их структуры и изменений этой структуры в процессе разнообразных технологических операций.

Спектры КР пленок, эпитаксиально выращенных на кристаллических подложках, изучались в ряде работ ³⁸⁻⁴⁷. Один из результатов, полученных в этих работах, состоит в том, что линии КР в пленках сдвинуты по частоте по отношению к их положению в монокристалле. Изменяется также их полуширина и интенсивность.

В работах ^{41,42} изучались пленки кремния при возбуждении КР аргоновым лазером ($\lambda = 488,0$ нм) или лазером на парах меди ($\lambda = 510,6$ нм). При этом, в соответствии с данными работы ⁴⁴ по спектру поглощения кремния, осуществляются гиперрезонансные условия возбуждения КР. Полученные результаты представлены на рис. 10.

В спектре монокристалла кремния проявляется линия КР, обусловленная трижды вырожденным колебанием подрешеток кремния с частотой $521 \pm 0,3 \text{ см}^{-1}$. В спектре пленки кремния (с толщиной $l = 0,31$ мкм) на под-

ложке из фосфида галлия обнаруживается сдвиг частоты этого колебания на $5,6 \text{ см}^{-1}$ в сторону меньших частот. В спектрах пленок на остальных подложках наблюдается сдвиг линий КР в сторону больших частот. Минимальный сдвиг частоты $1,6 \pm 0,3 \text{ см}^{-1}$ соответствует пленке кремния на германиевой подложке (толщина пленки $l = 1,0 \text{ мкм}$). Для пленок на шпинели ($l = 0,8 \text{ мкм}$), сапфире с ориентацией $[10\bar{1}2]$ ($l = 0,60 \text{ мкм}$) и сапфире с ориентацией $[10\bar{1}2]$ сдвиги составляют соответственно 2,4; 3,1 и $4,0 \text{ см}^{-1}$.

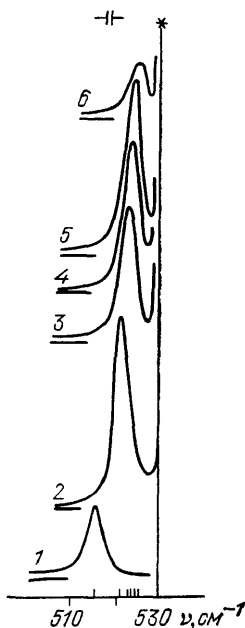


Рис. 10. Спектры монокристалла кремния (2) и пленок кремния на подложках^{41,42}. 1 — фосфид галлия, 3 — германий, 4 — шпинель, 5 — сапфир с ориентацией $[10\bar{1}2]$, 6 — сапфир с ориентацией $[10\bar{1}2]$. Звездочкой отмечено положение линии разряда аргонного лазера

Смещения линий КР кремния в пленках по сравнению с монокристаллом, согласно теории^{38,47}, связаны с напряжением в них, возникающим в процессе охлаждения пленок от температуры, при которой они наращиваются на поверхность подложки, до комнатной температуры. При нагревании образца линии КР (и монокристалла) смещаются, причем сдвиг частоты пленки относительно монокристалла уменьшается. При достижении температуры, при которой производилось выращивание пленки, сдвиг частоты обращается в нуль.

Интенсивность I_n линии КР кремния при малых толщинах пленок пропорциональна толщине пленки l . С ростом l , в соответствии с формулой (15), интенсивность стремится к определенному пределу — интенсивности этой линии в монокристалле кремния. На рис. 11 представлены результаты расчета указанной зависимости по формулам (21) (при $L = L'$) и (15) (при $L \neq L'$) в сопоставлении с данными эксперимента^{42,45}. В соответствии с данными работы⁴⁴ по оптическим параметрам кремния при расчетах было принято $L = 1,43 \cdot 10^4$, $L' = 1,19 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, $R = R' = 0,38$. Как можно видеть, несмотря на небольшое различие L и L' , расчет по «гиперрезонансной» формуле дает лучшее согласие с экспериментом, чем по формуле, не учитывающей разницу значений L и L' .

Рассмотренная зависимость интенсивности линий КР от толщины пленки дает новый метод измерения толщин субмикронных пленок^{42,45}. В этом методе используется установка «на отражение». Лазерный луч направляют попеременно на изучаемую пленку и на эталонную пленку. Каждый раз измеряется интенсивность линии КР. Затем по градуировочному графику, связывающему толщину эталонных пленок с интенсивностью изучаемой линии КР, определяют толщину исследуемой пленки. Метод может применяться для измерения толщин пленок из других веществ на различных подложках *).

Спектры рассеянного света дают наглядную картину изменений в поверхностных слоях монокристаллов и в пленках под воздействием ионной имплантации, лазерного и термического отжига и других технологических операций, применяемых в современной полупроводниковой технике.

В работах^{42,45} проводилось лазерное облучение гигантским импульсом рубинового лазера (мощность 100 МВт) пленок кремния толщиной 0,6 мкм на сапфире. В спектрах КР после облучения наблюдались две линии. Частота одной из них совпадает с частотой в необлученной пленке, вторая линия смещена в сторону низких частот.

*) Неоднородности кристаллической структуры и натяжения в пленках могут привести к искажению интенсивности изучаемой линии⁴⁷. Однако, судя по имеющимся данным, подобные искажения не очень существенны для измерения толщины пленок описанным методом.

После лазерного облучения на поверхности образца возникало пятно с неравномерным распределением дозы лазерного излучения по его площади. Для регистрации спектров КР от различных участков этого пятна исследуемый образец помещался в специальный держатель, позволявший сканировать его относительно лазерного луча, возбуждавшего КР. На рис. 12 приведены спектры различных участков пленки (площадью $0,15 \cdot 1,5 \text{ мм}^2$ каждый). Как можно видеть, с приближением к центру облученного участка частота линии КР уменьшается, а ширина увеличивается.

В спектрах 3–5 на низкочастотном крыле появляются дополнительные максимумы. В спектре участка 5 (центр облученного пятна) частота дополнительного максимума равна $519,1 \text{ см}^{-1}$, а полная ширина контура полосы составляет $9,6 \text{ см}^{-1}$.

