МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

А.И. Ефимова, Л.А. Головань, П.К. Кашкаров, В.М. Сенявин, В.Ю. Тимошенко

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ ПОНИЖЕННОЙ РАЗМЕРНОСТИ

Москва 2016

УДК ББК

E912

Рецензенты:

чл.-корр. РАН доктор физико-математических наук В.И. Конов профессор доктор физико-математических наук В.Н. Задков

Ефимова А.И., Головань Л.А., Кашкаров П.К., Сенявин В.М., Тимошенко В.Ю.

Е912 Инфракрасная спектроскопия систем пониженной размерности: Учебное пособие. — Санкт-Петербург: Изд-во «Лань», 2016. — 246 с., илл.

ISBN

Пособие посвящено описанию теоретических основ и методических подходов к исследованию систем пониженной размерности посредством инфракрасной спектроскопии.

Для студентов и аспирантов, специализирующихся в области полупроводников, оптики твердого тела и физики оптических методов исследования материалов, новых a также ДЛЯ дополнительного обучения рамках физико-химических, В материаловедческих специальностей и специализаций, связанных с оптическими методами анализа низкоразмерных структур.

> УДК ББК

© Издательство «Лань», 2016

© Ефимова А.И., Головань Л.А., Кашкаров П.К., Сенявин В.М., Тимошенко В.Ю.

ISBN

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	6
1. Оптические характеристики конденсированных сред	8
1.1. Основные параметры среды, определяющие ее	0
взаимодействие с электромагнитной волной	8
1.2. Оптические свойства гетерогенных сред.	
Эффективная диэлектрическая проницаемость	17
1.2.1. Модель Ландау — Лифшица — Луенги	20
1.2.2. Эффективная диэлектрическая проницаемость	
слоистой гетеросистемы	22
1.2.3. Задача о диэлектрическом шаре, помещенном	
в однородное электрическое поле в диэлектри-	
ческой среде	24
1.2.4. Модель Максвелла Гарнетта	29
1.2.5. Модель Бруггемана	31
2. Введение в экспериментальные методы ИК-спектроскопии	34
2.1. Основные понятия оптической спектроскопии	34
2.2. Спектроскопия пропускания	38
2.3. Спектроскопия зеркального отражения	
и отражения-поглощения	39
2.4. Связь между спектральными характеристиками среды,	
энергетическим коэффициентом отражения	
полубесконечной среды и экспериментальными	
спектрами пропускания и отражения	42
2.5. Спектроскопия диффузного и полного отражения	
и пропускания	47
2.6. Спектроскопия нарушенного полного внутреннего	
отражения	57
3. Интерференция в инфракрасных спектрах	67
3.1. Интерференция в изотропных пленках: определение	
лисперсии показателя преломления	71
3.2. Интерференция в анизотропных пленках: определение	
величины и знака анизотропии	79
4. Προσρασιμα ροσοσιμα ρ. μμφρουροσιμαν στουτρου	05
4. проявление рассеяния в инфракрасных спектрах	93

5. Взаимодействие световой волны с кристаллической решеткой			
5.1. Представление о фононах			
логлошение	104		
53 Классическое описание взаимолействия света	104		
с колебаниями решетки (молель Дорения)	106		
5.4. Особенности решеточного поглошения в моно-	100		
атомных и бинарных полупроводниках	117		
5.5. Особенности решеточного поглошения в системах	11/		
пониженной размерности	121		
5.6. Особенности полос остаточных лучей в спектрах	121		
отражения систем пониженной размерности	129		
о. Бзаимодеиствие световои волны со свооодными носителями	127		
Заряда	137		
0.1. диэлектрическая проницаемость в модели друде — Порешиз	137		
6.2. Вклад свободни и посителей заряда в спектри	137		
отражения попупроволников	1/0		
6.3. Вклад свободных носителей заряда в спектры	140		
о.5. Бклад свооодных посителей заряда в спектры	154		
6.4. Особенности поглошения на своболных носителях	154		
Заряда в наноструктурированных полупроводниках	160		
6 5 Взаимолействие световой волны с плазмон-фононными	100		
молами в низкоразмерных объектах	165		
6.6. Плазменная частота и плазменные колебания	100		
в полупроволниках	170		
7 Decusere and a concercity of a concercity of the concercity of t	174		
7. Бзаимодеиствие световой волны с локальными фононами	1/4		
7.2. Поканици о и кразинсканици с фоноции колектории с	1/4		
7.2. Локальные и квазилокальные фононы, характерные	197		
локальные моды на примере решетки типа алмаза	10/		
7.5. Поглощение на поверхностных локальных фононах	102		
7 3 1 Поверуности не структури в кристанцах	192		
с решеткой типа адмага	103		
732 Свежеприготовленный пористый кремний.	175		
структура поверхности покальные колебания			
ИК-спектры	199		
	1))		

7.3.3. Выдержанный на воздухе пористый кремний: структура поверхности, локальные колебания, ИК-спектры	205
Приложение.	
Пористый кремний как модельный материал	
для исследования оптических характеристик:	
особенности формирования и морфологии,	
проявляющиеся в инфракрасных спектрах	225
Список литературы	233

предисловие

Данное пособие подготовлено в рамках специальных курсов «Колебательная спектроскопия низкоразмерных структур» и «Оптика твердого тела и систем пониженной размерности», читаемых на кафедре общей физики и молекулярной электроники физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова. Оптическая спектроскопия является высокоинформативным неразрушающим методом исследования твердых тел. Электромагнитные волны инфракрасного (ИК) диапазона эффективно взаимодействуют с кристаллической решеткой и локальными фононами в объеме и на поверхности твердых тел, свободными носителями заряда и мелкими примесными центрами в полупроводниках. В результате ИК-спектры предоставляют важную информацию о составе и структуре материалов, совершенстве их кристаллической решетки, а также о концентрации свободных носителей заряда. Помимо этого, в ИК-спектрах тонких пленок могут наблюдаться интерференционные эффекты, которые позволяют исследовать дисперсию показателя преломления материала и оптическую анизотропию объекта.

Пособие предназначено для студентов, аспирантов и специалистов, которые обладают базовыми знаниями в области физики твердого тела и оптики, но недостаточно знакомы с молекулярной спектроскопией и физикой наноструктур. Пособие знакомит с особенностями взаимодействия световой волны ИК-диапазона с веществом, содержит краткий теоретический обзор, необходимый для анализа полученных спектров, и одновременно является введением в физический эксперимент, описывая способы получения и обработки экспериментальных данных. Цель специального курса — дать представление о возможностях ИК-спектроскопии в применении к твердотельным системам пониженной размерности, обучить умению распознавать и вычленять в экспериментальных спектрах те или иные характерные черты, связанные с взаимодействием световой волны с атомной или электронной подсистемой твердого тела, корректно обрабатывать и интерпретировать результаты, выбирать оптимальные способы получения необходимой информации.