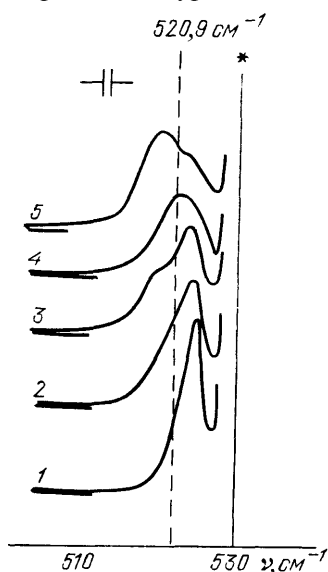


Рис. 12. Спектры КР различных участков кремниевой пленки на сапфире после лазерного облучения^{42,46}.

1 — необлученный участок, 2 — граница облученной области, 3 — вблизи границы (внутри облученной области), 4 — вблизи середины облученной области, 5 — центр этой области. Вертикальная штриховая линия соответствует частоте монокристалла кремния. Звездочка показывает положение линии разряда в аргоне.

Интенсивность ГРР при сканировании образца испытывает резкие скачки.

В качестве иллюстрации на рис. 13 приведены результаты сканирования двух образцов относительно лазерного луча. Исследовались пленка

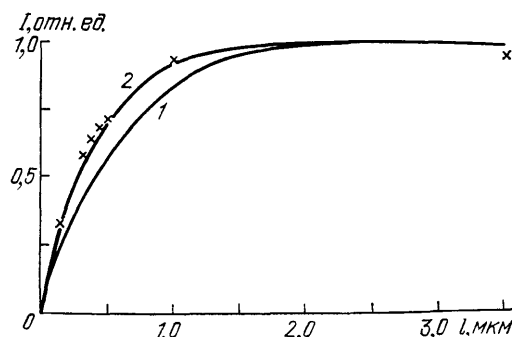


Рис. 11. Зависимость интенсивности I линии КР пленки кремния на сапфире от толщины l . 1 — расчет по формуле (21) при $L = L'$; 2 — по формуле (15) при $L \neq L'$; точки — результаты эксперимента⁴⁶. Исследовалась линия кремния 521 см^{-1} при возбуждении линией аргонного лазера $488,0 \text{ нм}$.

Обнаруженные изменения спектров КР можно объяснить следующим образом. Под действием лазерного излучения с энергией около 1 Дж/см^2 происходит плавление приповерхностного слоя пленки кремния толщиной около $0,2 \text{ мкм}$. При этом слой пленки на глубине $0,4 \text{ мкм}$, непосредственно контактирующий с подложкой, остается кристаллическим. После лазерного облучения происходит быстрое остывание образца и рекристаллизация. Тонкий слой кремния, находящийся в контакте с подложкой, дает пик интенсивности, соответствующий необлученной пленке на сапфире. Верхний рекристаллизованный слой пленки имеет меньшую плотность и оказывается в состоянии растяжения, что приводит к смещению даваемой им линии КР.

Отметим, что успех этих исследований обусловлен возможностью получать спектры КР от слоев кремния, лежащих на глубине до $0,5 - 0,6 \text{ мкм}$.

Таким образом, по особенностям параметров линий КР можно составить наглядную картину распределения неоднородностей по поверхности пленки. Еще более эффективным при изучении неоднородности пленок является метод ГРР. Согласно⁴⁸ интенсивность ГРР пропорциональна $|\chi^{\text{нл}}|^2$, где $\chi^{\text{нл}}$ — нелинейная восприимчивость кристалла. В изотропных средах, молекулы которых имеют центр инверсии, $\chi^{\text{нл}} = 0$, т. е. ГРР запрещено. Соответственно при наличии в пленке областей с запрещенным ГРР, перемежающихся с областями, в которых ГРР разрешено, интен-

$\text{GaP}_{0,84}\text{As}_{0,16}$ толщиной 78 мкм на фосфиде галлия, имеющая косой срез, и пленка AlN толщиной 1,0 мкм на сапфире. Возбуждение ГРР осуществлялось линией 578,2 нм лазера на парах меди в методе «на отражение». Длина волны линии ГРР была равна 289,1 нм, причем попадала в область сильного поглощения исследуемых пленок.

Как можно видеть, при переходе от свободной поверхности подложки (рис. 13, а, участок $a-b$) к пленке наблюдается заметное уменьшение

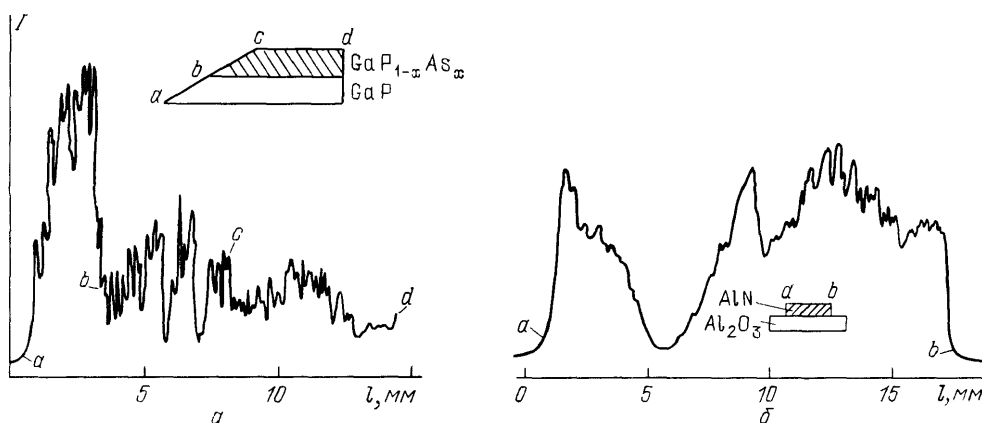


Рис. 13. Гиперрэлеевское рассеяние поверхностей тонких пленок⁴⁵. а — Пленка $\text{GaP}_{1-x}\text{As}_x$ на фосфиде галлия. б — Пленка AlN на сапфире. На вставках показана конфигурация пленок

интенсивности ГРР *). На участке косого среза пленки ($b-c$) наблюдаются более значительные колебания интенсивности ГРР, чем на плоском участке $c-d$, так как пленка на участке $b-c$ подвергалась механической обработке. Тонкая пленка AlN (рис. 13, б) обладает еще более значительными неоднородностями, что проявляется в колебаниях интенсивности ГРР.

6. МОНОКРИСТАЛЛЫ

Резонансному КР в монокристаллах посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ и несколько обзоров^{6,49-53}. В некоторых случаях исследования проводились в условиях гиперрезонанса. Результаты, полученные в указанных работах, представляется интересным проанализировать с точки зрения общей теории, изложенной в разделах 1 и 2.

Рассмотрим прежде всего спектры КР сульфида кадмия, отличающиеся большим своеобразием. В этом кристалле ширина запрещенной зоны составляет 2,6 эВ, что соответствует длине волны 452,1 нм. Поэтому при возбуждении КР линией 488,0 нм (или 2,39 эВ) аргонового лазера осуществляются условия гиперрезонанса, несмотря на небольшую частоту линий КР: 232 см^{-1} (A_1 , TO), 301 см^{-1} (A_1 , LO), 240 см^{-1} (E_1 , TO), 307 см^{-1} (E_1 , LO).

Действительно, при переходе от линии аргонового лазера 488,0 нм к линии 496,5 нм, т. е. изменении частоты на 340 см^{-1} , при температуре 6 К показатель поглощения k уменьшается с 24 см^{-1} до $5,8\text{ см}^{-1}$ ⁵⁴. При комнатной температуре для линии 488,0 нм $K \approx 10^4\text{ см}^{-1}$ ^{55**}).

В работах⁵⁴⁻⁵⁸ обнаружено несколько «аномалий» в резонансных спектрах CdS . Оказалось, что запрещенные правилами отбора в КР линии, относящиеся к LO-колебаниям, проявляются с большой интенсивностью в этих

*) В данном случае и пленка и подложка нецентросимметричны, но обладают различной величиной нелинейной восприимчивости.

**) Значительные изменения показателя поглощения при вариации температуры обусловлены изменением ширины запрещенной зоны.

спектрах. По мере приближения частоты возбуждающего излучения к ширине запрещенной зоны кристалла интенсивность запрещенных линий резко возрастает. Так, например, в ⁵⁴ в геометрии $x(zz)y$ запрещенное в КР колебание LO наблюдалось лишь как едва заметный максимум на широкой полосе при возбуждении линией 514,5 нм и как резкий интенсивный пик при возбуждении линией 488,0 нм.

В работах ⁵⁴⁻⁵⁷ выполнены систематические исследования КР в CdS при температурах 77 К (образец находился в жидком азоте) и 300 К. Образец представлял собой кристалл с полированной гранью, на которую возбуждающее излучение аргонного лазера падало под углом 5° к поверхности. Наблюдение проводилось с той же стороны кристалла под прямым углом к падающему лучу ^{55,56}. В работах ^{54,57,58}

использовалась методика «на просвет». В ⁵⁷ основное внимание привлек различный ход сечения рассеяния КР для LO и TO колебаний при приближении к полосе поглощения. При повышении энергии фотонов от 1,7 до 2,2 эВ сечение для TO колебаний симметрии A_1 и E_1 уменьшается до нуля, а при больших энергиях резко возрастает. В противоположность этому сечение для LO-колебаний при приближении к резонансу монотонно возрастает. Авторы объясняют этот эффект интерференцией нерезонансных членов в формуле рассеяния с резонансным членом. В работах ^{58,59} исследовалась зависимость интенсивности КР от величины волнового вектора фонона k . Наибольший интерес представляло сопоставление спектров КР при k_{\min} и k_{\max} . В этой связи в ⁵⁹ были сопоставлены спектры, полученные при рассеянии под углами 0° и 180° (при одинаковых прочих условиях). Это сопоставление показало, что большему значению k соответствует большая интенсивность КР на LO-фононе.

Весьма интересными представляются результаты работы ⁵⁶, в которой спектр КР в CdS возбуждался линией 457,9 нм. В этом случае наблюдалось до 9 повторений LO-колебаний (рис. 14). Аналогичные результаты были получены для ряда других кристаллов (табл. IV).

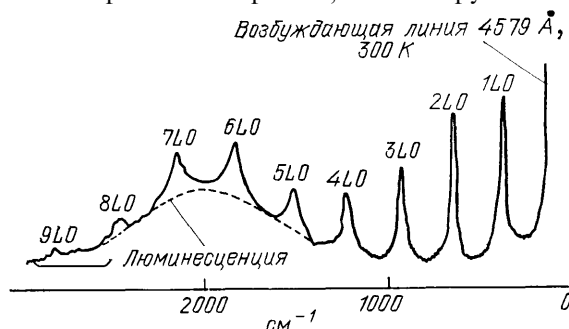


Рис. 14. Спектр сульфида кадмия при 300 К, возбужденный линией 457,9 нм ⁵⁶

Таблица IV. Частоты (в см^{-1}) LO-компонент КР (по данным ⁵², с. 561)

Номер LO-компоненты	Кристалл					
	CdS	GaP	ZnTe	ZnSe	InAs	ZnO
1	302—306	403	210	253	241	585
2	607	815	421	506	483	1165
3	910	1208	632	759	730	1749
4	1214		843	1009		2343
5	1520		1055	1267		2928
6	1819					3520
7	2118					4101
8	2417					4678
9	2716					

Колебательные частоты LO-повторений с большой точностью пропорциональны номеру компоненты, причем соответствующие линии имеют малую

ширину и совсем не похожи на обычно очень широкие обертоны в спектрах КР, зарегистрированных вдали от резонанса. Аналогичный характер имеют резонансные спектры КР некоторых других кристаллов, а также дифенилполиенов²¹ и растворов йода. Внешне подобные спектры напоминают спектры ВКР, для которых характерно наличие большого числа стоксовых компонент, причем все линии узкие, а колебательные частоты их строго пропорциональны номеру компоненты⁶⁰. В качестве примера на рис. 15 приведен

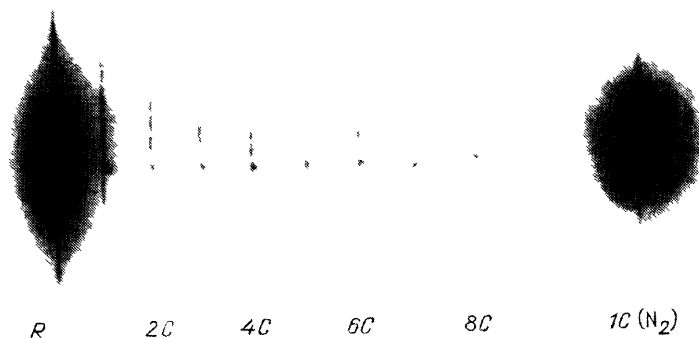


Рис. 15. Спектр ВКР порошка серы, находящегося в жидком азоте¹¹.
1C — 8C — последовательные стоксовы компоненты ВКР в сере; 1C (N₂) — компонента жидкого азота, R — возбуждающая линия

спектр ВКР серы¹¹, в котором проявилось 8 компонент. Теории спектров КР кристаллов в области резонанса посвящена работа⁵³.