Большой объем рекомендованной литературы предназначен для более глубокого самостоятельного изучения интересующей проблемы. В качестве дополнительной литературы рекомендуются разделы классических учебников, учебных пособий и монографий [1—16], в том числе не переведенных на русский язык ко времени подготовки пособия [17, 18], а также обзоры и оригинальные статьи по ИК-спектроскопии систем пониженной размерности.

В изложенном ниже материале особенности ИК-спектров рассмотрены на примерах моноатомных и бинарных полупроводников и сформированных на их основе структур пониженной размерности. Большое внимание уделено особенностям ИК-спектров тонких и ультратонких пленок и нанокомпозитов. В качестве основного модельного объекта выбран наноструктурированный материал, сформированный из монокристаллического кремния — пористый кремний. С одной стороны, согласно данным рентгеновской дифракции, данный материал наследует кристаллографическую структуру исходного кристаллического кремния, с другой — обладает аномально развитой поверхностью. И, самое главное, данный материал прозрачен в инфракрасной области спектра. Это позволяет продемонстрировать на одном материале отличительные черты проявления различных оптических явлений.

1. ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

1.1. Основные параметры среды, определяющие ее взаимодействие с электромагнитной волной

Рассмотрим основные характеристики вещества, определяющие его взаимодействие с электромагнитной волной. Для этого запишем систему уравнений Максвелла в среде в дифференциальном виде, воспользовавшись системой СИ:

$$\operatorname{rot}\vec{E} = -\frac{\partial B}{\partial t},\qquad(1.1,a)$$

$$rot\vec{H} = \frac{\partial\vec{D}}{\partial t} + \vec{j}, \qquad (1.1,6)$$

$$\operatorname{div}\vec{D} = \rho, \qquad (1.1, B)$$

$$\operatorname{div} \vec{H} = 0, \tag{1.1, r}$$

и материальные уравнения, которые описывают отклик среды на электромагнитное поле:

$$\vec{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E} \,, \tag{1.2}$$

$$\vec{B} = \mu \mu_0 \vec{H} \,, \tag{1.3}$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \,. \tag{1.4}$$

Здесь \vec{E} и \vec{D} — векторы напряженности электрического поля и электрической индукции (\vec{D} также называют вектором электрического смещения), \vec{H} и \vec{B} — векторы напряженности магнитного поля и магнитной индукции, \vec{j} — плотность электрического тока, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м и $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м — диэлектрическая и магнитная постоянные соответственно. Выражения (1.2) и (1.3) определяют диэлектрическую ε и магнитную μ проницаемости, (1.4) — удельную проводимость σ среды, которые в общем случае являются тензорными величинами. Подчеркнем, что рассмотренные уравнения связывают средние макроскопические характеристики среды (то есть усредненные по физически малому объему, содержащему большое число атомов). Будучи линейными по напряженностям полей \vec{E} и \vec{H} , материальные уравнения (1.2)—(1.4) описывают так называемые линейные оптические среды, что справедливо для напряженностей электрического и магнитного полей существенно меньших их внутриатомных значений. Кроме того, мы исключаем из рассмотрения среды, проявляющие сегнетоэлектрические и ферромагнитные свойства.

Будем рассматривать (за исключением разделов 3 и 6.4) однородные изотропные среды, в которых величины ε и μ являются скалярными. Кроме того, ограничимся немагнитными средами (μ =1) и будем считать, что в них отсутствуют объемные заряды (ρ = 0).

Система уравнений Максвелла допускает распространение в среде поперечной электромагнитной волны. Действительно, на основании вышеприведенных уравнений для вектора напряженности электрического поля

$$\operatorname{rot}(\operatorname{rot}\vec{E}) = \operatorname{rot}\left(-\mu\mu_0\frac{\partial\vec{H}}{\partial t}\right) = -\mu\mu_0\frac{\partial}{\partial t}\operatorname{rot}\vec{H} = -\mu\mu_0\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon\varepsilon_0\frac{\partial\vec{E}}{\partial t} + \sigma\vec{E}\right).$$
(1.5)

Воспользуемся тождеством

rot rot \vec{E} = grad div \vec{E} – divgrad \vec{E} = grad div \vec{E} – $\Delta \vec{E}$. (1.6)

Первое слагаемое в правой части (то есть grad div \vec{E}) равно нулю благодаря отсутствию объемных зарядов. Тогда rot rot $\vec{E} = -\Delta \vec{E}$, а из выражений (1.5) и (1.6) следует волновое уравнение, описывающее распространение плоской волны вдоль оси *z*:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} = \mu_0 \varepsilon_0 \mu \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \mu \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}.$$
(1.7)

Одним из его решений является плоская волна вида

$$\vec{E}(z,t) = \vec{E}_0 \exp(-i(\omega t - kz)), \qquad (1.8)$$

где ω — циклическая частота, k — волновое число, E_0 — амплитуда световой волны. Подставляя (1.8) в (1.7), получаем, что

$$-k^{2} = -\omega^{2}\mu_{0}\varepsilon_{0}\mu\varepsilon - i\omega\mu_{0}\mu\sigma, \qquad (1.9)$$

то есть квадрат волнового числа и, следовательно, само волновое число являются комплексными величинами.

Учитывая, что $\mu_0 \varepsilon_0 = 1/c^2$, где c — скорость света в вакууме, получаем

$$\hat{k}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon + i\omega\mu_0 \sigma = \frac{\omega^2}{c^2} \left(\varepsilon + i\frac{\mu_0\sigma}{\omega} \right) = \frac{\omega^2}{c^2} \hat{\varepsilon}$$
(1.10)

В выражении (1.10) введена комплексная диэлектрическая проницаемость $\hat{\varepsilon}$ (символ-уголок циркумфлекс над буквами k и ε добавлен для обозначения комплексного характера величин), которую можно представить через ее действительную ε_r и мнимую ε_i части:

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_r + i\varepsilon_i. \tag{1.11}$$

Вместо комплексной диэлектрической проницаемости среду можно охарактеризовать комплексным показателем преломления

$$\hat{n} \triangleq \sqrt{\hat{\varepsilon}} \,, \tag{1.12}$$

который также представим в виде суммы действительной и мнимой частей:

$$\hat{n} = n + i\kappa, \tag{1.13}$$

где *n* — показатель преломления, а величину к (каппа) называют показателем или коэффициентом экстинкции (также показателем затухания).