В кристалле CdS наблюдалось также резонансное ГКР⁶¹⁻⁶³. Спектры возбуждались излучением лазера на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом ($\lambda = 1064$ нм), работавшего в режиме модуляции добротности. Для исключения двухступенчатого процесса — генерации второй гармоники с последующим возбуждением КР излучением с частотой 2ω , в данных работах использовалась геометрия $z(y, z + y)x$. В этой геометрии при распространении возбуждающего излучения вдоль оптической оси кристалла (ось z) генерация второй гармоники запрещена и двухступенчатые процессы исключены. Наблюдение рассеянного света проводилось в направлении, перпендикулярном направлению возбуждающего излучения.

Для приближения к резонансу в работе⁶¹ использовалось нагревание кристалла, которое сопровождается уменьшением ширины запрещенной зоны. Исследовалось резонансное ГКР на продольных оптических фононах $E_1(LO)$ с частотой 307 см^{-1} . Было обнаружено, что интенсивность как стоксовой, так и антистоксовой компоненты ГКР с ростом температуры вначале увеличивается, а затем резко падает. Резкий спад, по мнению авторов, обусловлен поглощением рассеянного света в образце. Наблюдаемое увеличение интенсивности ГКР приблизительно в 3 раза при изменении температуры от 150 до 350 К хорошо согласуется с оценками, приведенными в разделе 2. Согласно этим оценкам увеличение интенсивности ГКР в $e = 2,71$ раз свидетельствует о переходе от резонансных к гиперрезонансным условиям возбуждения спектра.

Для сопоставления спектров рассеяния различных типов представляют большой интерес нелинейные кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 . Эти кристаллы широко применяются в нелинейной оптике, в частности для перестройки частоты лазерного излучения, и поэтому всесторонне изучались в ряде работ⁶⁴⁻⁷¹.

Колебательное представление для ниобата и танталата лития имеет вид $\Gamma = 4A_1(\text{ИК, КР, ГКР}) + 5A_2(\text{ГКР}) + 9E(\text{ИК, КР, ГКР})$.

Колебания расщеплены на ТО- и ЛО-компоненты. В спектре КР ниобата лития в геометрии $y(zz)y$ разрешены колебания A_1 (ТО), причем с наибольшей интенсивностью (при температуре 300 К) проявляются линии $1A_1$ (258 см^{-1}), $2A_1$ (281 см^{-1}) и $4A_1$ (639 см^{-1}) *). В геометрии $x(yz)x$ разрешены колебания E (ТО) (наиболее интенсивные линии $1E$ (155 см^{-1}), $2E$ (239 см^{-1}) и $7E$ (584 см^{-1})). В геометрии $x(yu)x$ разрешены колебания типов A_1 (ТО) и E (ТО), в геометрии $y(xx)y$: A_1 (ТО) и E (ЛО), в геометрии $z(xx)z$: A_1 (ЛО) и E (ТО). Из ЛО-колебаний наиболее интенсивные линии КР имеют частоты 874 см^{-1} (A_1) и 880 см^{-1} (E); менее интенсивны, но уверенно проявляются в спектре линии с частотами 282 см^{-1} (A_1) и 338 см^{-1} (E).

В спектре КР танталата лития по данным работ^{65,71} наиболее интенсивны линии типа A_1 (ТО) с частотами 186, 202 и 594 см^{-1} и линия типа E (ТО) с частотой 141 см^{-1} . Все линии, относящиеся к колебаниям ЛО, имеют малую интенсивность.

Перейдем к спектрам ГКР. При возбуждении линией 1064 нм лазера на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом и использовании для регистрации схемы накопления наиболее интенсивными линиями в спектре ГКР ниобата лития оказались 151 см^{-1} — E (ТО), 784 см^{-1} — E (ТО), 880 см^{-1} — E (ЛО). Линия 258 см^{-1} — A_1 (ТО) в спектре ГКР имеет среднюю интенсивность. В спектре ГКР танталата лития по данным⁷¹ имеют значительную интенсивность линии 202 см^{-1} — A_1 (ТО), 594 см^{-1} — A_1 (ТО), 141 см^{-1} — E (ТО).

В работе⁶⁴ для возбуждения ГКР в танталате лития использовался лазер на пара́х меди (линия 578,2 нм, вторая оптическая гармоника $\lambda = 289,1\text{ нм}$). ГКР регистрировалось в режиме непрерывной записи. Успешное применение в этой работе лазера, работающего в квазинепрерывном режиме со сравнительно небольшой импульсной мощностью (20 кВт) и сравнительно простой системы регистрации, обусловлено рядом факторов. Среди них отметим приближение к резонансным условиям возбуждения ГКР. Это подтверждается тем, что в ниобате лития, имеющем более удаленную полосу поглощения по сравнению с танталатом лития, возбудить ГКР не удалось. Существенно также использование методики «на отражение» — более эффективной, чем обычная в исследованиях ГКР методика с 90° -ной геометрией наблюдения.

В работе⁶⁴ в спектре танталата лития были зарегистрированы интенсивные линии 202 и 594 см^{-1} типа A_1 (ТО), линия 355 см^{-1} , которой в спектре КР соответствует очень слабая линия типа A_1 (ТО) к линия с частотой 126 см^{-1} , которой в КР соответствует интенсивная линия типа E (ТО) с частотой 141 см^{-1} . Представляет интерес линия с частотой $\sim 930\text{ см}^{-1}$, которая в КР не проявляется. Ее можно отнести к «молчащим» модам типа A_2 .

Полученные данные показывают, что относительная интенсивность линий в спектрах КР и ГКР может существенно различаться. Эта особенность спектров ГКР объясняется различием тензоров рассеяния для КР и для ГКР. В случае ниобата лития обнаруживается также преобладание в спектре ГКР линий типа E , которые в спектре КР уступают по интенсивности линиям типа A_1 . Однако в ГКР танталата лития подобная тенденция просматривается не столь отчетливо.

Явление ВКР в кристаллах ниобата и танталата лития наиболее детально исследовано в работе⁷⁰ при возбуждении линией 694,3 нм рубинового лазера. Исследования проводились при температуре 300 К. Лазерное излучение направлялось на кристаллы параллельным пучком, когда кристаллы помещались внутри резонатора, и слабо сходящимся пучком при их положении вне резонатора. В последнем случае частоты некоторых колебаний немного смещались, так как ВКР возбуждалось на поляритоне и рас-

*) Значения частот и обозначения геометрии опыта приводятся по данным работы⁶⁶.

пространялось под небольшим углом к направлению возбуждающего излучения.

При исследовании LiNbO_3 наблюдалось ВКР на ТО-колебаниях $1A_1$ (258 см^{-1}) и $4A_1$ (639 см^{-1}) при возбуждении вдоль осей x или y кристалла. При возбуждении вдоль оси z возбуждались LO-компоненты этих колебаний: $1A_1$ (282 см^{-1}) и $4A_1$ (874 см^{-1}). В LiTaO_3 в аналогичных условиях удалось возбудить лишь ТО-колебания: $1A_1$ (201 см^{-1}) и $4A_1$ (600 см^{-1}). Полученные данные свидетельствуют о существенном различии порогов возбуждения ВКР на LO- и ТО-колебаниях. Кроме того, они подтверждают общий вывод о том, что в ВКР в основном проявляются полносимметричные колебания¹⁷, притом наиболее интенсивные в спектре КР.

Таким образом, в рассматриваемых кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 удалось наблюдать все типы рассеяния света, описанные в разделах 2 и 3.

7. ПРИПОВЕРХНОСТНЫЕ СЛОИ КРИСТАЛЛОВ

Приповерхностные слои кристаллов являются наиболее трудными объектами для исследования методами рассеяния света и интерпретации результатов, так как состояние слоя и эффективная глубина взаимодействия $l_{\text{вз}}$ слоя со светом неизвестны. Обычно считают $l_{\text{вз}} = 1/k$, где k — показатель поглощения. Как было показано выше, такая оценка может оказаться грубо ошибочной. В частности, $l_{\text{вз}}$ может значительно возрасти в условиях гиперрезонанса.

Приповерхностный слой кристалла обычно неоднороден, причем даже в отсутствие посторонних примесей проявляются искажения кристаллической структуры, которые вызывают изменения спектров рассеяния. В качестве иллюстрации на рис. 16 приведены спектры ГРР и ГКР кристалла KCl,

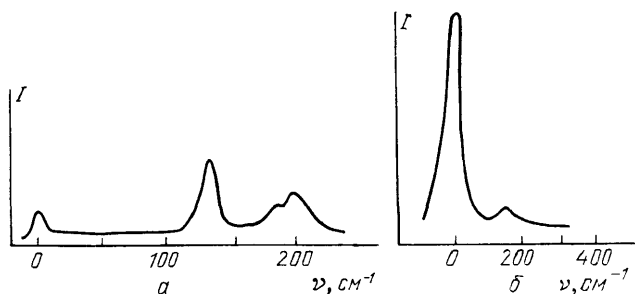


Рис. 16. ГРР и ГКР в кристалле KCl^{64,71,72}.

a — Наблюдение под углом 90° к направлению падающего луча. *б* — Метод «на отражение»

полученные в разных условиях. На рис. 16, *a* показан спектр монокристалла при наблюдении рассеянного света под углом 90° к направлению возбуждающего излучения (по данным работ^{71,72}). В кристалле KCl ГРР запрещено правилами отбора и, следовательно, наблюдаемый сигнал ГРР обусловлен неоднородностями структуры. Небольшая интенсивность сигнала ГРР по отношению к сигналу ГКР (линия с частотой 144 см^{-1}) показывает, что объемные искажения решетки в данном случае незначительны. Совсем другая картина наблюдается при рассеянии света поверхностью кристалла. Спектр, полученный в методе «на отражение» (по данным работы⁶⁴), показывает существенно большую интенсивность линии ГРР (рис. 16, *б*). Это свидетельствует об искажениях структуры кристалла в приповерхностном слое.

Спектры рассеяния приповерхностных слоев позволяют изучать разнообразные процессы в этих слоях при технологических операциях. В работах^{42,45} сообщается об изучении спектров КР в приповерхностных слоях кремния, подвергавшихся имплантации с последующим лазерным или тер-

мическим отжигом. Имплантация проводилась ионами мышьяка, фосфора, бора, а также молекулярными ионами фторида бора при энергии ионов от 50 до 150 кэВ и различных дозах облучения. Толщина нарушенных слоев кремния составляла 0,03 — 0,1 мкм. Спектры возбуждались линией 510,6 нм лазера на парах меди. При этом, как указывалось в разделе 4, осуществляются гиперрезонансные условия возбуждения спектров КР кремния.

В спектрах КР монокристалла кремния проявляется линия с частотой $521 \pm 0,3 \text{ см}^{-1}$ и полушириной $3,6 \text{ см}^{-1}$. При имплантации частота этой линии не изменяется, но линия уширяется, а интенсивность ее с увеличением дозы имплантации падает. Оказалось, что в случае имплантации мышьяком указанная зависимость проявляется гораздо более резко, чем в случае бора: ионы мышьяка с их большим объемом более сильно разрушают кристаллическую решетку приповерхностного слоя кремния, чем небольшие ионы бора. После термического отжига интенсивность линии кремния возрастает, что свидетельствует о восстановлении кристаллической решетки; частота сохраняет значение, характерное для монокристалла.