Возведя в квадрат равенство (1.12), с учетом (1.13) получаем:

$$\hat{\varepsilon} = \hat{n}^2 = (n + i\kappa)^2 = n^2 - \kappa^2 + i2n\kappa,$$
 (1.14)

что дает нам выражения для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_r = n^2 - \kappa^2, \qquad (1.15)$$

$$\varepsilon_i = 2n\kappa \,. \tag{1.16}$$

В свою очередь, показатель преломления и показатель экстинкции можно выразить через мнимую и действительную части диэлектрической проницаемости. Подставляя (1.16) в (1.15), получаем выражение

$$\varepsilon_r = n^2 - \left(\frac{\varepsilon_i}{2n}\right)^2,\tag{1.17}$$

которое является биквадратным уравнением относительно *n*:

$$n^4 - \varepsilon_r n^2 - \frac{\varepsilon_i^2}{4} = 0. \qquad (1.18)$$

Решая (1.18), имеем

$$n^{2} = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_{r} + \sqrt{\varepsilon_{r}^{2} + \varepsilon_{i}^{2}} \right), \qquad (1.19)$$

а после подстановки (1.19) в (1.15) получаем

$$\kappa^2 = \frac{1}{2} \left(-\varepsilon_r + \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2} \right). \tag{1.20}$$

Подставим в уравнение волны (1.8) комплексное волновое число и учтём, что, согласно (1.10) и (1.12),

$$\hat{k} = \frac{\omega}{c}\hat{n} = \frac{\omega}{c}(n+i\kappa).$$
(1.21)

Тогда напряженность электрического поля электромагнитной волны в среде будет иметь вид

$$\vec{E}(z,t) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega(t - \frac{\hat{n}}{c}z)) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega(t - \frac{n}{c}z))\exp(-\frac{\omega\kappa}{c}z). \quad (1.22)$$

Перейдем от напряженности электрического поля электромагнитной волны к одной из ее энергетических характеристик — интенсивности *I*. Интенсивность есть плотность потока энергии электромагнитной волны, усредненная по времени, много большему периода колебаний. Рассмотрим, как изменяется при распространении световой волны ее интенсивность. Так как интенсивность пропорциональна среднему по времени значению квадрата напряженности электрического поля, то

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{2\omega\kappa}{c}z\right) = I_0 \exp(-\alpha z).$$
(1.23)

Выражение (1.23) носит название закона Буге́ра — Ла́мберта — Бера (*Bouguer — Lambert — Beer*). Согласно этому закону, интенсивность плоской монохроматической световой волны убывает в однородной среде по экспоненциальному закону с постоянным коэффициентом α в показателе экспоненты:

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0},\tag{1.24}$$

который называется коэффициентом поглощения (λ_0 — длина световой волны в вакууме).

С другой стороны, в мнимой части показателя экспоненты (1.22) присутствует выражение $\left(t - \frac{n}{c}z\right)$, которое можно преобразовать к виду $t - \frac{z}{c/n} = t - \frac{z}{v_{\phi}}$, где $v_{\phi} = c/n$ — фазовая скорость волны.

Таким образом, показатель преломления отвечает за фазовую скорость, а показатель экстинкции — за затухание световой волны в среде.

Величины $\hat{\epsilon}$, \hat{k} , \hat{n} , α и к характеризуют оптические явления в однородных средах (веществе). Величины *n* и к иногда называют оптическими характеристиками или константами вещества, хотя в общем случае все рассмотренные величины зависят от длины волны (частоты) электромагнитного излучения, то есть являются спектральными характеристиками сред.

На практике мы часто имеем дело с распространением света через границы различных сред. Введем амплитудные коэффициенты отражения (r) (англ. — reflection coefficient) и преломления (t) (англ. — transmission coefficient) света на границе двух изотропных сред как отношения амплитуды напряженности электрического поля отраженной и преломленной волны к амплитуде напряженности электрического поля падающей волны соответственно. Рассмотрим два случая: (1) когда вектор напряженности электрического поля падающей волны перпендикулярен плоскости падения (обозначение \vec{E}_{\perp}) и (2) когда он параллелен плоскости падения (обозначение \vec{E}_{\parallel}). Понятно, что при произвольной ориентации вектора \vec{E} мы можем рассматривать распространение его взаимно перпендикулярных компонент. Соответствующие поляризации падающего излучения принято называть s- и p-поляризациями («s» от англ. — square, нем. senkrecht и «p» от англ., нем. — parallel): $\vec{E}_{\parallel} \equiv \vec{E}_{s}$, $\vec{E}_{\parallel} = \vec{E}_{p}$.

Рассмотрим падение излучения из среды 1 на границу раздела со средой 2 (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Отражение и преломление световой волны на границе двух однородных сред 1 и 2 с показателями преломления \hat{n}_1 и \hat{n}_2

На основании уравнений Максвелла и граничных условий для векторов напряженности электрического поля можно получить следующие выражения для амплитудных коэффициентов [1]:

$$\boldsymbol{r}_{s} = \frac{\hat{n}_{1}\cos\theta_{1} - \hat{n}_{2}\cos\theta_{2}}{\hat{n}_{1}\cos\theta_{1} + \hat{n}_{2}\cos\theta_{2}}, \qquad (1.25)$$

$$\mathbf{r}_{p} = \frac{\hat{n}_{2}\cos\theta_{1} - \hat{n}_{1}\cos\theta_{2}}{\hat{n}_{2}\cos\theta_{1} + \hat{n}_{1}\cos\theta_{2}},$$
(1.26)

$$t_s = \frac{2\hat{n}_1 \cos\theta_1}{\hat{n}_1 \cos\theta_1 + \hat{n}_2 \cos\theta_2}, \qquad (1.27)$$

$$t_p = \frac{2\hat{n}_1 \cos\theta_1}{\hat{n}_2 \cos\theta_1 + \hat{n}_1 \cos\theta_2}.$$
 (1.28)

В данных выражениях θ_1 — угол падения, θ_2 — угол преломления на границе раздела сред 1 и 2, которые являются углами между нормалью к поверхности и соответствующими волновыми векторами $\vec{k_1}$ и $\vec{k_2}$, $\hat{n_1}$ и $\hat{n_2}$ — комплексные показатели преломления сред. Угол отражения и соответствующий волновой вектор имеют индекс «0» (рис. 1.1).