В качестве иллюстрации на рис. 17 приводятся результаты исследований изменений спектров КР в процессе имплантации кремния ионами фторида бора с последующим отжигом при температуре 1000°C ^{42,45}. Молекулярный ион фторида бора по своему действию занимает промежуточное положение между бором и мышьяком. Как можно видеть, интен-

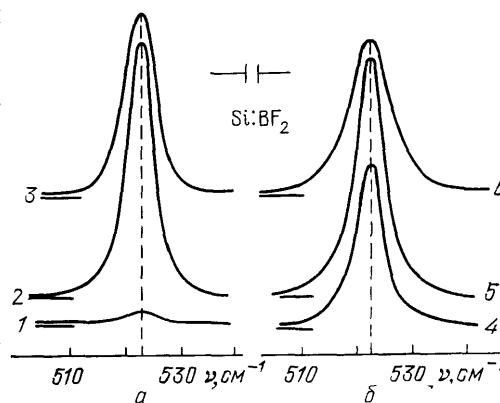


Рис. 17. Спектры КР кремния, имплантированного фторидом бора при энергии 50 кэВ (а) и 150 кэВ (б)^{42,45}.

1 — неотожженный образец, 2–6 — отожженные при 1000°C образцы. Дозы облучения: 1, 3, 4 — $6,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, 5 — $12,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, 3, 6 — $31,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

сивность линии кремния в неотожженном образце значительно ослаблена. Отжиг приводит к восстановлению интенсивности при умеренных дозах, но контур уширяется. Увеличение энергии ионов приводит к некоторому спадаанию интенсивности и дальнейшему уширению контура.

Лазерный отжиг образцов кремния, подвергавшихся имплантации, приводит к более сложным изменениям в спектрах КР. Возникает дублетная структура линий и асимметрия их контуров, зависящая от режима отжига. Дополнительная линия в спектре КР после лазерного отжига первоначально наблюдалась в работе⁷³ при имплантации поверхности монокристалла кремния ионами кремния. В работах^{42,45} исследовались кристаллы кремния с ориентацией [111], имплантированные ионами фосфора с дозой $43,8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ при энергии 50 кэВ и ионами мышьяка с дозой $62,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ при энергии 75 кэВ. Лазерный отжиг осуществлялся YAG-лазером ($\lambda = 532 \text{ нм}$).

При имплантации монокристалла кремния мышьяком линия кремния исчезала, что свидетельствовало о полной аморфизации приповерхностного слоя. После лазерного отжига в спектре появлялась широкая полоса с двумя максимумами: основным с частотой $521,0 \pm 0,3 \text{ см}^{-1}$ и дополнительным с частотой $514,8 \pm 0,3 \text{ см}^{-1}$. При увеличении плотности энергии отжигающего лазерного импульса интенсивность линий КР увеличивалась, а асимметрия контура уменьшалась. Аналогичные зависимости наблюдались в кремнии, имплантированном фосфором. Для этого случая был проведен также комбинированный отжиг: сначала лазерный, а потом термический. Оказалось, что комбинированный отжиг приводит к исчезновению добавочной линии. Основная линия имеет такие же характеристики, как и в исход-

ном монокристалле, что свидетельствует о восстановлении кристаллической решетки приповерхностного слоя.

Значительное смещение линии КР образцов n-Si, подвергнутых имплантации ионами P, As, Sb с последующим лазерным отжигом наблюдалось в работе ⁴³. Энергия ионов составляла 190; 100 и 350 кэВ для ионов P, As и Sb соответственно. Наблюдалось смещение частот до 11 см^{-1} . В этой работе показано, что смещение частот зависит от концентрации свободных носителей. При учете изменений постоянной решетки получено хорошее согласие экспериментальных данных с теорией, основанной на представлении о фонон-индуцированных виртуальных переходах свободных электронов между Δ_1 и Δ_2 полосами проводимости.

Наряду с контролем технологических процессов обработки поверхности кристаллов спектры КР могут служить для решения общезначимых задач исследования поверхности твердых тел. Одной из таких задач является

обнаружение и исследование поверхностных фононов. Эта задача достаточно трудна, так как линии КР, соответствующие поверхностным фононам, имеют небольшую интенсивность, а частоты их лишь незначительно отличаются от частот более интенсивных линий КР объемных фононов ⁷⁴. До настоящего времени исследование поверхностных фононов методом КР удалось выполнить лишь в случае тонких пленок, выращенных на кристаллической подложке ⁷⁵. Поверхностные фононные состояния в массивных кристаллах в общем случае отличаются от соответствующих состояний пленок ⁷⁴, что придает их исследованию дополнительный интерес.

В работе ⁷⁶ использовался кристалл фосфида галлия размерами $5 \times 5 \times 10\text{ мм}^3$. Исследовалось КР от плоскости [111], для которой интенсивность линии КР объемных продольных фононов (LO) существенно меньше, чем для плоскости [100]. Это улучшает условия наблюдения поверхностных фононов. Во избежание разогревания образца лазерный луч фокусировался на поверхность кристалла в виде вытянутого пятна. Использовалась линия 510,6 нм лазера на парах

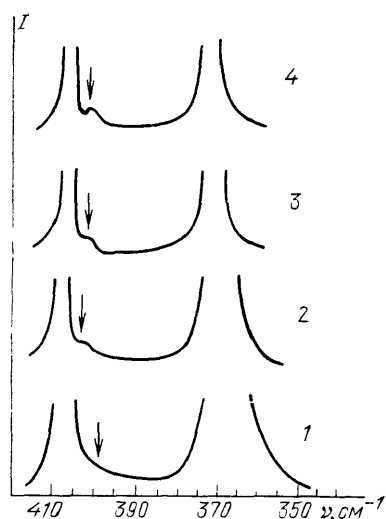


Рис. 18. Спектры КР фосфида галлия ⁷⁶.

1 — монокристалл в кристате при $T = 100\text{ К}$, 2 — монокристалл в со-
суде с жидким азотом, 3 — порошок
в жидком азоте, 4 — порошок в CSCl_4
при температуре жидкого азота. Стрел-
ками показаны максимумы интенсив-
ности, соответствующие поверхност-
ному фонону

меди, которая попадает в область поглощения GaP. Благодаря этому глубина проникновения возбуждающего света в кристалл не превышала 20—30 мкм и соответственно роль поверхностных эффектов возрастала.

Полученные спектры КР приведены на рис. 18. В спектрах проявляются две интенсивные линии, соответствующие объемным LO- и TO-фононам. При температуре $T = 100\text{ К}$ в воздухе у основания линии LO-фонона со стороны низких частот заметна лишь небольшая асимметрия контура, отмеченная стрелкой (рис. 18, 1). Если же кристалл погружается в жидкий азот, то благодаря зависимости частоты поверхностного фонона от диэлектрической проницаемости среды, находящейся в контакте с поверхностью кристалла, эта частота смещена более заметно (рис. 18, 2). Разница частот LO- и поверхностного фонона составляет в этом случае по расчету $4,5\text{ см}^{-1}$, тогда как наблюдаемая ширина LO-линии составляет $1,8\text{ см}^{-1}$. Интенсивность рассеяния на поверхностном фононе составляет $6 \cdot 10^{-3}$ от интенсивности TO-линии.

Более благоприятные условия для наблюдения поверхностного фонона создаются при экспериментах с кристаллическими порошками, так как

в этом случае возрастает площадь поверхности. В работе ⁷⁶ был использован порошок фосфида галлия с размерами зерен ~ 1 мкм. Спектры КР этого порошка в жидком азоте и в CCl_4 при температуре 78 К показаны на рис. 18, 3—4. Как можно видеть, дополнительный пик, соответствующий поверхностному фонону, в этом случае проявился вполне отчетливо. Аналогичные результаты были получены с порошками ZnSe и CdS . В этом случае размеры зерен составляли менее 0,1 мкм.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный выше экспериментальный материал показывает, что различные виды неупругого рассеяния света с успехом могут быть использованы для решения разнообразных физических и прикладных задач. Дисперсный характер рассеивающей среды и поглощение в ней света не являются препятствием для наблюдения и изучения процессов рассеяния, причем целесообразный выбор условий опыта позволяет получать полноценные спектры рассеянного света. Проведенный анализ резонансных условий возбуждения неупругого рассеяния показывает, что при значительном различии поглощения на частотах возбуждающего и рассеянного излучения проявляются интересные особенности явления рассеяния света (гиперрезонанс). Общий подход к проблеме рассеяния света в дисперсной поглощающей среде, несмотря на приближенный характер использованной «модели встречных потоков», представляется перспективным для установления общих закономерностей и взаимоотношения рассматриваемых типов рассеяния света.

Специальный интерес представляет успешное применение описанных в статье методов для изучения приповерхностных слоев кристаллов и тонких пленок.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубов В. А., Перегудов Г. В., Сущинский М. М., Чирков В. А., Шувалов И. К. // Письма ЖЭТФ. 1967. Т. 5. С. 188.
2. Зубов В. А., Крайский А. В., Сущинский М. М. Распределение энергии в спектре ВКР в дисперсных средах: Препринт ФИАН СССР № 189. — Москва, 1968.
3. Зубов В. А., Крайский А. В., Сущинский М. М. Влияние условий возбуждения на характеристики ВКР в дисперсных средах: Препринт ФИАН СССР № 145. — Москва, 1970.
4. Зубов В. А., Крайский А. В., Прохоров К. А., Сущинский М. М., Шувалов И. К. // ЖЭТФ. 1968. Т. 55. С. 443.
5. Grun I. B., McQuillan A. K., Stoicheff B. P. // Phys. Rev. 1969. V. 180. P. 61.
6. Бобович Я. С., Борткевич А. В. // УФН. 1971. Т. 103. С. 3.
7. Бобович Я. С., Борткевич А. В., Крюков В. В. // Опт. и спектр. 1971. Т. 30. С. 257.
8. Казакова Е. И., Крайский А. В., Зубов В. А., Сущинский М. М., Шувалов И. К. // Кр. сообщ. физ., ФИАН СССР. 1970. № 7. С. 42.
9. Перегудов Г. В., Рагозин Е. Н., Чирков В. А. // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. С. 421.
10. Крайский А. В. // Кр. сообщ. физ., ФИАН СССР. 1974. № 11. С. 29.
11. Сущинский М. М. Вынужденное рассеяние света. — М.: Наука, 1985.
12. Ахманов С. А., Емельянов В. И., Коротеев Н. И., Семинов В. Н. // УФН. 1985. Т. 147. С. 675.
13. Schuster A. // Astrophys. J. 1905. V. 21. P. 1.
14. Гершун А. А. // Тр. ГОИ, Ленинград. 1936. Т. 11, вып. 99. С. 43.
15. Денисов В. Н., Маврин Б. Н., Подобедов В. Б., Стерин Х. Е., Варшал Б. Г. // Опт. и спектр. 1980. Т. 49. С. 406.
16. Мартин Р. М., Фаликов Л. М. // Рассеяние света в твердых телах / Под ред. М. Кардоны. — М.: Мир, 1979. — С. 101.