Используя закон преломления света и тригонометрические тождества, можно получить другой вид выражений для амплитудных коэффициентов:

$$\mathbf{r}_{s} = -\frac{\sin(\theta_{1} - \theta_{2})}{\sin(\theta_{1} + \theta_{2})},\tag{1.29}$$

$$r_p = \frac{\operatorname{tg}(\theta_1 - \theta_2)}{\operatorname{tg}(\theta_1 + \theta_2)},\tag{1.30}$$

$$t_s = \frac{2\sin\theta_2\cos\theta_1}{\sin(\theta_1 + \theta_2)},\tag{1.31}$$

$$t_p = \frac{2\sin\theta_2\cos\theta_1}{\sin(\theta_1 - \theta_2)\cos(\theta_1 - \theta_2)}.$$
 (1.32)

Выражения (1.25)—(1.32) называют формулами Френеля, а сами амплитудные коэффициенты часто называют коэффициентами Френеля.

Распространение энергии при наличии границы раздела сред характеризуется энергетическими коэффициентами отражения \mathcal{R}

(англ. — *reflectivity*) и пропускания \mathcal{T} (англ. — *transmissivity*)^{1.1)}. Энергетические коэффициенты показывают, как перераспределяется количество энергии, которое попадает на единицу площади поверхности раздела за единицу времени (напомним, что речь идет о величине, усредняемой по времени, много большему периода электромагнитных колебаний).

Заметим, что для описания оптических явлений используют несколько энергетических величин. Плотностью потока энергии называют количество энергии, переносимое волной в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную направлению распространения электромагнитной энергии. Как было сказано выше, интенсивность I есть плотность потока энергии электромагнитной волны, усредненная по времени, много большему периода колебаний. Помимо скалярных величин распространение энергии характеризуется вектором Пойнтинга \vec{S} , который численно равен плотности потока энергии и направлен вдоль направления распространения электромагнитной энергии. Средний по времени вектор Пойнтинга $\langle \vec{S} \rangle$ (иногда называемый векторной интенсивностью волны) вводится посредством аналогичной операции усреднения.

Для характеристики распространения волны через произвольную поверхность вводится поток энергии волны Φ_E как количество энергии, переносимое волной в единицу времени через произвольную поверхность (не усредняется по времени) и поток излучения Φ как количество энергии, переносимое волной в единицу времени через произвольную поверхность, усредненное по времени, много большему периода электромагнитных колебаний. Данные величины можно вычислить путем интегрирования скалярного произведения вектора Пойнтинга на малый векторный элемент площадки, направленный по нормали к ней, по всей площади поверхности.

Энергетический коэффициент отражения \mathcal{R} равен отношению модулей нормальных компонент усредненных плотностей потоков излучения (то есть величин $\left|\left\langle \vec{S} \right\rangle_n \right|$) в отраженной и падающей волнах. В свою очередь, энергетический коэффициент пропускания \mathcal{T} равен

^{1.1)} Реже называются отражательной и пропускательной способностью поверхности (например, в [1]).

отношению модулей нормальных компонент усредненных плотностей потоков излучения в преломленной и падающей волнах.

Нормальные компоненты векторов $\langle \vec{S} \rangle_n$ выражаются через косинусы соответствующих углов. Так как при наклонном падении на границу раздела сред угол отражения равен углу падения, энергетический коэффициент отражения равен отношению интенсивностей падающей $I^{(i)}$ и отраженной $I^{(r)}$ волн. Следовательно, величина \mathcal{R} равна квадрату модуля амплитудного коэффициента отражения:

$$\mathcal{R} = \frac{I^{(r)}}{I^{(i)}} = |\mathbf{r}|^2.$$
(1.33)

Заметим, что компоненты коэффициента отражения в общем случае различаются для *s*- и *p*-поляризованных волн. В случае нормального падения излучения из среды 1 на границу раздела со средой 2 энергетический коэффициент отражения \mathcal{R}_{12} становится одинаковым для обеих поляризаций падающего излучения:

$$\mathcal{R}_{12} = \mathcal{R}_{s12} = \mathcal{R}_{p12} = \left| \frac{(\hat{n}_1 - \hat{n}_2)}{(\hat{n}_1 + \hat{n}_2)} \right|^2.$$
(1.34)

В частности, энергетический коэффициент отражения полубесконечной однородной изотропной проводящей среды в вакууме при нормальном падении излучения вычисляется следующим образом:

$$\mathcal{R} = \mathcal{R}_{s} = \mathcal{R}_{p} = \left| \frac{(\hat{n} - 1)}{(\hat{n} + 1)} \right|^{2} = \frac{(n - 1)^{2} + \kappa^{2}}{(n + 1)^{2} + \kappa^{2}}.$$
(1.35)

Иначе обстоит дело с энергетическим коэффициентом пропускания. Нормальные компоненты выражаются через косинусы отличающихся углов падения θ_1 и преломления θ_2 . Тогда для энергетического коэффициента пропускания

$$\mathcal{T}_{12} = \frac{I^{(i)} \cos \theta_2}{I^{(i)} \cos \theta_1} = \frac{n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1} |t|^2, \qquad (1.36)$$

где *I*^(*t*) — интенсивность преломленной волны.

В процессе преобразования в выражении (1.36) было принято во внимание, что интенсивность световой волны пропорциональна скорости распространения волны в среде, то есть действительной части коэффициента преломления.

Подчеркнем, что рассмотренные выше энергетические коэффициенты характеризуют границу раздела двух формально полубесконечных сред. Далее в разделе 2.4 будут подробно рассмотрены энергетические коэффициенты отражения R и пропускания T конечных сред (пленок, пластинок и др.), в которых возможно многократное внутреннее отражение и интерференция. В русской научной терминологии слово «энергетический» часто опускают.

В англоязычной литературе, согласно стандартам Международной комиссии по освещению (*CIE*), термин *reflectivity* характеризует отражение от полубесконечной среды и протяженных объектов, а *reflectance* — отражение пленок. Аналогично рекомендуется использовать и термины *transmissivity* и *transmittance* (второй есть отношение потока излучения, выходящего из образца, к потоку излучения, падающего на него).

Сведем рассмотренные термины в таблицу 1.1.

Таблица 1.1. Величины, описывающие поведение световой волны при наличии границ раздела сред

Обозна- чение	Физическая величина	Англоязычный термин
r	Амплитудный коэффициент отражения света на границе двух сред	reflection coefficient
t	Амплитудный коэффициент преломления света на границе двух сред	transmission coefficient
\mathcal{R}	Энергетический коэффициент отражения полубесконечной среды (отражательная способность по- верхности)	reflectivity
T	Энергетический коэффициент пропускания полубесконечной сре- ды (пропускательная способность поверхности)	transmissivity
R	Энергетический коэффициент отражения тонких пленок	reflectance
Т	Энергетический коэффициент пропускания тонких пленок	transmittance

1.2. Оптические свойства гетерогенных систем. Эффективная диэлектрическая проницаемость

В разделе 1.1 были рассмотрены однородные (гомогенные) оптические среды, характеризующиеся диэлектрической проницаемостью є̂ или показателем преломления *n̂*. Отдельного рассмотрения требуют гетерогенные системы, или гетеросистемы. Это неоднородные на микромасштабе системы, которые образованы из различных по своим свойствам компонентов. Если любые макроскопические части такой системы, размеры которых намного превышают как характерные размеры ее компонентов, так и расстояния между этими компонентами, проявляют одинаковые свойства, то для описания ее свойств оказывается возможным использовать так называемую модель эффективной среды. В рамках этой модели гетеросистема рассматривается как однородная среда, обладающая собственными макроскопическими характеристиками. Макроскопические характеристики такой гетеросистемы часто называют эффективными, подчеркивая тот факт, что на микроскопическом уровне среду нельзя рассматривать как однородную.

Если характерные размеры *а* компонентов гетеросистемы намного меньше, чем длина оптической волны λ , оптические свойства системы можно охарактеризовать эффективной диэлектрической проницаемостью $\hat{\epsilon}_{eff}$ (или эффективным показателем преломления \hat{n}_{eff}). Физически наблюдаемые величины будут выражаться через эти эффективные характеристики. Например, энергетический коэффициент отражения при нормальном падении излучения на границу гетеросистемы из вакуума выражается через эффективный показатель преломления следующим образом (ср. (1.35)):

$$\mathcal{R} = \left| \frac{\left(\hat{n}_{eff} - 1 \right)}{\left(\hat{n}_{eff} + 1 \right)} \right|^2. \tag{1.37}$$

В качестве основных модельных приближений в теории эффективной среды часто рассматриваются два типа гетеросистем. Первый это матричные гетеросистемы; в них можно выделить элементывключения, окруженные со всех сторон некоторой средой-матрицей, при этом электромагнитным взаимодействием элементов включения можно пренебречь (рис. 1.2, *a*); объемная доля включений намного меньше единицы. Второй — это так называемые статистические ге-

теросистемы; в них невозможно выделить матрицу и включения, поскольку объемные доли всех компонентов близки и сами компоненты статистически равноправны (рис. 1.2, б). Модель эффективной среды применима, если характерные размеры включений и расстояний между ними в матричной гетеросистеме (или компонентов сред в статистической гетеросистеме) малы по сравнению с длиной световой волны. Например, микро- и мезопористые полупроводники с размерами пор и нанокристаллов менее 2 нм и 2—50 нм соответственно достаточно хорошо описываются с помощью модели эффективной среды в ближнем и среднем ИК-диапазонах спектра. Напротив, для описания свойств макропористых полупроводников, в которых размеры пор составляют доли микрометров, модель эффективной среды применима лишь для дальнего инфракрасного диапазона.



Рис. 1.2. Схематичные изображения двухкомпонентных гетерогенных систем: матричная гетеросистема (a) и статистическая гетеросистема (б)

Рассмотрим подходы к нахождению эффективной диэлектрической проницаемости ε_{eff} . Будем рассматривать только системы, в которых характерный размер компонентов а настолько велик, что можно не учитывать квантово-размерные эффекты и считать, что в каждой точке компонента остаются справедливыми те же материальные уравнения, что и в объеме соответствующего материала.

В этом случае эффективная диэлектрическая проницаемость ε_{eff} композитной среды определяется уравнением

$$\left\langle \vec{D} \right\rangle = \varepsilon_0 \varepsilon_{eff} \left\langle \vec{E} \right\rangle,$$
 (1.38)

где $\langle \vec{D} \rangle$ — средняя макроскопическая (усредненная по объему) величина вектора электрической индукции, $\langle \vec{E} \rangle$ — средний по объему вектор напряженности электрического поля в среде. Эффективная диэлектрическая проницаемость ε_{eff} может быть комплексной и, в случае анизотропных сред, тензорной величиной.

В общем случае для нахождения ε_{eff} необходимо провести усреднение по объему V, которое выполняется следующим образом:

$$\left\langle \vec{D} \right\rangle = \frac{1}{V} \int_{V} \vec{D}_{\text{лок}}(\vec{r}) dV = \frac{1}{V} \varepsilon_0 \int_{V} \varepsilon(\vec{r}) \cdot \vec{E}_{\text{лок}}(\vec{r}) dV, \qquad (1.39)$$

где $\vec{D}_{\text{лок}}(\vec{r})$, $\vec{E}_{\text{лок}}(\vec{r})$ и $\varepsilon(\vec{r})$ — локальные (в точке с радиус-вектором \vec{r}) значения векторов электрической индукции и напряженности электрического поля и диэлектрической проницаемости.

Для интегрирования выражения (1.39) необходимо знать распределение локальных полей в гетеросистеме. Между тем, формы, расположение и размеры компонентов гетероструктуры обычно неизвестны и для расчета эффективной диэлектрической проницаемости приходится использовать различные приближения. Компоненты гетеросистемы в них моделируются частицами достаточно высокой симметрии — сферическими, эллипсоидальными, цилиндрическими, дисковидными и т. д. (рис. 1.3). В случае малого значения отношения a/λ , при котором поле световой волны в масштабе отдельных компонентов можно считать постоянным, для определения локальных полей ограничиваются решением задач электростатики. Подчеркнем, что в отношение a/λ входит длина световой волны в компонентах гетеросистемы.



Рис. 1.3. Схематичное изображение моделей гетеросистем

Рассмотрим модели, которые наиболее часто используются для определения эффективной диэлектрической проницаемости гетерогенных сред — модели Ландау — Лифшица — Луенги (Looyenga) (LLL model), Максвелла Гарнетта и Бруггемана.

1.2.1. Модель Ландау — Лифшица — Луенги

В модели Ландау — Лифшица рассматривается эффективная среда, диэлектрическая проницаемость которой $\varepsilon(\vec{r})$ в различных точках мало отклоняется от среднего значения $\langle \varepsilon \rangle$ [14]. Такое приближение позволяет найти эффективную диэлектрическую проницаемость без учета конкретной формы отдельных компонентов гетеросистемы.