17. Сущинский М. М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов.— М.: Наука, 1969.
18. Руссо Д., Фридман Ж., Вильямс П.//Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях.— М.: Мир, 1982.— С. 247.
19. Long D. A., Stanton L.//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1970. V. 318. P. 441.
20. Шорыгин П. П.//ДАН СССР. 1952. Т. 87. С. 201.
21. Шорыгин П. П.//УФН. 1970. Т. 109. С. 293.
22. Рязанов В. С., Сущинский М. М.//Опт. и спектр. 1967. Т. 23. С. 580.
23. Рязанов В. С., Сущинский М. М.//ЖЭТФ. 1968. Т. 54. С. 1099.
24. Жданова А. С., Горелик В. С., Сущинский М. М.//Опт. и спектр. 1971. Т. 31. С. 903.
25. Шелепин Л. А.//ЖЭТФ. 1968. Т. 54. С. 1463.
26. Miller R. S.//Phys. Rev. Ser. A. 1964. V. 134. P. 313.
27. Горелик В. С., Максимов О. Н., Митин Г. Г., Сущинский М. М.//ФТТ. 1973. Т. 15. С. 1688.
28. Митин Г. Г., Горелик В. С., Мацинашвили Б. Н., Сущинский М. М.//ФТТ. 1974. Т. 16. С. 1261.
29. Perry C. H., Hall D. B.//Phys. Rev. Lett. 1965. V. 15. P. 14.
30. Merz W. I.//Phys. Rev. 1953. V. 91. P. 513.
31. Бобович Я. С., Борткевич А. В.//ЖПС. 1968. Т. 9. С. 162.
32. Бобович Я. С., Борткевич А. В.//ЖПС. 1969. Т. 11. С. 662.
33. Борткевич А. В., Бобович Я. С.//Ibidem. Т. 10. С. 992.
34. Соколовская А. И., Кудрявцева А. Д., Жбанова Т. П., Сущинский М. М.//ЖЭТФ. 1967. Т. 53. С. 429.
35. Соколовская А. И., Кудрявцева А. Д., Бреховских Г. Л., Сущинский М. М.//ЖЭТФ. 1969. Т. 57. С. 1160.
36. Бобович Я. С., Борткевич А. В.//КЭ. 1977. Т. 4. С. 485.
37. Бобович Я. С., Борткевич А. В.//Опт. и спектр. 1970. Т. 28. С. 112.
38. Englert T., Abstreiter G., Pontcharra I.//Sol. State Electron. 1980. V. 23. P. 31.
39. Горелик В. С., Хашимов Р. Н., Виданов А. П., Михайлов В. Н.//Кр. сообщ. физ., ФИАН СССР. 1984. № 6. С. 18.
40. Виноградов Е. А., Жижин Г. Н., Лескова Т. А., Мельник Н. Н., Юдсон В. К.//ЖЭТФ. 1980. Т. 78. С. 1030.
41. Горелик В. С., Сущинский М. М., Хашимов Р. Н., Резонансное КР субмикронными эпитаксиальными пленками и имплантированными слоями кремния: Препринт ФИАН СССР № 15.— Москва, 1985.
42. Sushchinsky M. M., Gorelik V. S.//J. Raman Spectr. 1986. V. 17. P. 161.
43. Contreras G., Sood A. K., Cardona M., Compaan A.//Sol. State Commun. 1984. V. 49. P. 303.
44. Aspnes D. E., Studna A. A.//Phys. Rev. Ser. B. 1983. V. 27. P. 985.
45. Хашимов Р. Н. Комбинационное рассеяние света в деформированных субмикронных пленках и приповерхностных слоях алмазоподобных кристаллов: Автореферат диссертации... канд. физ.-мат. наук.— М.: ФИАН СССР, 1986.
46. Anastassakis E., Pinczuk A., Burstein E., Pollak F. H., Cardona M.//Sol. State Commun. 1970. V. 8. P. 133.
47. Хамдамов В. Г., Новак И. И., Веттерень В. И.//ФТТ. 1984. Т. 26. С. 327.
48. Бломберген Н. Нелинейная оптика.— М.: Мир, 1966.
49. Кардона М.//Рассеяние света в твердых телах.— М.: Мир, 1984.— Вып. II. С. 35.
50. Фогт Г.//Ibidem.— С. 277.
51. Вейсбук К., Ульбрих Р.//Ibidem.— 1985.— Вып. III. С. 228.
52. Уилкинсон Г. Р.//Применение спектров комбинационного рассеяния.— М.: Мир, 1977.— С. 408.
53. Шорыгин П. П., Овандер Л. Н.//Современные проблемы спектроскопии КР.— М.: Наука, 1973.— С. 256.
54. Martin R. M., Damen T. C.//Phys. Rev. Lett. 1971. V. 26. P. 86.
55. Leite R. C. C., Porto S. P. S.//Ibidem. 1966. V. 17. P. 12.
56. Leite R. C. C., Scott J. F., Damen T. C.//Ibidem. 1969. V. 22. P. 780.
57. Ralston I. M., Wadsack R. L., Chang R. K.//Ibidem. 1970. V. 25. P. 814.
58. Горелик В. С., Золотухин О. Г., Сущинский М. М.//ФТП. 1983. Т. 17. С. 1157.
59. Colwell P. I., Klein M. V.//Sol. State Commun. 1970. V. 8. P. 2095.
60. Сущинский М. М.//Кр. сообщ. физ., ФИАН СССР. 1972. № 2. С. 3.

61. Поливанов Ю. Н., Саяхов Р. Ш.//Письма ЖЭТФ. 1979. Т. 30. С. 617.
62. Поливанов Ю. Н., Саяхов Р. Ш.//КЭ. 1979. Т. 6. С. 2485.
63. Поливанов Ю. Н., Саяхов Р. Ш.//Кр. сообщ. физ., ФИАН СССР. 1979. № 8. С. 31.
64. Агальцов А. М., Горелик В. С., Сущинский М. М.//Опт. и спектр. 1985. Т. 58. С. 386.
65. Ренне А. Ф., Сhaves А., Andrade Р., Porto S. P. S.//Phys. Rev. Ser. B. 1976. V. 13. P. 4907.
66. Горелик В. С., Золотухин О. Г., Сущинский М. М.//ФТТ. 1980. Т. 22. С. 1024.
67. Сущинский М. М.//Тр. ФИАН СССР. 1982. Т. 132. С. 3.
68. Сущинский М. М. Комбинационное рассеяние света в кристаллах: Препринт ФИАН СССР № 284.— Москва, 1982.
69. Денисов В. Н., Маврин Б. Н., Подобедов В. Б., Стерин Х. Е.//ЖЭТФ. 1978. Т. 75. С. 684.
70. Горелик В. С., Золотухин О. Г., Москалева Т. В., Сущинский М. М.//КЭ. 1983. Т. 10. С. 1949.
71. Маврин Б. Н. Спектроскопия ГР на колебательных возбуждениях кристаллов, стекол и жидкостей: Автореферат диссертации...докт. физ.-мат. наук.— Троицк, Московская обл.: ИС АН СССР, 1984.
72. Денисов В. Н. Гиперкомбинационное рассеяние света на фонах в щелочно-галогидных кристаллах: Препринт ИС АН СССР № 4.— Москва, 1984.
73. Horange J. F., Kanellis G., Balkanski M.//Sol. State Commun. 1979. V. 31. P. 805.
74. Агранович В. М.//УФН, 1975. Т. 115. С. 199.
75. Evans D. I., Uchiyoda S., McMullan I. D.//Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. P. 369.
76. Горелик В. С., Дивак В. Б., Сущинский М. М.//Кр. сообщ. физ., ФИАН СССР. 1982. № 4. С. 17.