Представим диэлектрическую проницаемость в каждой точке пространства в виде

$$\varepsilon(\vec{r}) = \langle \varepsilon \rangle + \delta \varepsilon(\vec{r}), \qquad (1.40)$$

где бє случайным образом зависит от *r*. Тогда, согласно модели,

$$\frac{\delta\varepsilon}{\langle\varepsilon\rangle} << 1. \tag{1.41}$$

Соответствующее локальное поле в среде запишем как

$$\vec{E}_{\rm JOK}(\vec{r}) = \left\langle \vec{E} \right\rangle + \delta \vec{E}(\vec{r}).$$
(1.42)

При этом

$$\langle \delta \varepsilon \rangle = 0 \ \mathrm{M} \left\langle \delta \vec{E} \right\rangle = 0.$$
 (1.43)

С учетом (1.43) получим для среднего значения вектора электрической индукции:

$$\left\langle \vec{D} \right\rangle = \varepsilon_0 \left\langle \left(\left\langle \varepsilon \right\rangle + \delta \varepsilon \right) \left(\left\langle \vec{E} \right\rangle + \delta \vec{E} \right) \right\rangle = \varepsilon_0 \left(\left\langle \varepsilon \right\rangle \left\langle \vec{E} \right\rangle + \left\langle \delta \vec{E} \delta \varepsilon \right\rangle \right).$$
(1.44)

Можно показать (см. [19]), что для изотропной эффективной среды усреднение второго слагаемого в правой части (1.41) сначала по объему частиц одного вещества (при зафиксированной величине $\delta \varepsilon$), а затем по всем компонентам гетеросистемы дает

$$\left\langle \delta \vec{E} \delta \varepsilon \right\rangle = -\frac{\left\langle \left(\delta \varepsilon \right)^2 \right\rangle}{3 \left\langle \varepsilon \right\rangle} \left\langle \vec{E} \right\rangle.$$
 (1.45)

В результате (1.44) преобразуется в соотношение

$$\left\langle \vec{D} \right\rangle = \varepsilon_0 \left(\left\langle \varepsilon \right\rangle - \frac{\left\langle \left(\delta \varepsilon\right)^2 \right\rangle}{3 \left\langle \varepsilon \right\rangle} \right) \left\langle \vec{E} \right\rangle,$$
 (1.46)

где $\langle \varepsilon \rangle - \frac{\langle (\delta \varepsilon)^2 \rangle}{3 \langle \varepsilon \rangle} = \varepsilon_{eff}$.

Разложим в ряд по малому параметру кубический корень из полученной эффективной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{eff}^{1/3}$, предварительно вынеся за скобки $\langle \varepsilon \rangle^{1/3}$:

$$\varepsilon_{eff}^{1/3} = \left(\langle \varepsilon \rangle - \frac{\langle (\delta \varepsilon)^2 \rangle}{3 \langle \varepsilon \rangle}\right)^{1/3} = \langle \varepsilon \rangle^{1/3} \left(1 - \frac{\langle (\delta \varepsilon)^2 \rangle}{3 \langle \varepsilon \rangle^2}\right)^{1/3} \approx \langle \varepsilon \rangle^{1/3} \left(1 - \frac{\langle (\delta \varepsilon)^2 \rangle}{9 \langle \varepsilon \rangle^2}\right)^{1.2}. \quad (1.47)$$

Рассмотрим теперь среднее значение кубического корня из диэлектрической проницаемости $\langle \epsilon^{1/3} \rangle$. Проведем аналогичную процедуру разложения до второго порядка малости и, далее, усреднение:

$$\left\langle \varepsilon^{1/3} \right\rangle = \left\langle \left(\left\langle \varepsilon \right\rangle + \delta \varepsilon \right)^{1/3} \right\rangle = \left\langle \varepsilon \right\rangle^{1/3} \left\langle \left(1 + \frac{\delta \varepsilon}{\langle \varepsilon \rangle} \right)^{1/3} \right\rangle \approx$$

$$\approx \left\langle \varepsilon \right\rangle^{1/3} \left\langle \left(1 + \frac{\delta \varepsilon}{3 \langle \varepsilon \rangle} - \frac{\left(\delta \varepsilon \right)^2}{9 \langle \varepsilon \rangle^2} + \dots \right) \right\rangle \approx \left\langle \varepsilon \right\rangle^{1/3} \left(1 - \frac{\left\langle \left(\delta \varepsilon \right)^2 \right\rangle}{9 \langle \varepsilon \rangle^2} \right)$$

$$(1.48)$$

Правые части выражений (1.47) и (1.48) оказываются равными, из чего следует следующее соотношение для величины эффективной проницаемости сред с малыми вариациями диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_{eff}^{1/3} = \left\langle \varepsilon^{1/3} \right\rangle. \tag{1.49}$$

Введем так называемый фактор заполнения *f*, равный объемной доле компонента гетеросистемы. Для *i*-го компонента

$$f_i = \frac{V_i}{V}.\tag{1.50}$$

$$(1-x)^{1/3} \approx 1-x/3$$
, где $x = \frac{\langle (\delta \varepsilon)^2 \rangle}{3 \langle \varepsilon \rangle^2}$

Для *N*-компонентной гетеросистемы выражение (1.49) может быть записано как

$$\varepsilon_{eff}^{1/3} = \sum_{i}^{N} f_i \varepsilon_i^{1/3} \,. \tag{1.51}$$

Таким образом, в данном приближении (в модели Ландау — Лифшица) свойством аддитивности обладает кубический корень из диэлектрической проницаемости. Такое же выражение можно получить и для эффективной среды, описанной Луенгой [20].

1.2.2. Эффективная диэлектрическая проницаемость слоистой гетеросистемы

Рассмотрим другой случай, когда, наоборот, форма и расположение компонентов гетеросистемы определяют величину эффективной диэлектрической проницаемости среды. Возьмем одномерную слоистую структуру, образованную чередующимися плоскопараллельными слоями диэлектриков с диэлектрическими проницаемостями ε_1 и ε_2 , которые являются бесконечно протяженными в двух измерениях (рис. 1.4).



Рис. 1.4. Слоистая структура. Стрелками указаны направления вектора напряженности электрического поля \vec{E} . В верхней части рисунка схематично показана аналогия с соединением конденсаторов при различных направлениях электрического поля в среде

Пусть вектор напряженности электрического поля в структуре \vec{E} параллелен поверхностям слоев (рис. 1.4, *a*). В электростатическом приближении тангенциальные составляющие напряженностей электрического поля на границах раздела двух сред равны друг другу (а значит, и напряженности \vec{E} во всей структуре). Тогда векторы электрической индукции в каждом типе слоев $\vec{D}_1(\vec{r})$ и $\vec{D}_2(\vec{r})$ одина-ковы в любой точке и равны

$$\vec{D}_1 = \varepsilon_0 \varepsilon_1 \vec{E},$$

$$\vec{D}_2 = \varepsilon_0 \varepsilon_2 \vec{E}.$$
(1.52)

Средняя величина вектора электрической индукции будет равна

$$\left\langle \vec{D} \right\rangle = \frac{1}{V} \int_{V_1} \vec{D}_1(\vec{r}) dV + \frac{1}{V} \int_{V_2} \vec{D}_2(\vec{r}) dV =$$

$$= \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 \vec{E}}{V} \int_{V_1} dV + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2 \vec{E}}{V} \int_{V_2} dV = (\varepsilon_0 \varepsilon_1 \frac{V_1}{V} + \varepsilon_0 \varepsilon_2 \frac{V_2}{V}) \vec{E}$$
(1.53)

где V_1 и V_2 — объемы, занимаемые диэлектриками с ε_1 и ε_2 соответственно.

Используя факторы заполнения f_1 и f_2 , получим выражение

$$\varepsilon_{eff}^{\parallel} = f_1 \varepsilon_1 + f_2 \varepsilon_2. \tag{1.54}$$

Теперь рассмотрим ситуацию, когда электрическое поле направлено перпендикулярно границам раздела (рис. 1.4, *б*). В этом случае из электростатики следует равенство нормальных составляющих векторов электрической индукции на границах раздела двух сред:

$$\vec{D}_1 = \varepsilon_0 \varepsilon_1 \vec{E}_1 = \vec{D}_2 = \varepsilon_0 \varepsilon_2 \vec{E}_2, \qquad (1.55)$$

где \vec{E}_1 и \vec{E}_2 — напряженности электрических полей, действующих в соответствующих слоях, которые также не зависят от \vec{r} .

Из соотношения (1.55) следует, что $\varepsilon_1 E_1 = \varepsilon_2 E_2 = \varepsilon_{eff} \langle E \rangle$, или

$$\frac{E_1}{\langle E \rangle} = \frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1},$$

$$\frac{E_2}{\langle E \rangle} = \frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2}.$$
(1.56)

Отсюда получим выражение для эффективной диэлектрической проницаемости:

$$\frac{1}{\varepsilon_{eff}^{\perp}} = \frac{f_1}{\varepsilon_1} + \frac{f_2}{\varepsilon_2}.$$
(1.57)

В выражениях (1.54) и (1.57) для эффективной диэлектрической проницаемости слоистой гетеросистемы видна аналогия с емкостью параллельно и последовательно включенных конденсаторов (см. рис. 1.4).

Обратим внимание на то, что эффективная диэлектрическая проницаемость ε_{eff} зависит от направления электрического поля (ср. (1.54) и (1.57)). Если поле направлено под углом к плоскости слоев, его можно разложить на две рассмотренные выше составляющие. Таким образом, мы имеем дело с оптической анизотропией, обусловленной структурой системы и формой компонентов, образующих композитную среду. Такую анизотропию принято называть анизотропией формы [1].

1.2.3. Задачи о диэлектрическом шаре и эллипсоиде, помещенных в однородное электрическое поле в диэлектрической среде

Как было сказано выше, компоненты гетеросистем в первом приближении часто можно заменить сферическими или эллипсоидальными частицами. Для нахождения эффективной диэлектрической проницаемости таких гетеросистем рассмотрим задачу электростатики о шаре из вещества с диэлектрической постоянной ε_1 , помещенном в однородное электрическое поле \vec{E} , которое присутствует в среде с диэлектрической постоянной ε (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Шар из вещества с диэлектрической постоянной ε_1 , помещенный в однородное электрическое поле \vec{E} в диэлектрической среде, характеризуемой проницаемостью ε

Такое поле, искажаясь в окрестности шара, не изменяется и равно \vec{E} на большом расстоянии от него. Иначе говоря, это поле, существующее «на бесконечности», то есть далеко от включения, в среде с диэлектрической проницаемостью ε .

Получим выражение для напряженности электрического поля внутри шара. Найдем вначале распределение потенциала в рассматриваемой системе [19]. Выберем начало сферической системы координат в центре шара. Будем искать потенциал вне шара φ в виде суммы потенциала однородного приложенного поля и дополнительного вклада в потенциал, вызываемого шаром. Второе слагаемое должно обращаться в нуль на бесконечности, зависеть только от напряженности электрического поля \vec{E} и являться решением уравнения Лапласа $\Delta \varphi = 0$. Можно показать, что данным условиям удовлетворяет единственная сумма, где A – некая константа:

$$\varphi = -(\vec{E}, \vec{r}) + A \frac{(\vec{E}, \vec{r})}{r^3} . \qquad (1.58)$$

Потенциал поля внутри шара ϕ_1 будем искать в виде

$$\varphi_1 = -B(\vec{E}, \vec{r}), \qquad (1.59)$$

так как это единственная функция, остающаяся конечной в центре шара и также удовлетворяющая уравнению Лапласа и зависящая от вектора \vec{E} и некоторой константы B.

Получим выражение для напряженности электрического поля *E*₁ внутри шара из его потенциала:

$$\vec{E}_1 = -\nabla \phi_1 = B\vec{E} \,. \tag{1.60}$$

Таким образом, поле внутри шара также является однородным. Константы *A* и *B*, входящие в выражения (1.58)—(1.60), определяются из граничных условий. Из непрерывности потенциала на поверхности шара следует равенство 8

$$B\vec{E} = \vec{E} \left(1 - \frac{A}{R^3} \right), \tag{1.61}$$

а значит,

$$\vec{E}_1 = \vec{E} \left(1 - \frac{A}{R^3} \right). \tag{1.62}$$

Условие непрерывности нормальной составляющей вектора электрической индукции приводит к равенству

$$\varepsilon_1 \vec{E}_1 = \varepsilon \vec{E} \left(1 + \frac{2A}{R^3} \right). \tag{1.63}$$

Исключив из выражений (1.62) и (1.63) константу A, получим выражение для напряженности поля \vec{E}_1 внутри диэлектрического шара, находящегося в изотропной диэлектрической среде с однородным электрическим полем напряженности $\vec{E}^{1.3}$:

$$\vec{E}_1 = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_1} \vec{E}. \tag{1.64}$$

Воспользуемся полученным соотношением (1.64) для того, чтобы определить вектор поляризации внутри шара \vec{P}_1 . Напряженность поля \vec{E}_1 внутри диэлектрического шара есть сумма напряженностей поля \vec{E} и поля \vec{E}_p , созданного поляризованным веществом:

$$\vec{E}_1 = \vec{E} + \vec{E}_p \,. \tag{1.65}$$

При этом поляризация шара также будет однородной, а сам шар можно представить в виде двух разноименно однородно заряженных шаров (каждый в отдельности, эти шары уже не являются диэлектрическими), центры которых смещены друг относительно друга на малую величину $\delta \vec{l}$ (рис. 1.6).



Рис. 1.6. К выводу величины вектора поляризации диэлектрического шара в однородном электрическом поле

^{1.3)} Отметим, что аналогичным способом можно рассматривать и электрические поля внутри частиц более сложной формы (см., например, [19] для поля внутри бесконечного цилиндра).

Вектор поляризации внутри шара \vec{P}_1 будет определяться выражением

$$\vec{P}_1 = \rho \delta \vec{l} . \tag{1.66}$$

Согласно теореме Остроградского — Гаусса, напряженности полей внутри каждого из шаров равны соответственно

$$\vec{E}_{p+} = \frac{\rho \vec{r}_{+}}{3\epsilon_{0}} \ \text{i} \ \vec{E}_{p-} = -\frac{\rho \vec{r}_{-}}{3\epsilon_{0}},$$
 (1.67)

где \vec{r}_{+} и \vec{r}_{-} — радиус-векторы, проведенные из центров шаров, а ρ — объемная плотность заряда положительно заряженного шара. Их сумма и определяет возникшее поле \vec{E}_{p} :

$$\vec{E}_p = -\frac{\rho \delta \vec{l}}{3\epsilon_0} = -\frac{\vec{P}_1}{3\epsilon_0}.$$
(1.68)

Таким образом,

$$\vec{E}_1 = \vec{E} + \vec{E}_p = \vec{E} - \frac{\vec{P}_1}{3\epsilon_0} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + \epsilon_1} \vec{E},$$

то есть

$$\vec{P}_1 = 3\varepsilon_0 (1 - \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_1})\vec{E} = 3\varepsilon_0 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_1}\vec{E}.$$
(1.69)

Рассмотрим теперь связь между полями вне и внутри частицы, если она имеет форму эллипсоида, а внешнее поле \vec{E} направлено вдоль одной из его главных осей. В этом случае поле внутри эллипсоида будет также направлено вдоль этой оси (обозначим ее как *j*) и окажется равным $E_{1,i}[19, 21]$:

$$E_{1j} = \frac{1}{1 + \left\{ \left(\varepsilon_1 - \varepsilon\right) / \varepsilon \right\} L_j} E.$$
(1.70)

Величина L_j называется коэффициентом (или фактором) деполяризации. Фактор деполяризации определяется соотношением полуосей эллипсоида. Разным главным осям (j = x, y, z) соответствуют различные величины L_j . Три фактора деполяризации для трех главных осей эллипсоида связаны между собой условием [19, 21]

$$L_x + L_y + L_z = 1. (1.71)$$

Для эллипсоида вращения (который также называется сфероидом) ситуация упрощается, так как в этом случае два фактора деполяризации оказываются равными друг другу. Введем обозначения для фактора деполяризации L_{\parallel} в случае поля, направленного вдоль оси вращения, и L_{\perp} в случае поля, направленного перпендикулярно оси вращения. Величины L_{\parallel} и L_{\perp} зависят от отношения длины полярной полуоси *а* к длине экваториальной полуоси *b*. Для сплюснутого сфероида [22], например,

$$L_{\rm H} = \frac{1}{1 - (a/b)^2} \cdot \left(1 - \frac{a}{b} \cdot \frac{\arcsin(\sqrt{1 - (a/b)^2})}{\sqrt{1 - (a/b)^2}} \right),\tag{1.72}$$

$$L_{\parallel} + 2L_{\perp} = 1. \tag{1.73}$$

Зависимости величин L_{\parallel} и L_{\perp} от отношения полуосей приведены на рис. 1.7. Случай a/b < 1 соответствует сплюснутому эллипсоиду вращения, a/b > 1 — вытянутому, a/b = 1 — шару. В последнем случае $L_{\parallel} = L_{\perp} = 1/3$, а выражение (1.70) для поля в эллипсоиде переходит в (1.64). Бесконечное отношение a/b соответствует бесконечному цилиндру ($L_{\parallel} = 0, L_{\perp} = 1/2$), а a/b = 0 — плоскости ($L_{\parallel} = 1, L_{\perp} = 0$).



Рис. 1.7. Факторы деполяризации для эллипсоида вращения

Отметим, что можно определить факторы деполяризации и для частиц сложной формы — см., например, [23], а также для изотропных или анизотропных эллипсоидов, находящих в анизотропной среде [24, 25].

Рассмотрим модели эффективных сред, которые учитывают форму включений.

1.2.4. Модель Максвелла Гарнетта

Для гетеросистемы, образованной редкими изолированными включениями в матрице, в работах английского ученого начала XX века Дж. К. Максвелла Гарнетта^{1.4)} было предложено следующее приближение [26].

Рассмотрим среду-матрицу с диэлектрической проницаемостью ε , в которой находятся редкие изолированные шаровые включения с диэлектрической проницаемостью ε_1 (рис. 1.8, *а* и б). Ограничим воображаемой сферой несколько таких включений.



Рис. 1.8. К модели Максвелла Гарнетта

В рамках модели эффективной среды мы считаем, что все макроскопические части гетеросистемы обладают одинаковыми макроскопическими свойствами, то есть любая такая сфера будет обладать диэлектрической проницаемостью ε_{eff} , характеризующей гетеросистему в целом (рис. 1.8, *a*).

^{1.4)} Во избежание путаницы отметим, что фамилия ученого — Гарнетт (*Garnett*), а полное имя ученого — Джеймс Кларк Максвелл (*James Clerk Maxwell*) — совпадает с именем и фамилией одного из основоположников теории электромагнетизма.

Ввиду редкости включений в приближении Максвелла Гарнетта предполагается, что поляризация одного включения никоим образом не сказывается на поляризации другого включения и на поляризации матрицы вдали от него. В таком случае можно говорить, что выделенная сфера будет находиться в однородном электрическом поле (в том смысле, который рассмотрен в разделе 1.2.3), равном среднему полю $\langle \vec{E} \rangle$, и будет окружена средой с диэлектрической проницаемостью ε . Тогда (согласно (1.69)) для поляризации \vec{P} внутри этой сферы будет справедливо соотношение

$$\vec{P} = 3\varepsilon_0 \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon} \left\langle \vec{E} \right\rangle. \tag{1.74}$$

С другой стороны, эта поляризация складывается из поляризаций всех включений:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{k} 3\varepsilon_0 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} \left\langle \vec{E} \right\rangle \Delta V_k = 3\varepsilon_0 f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} \left\langle \vec{E} \right\rangle, \tag{1.75}$$

где

$$f_1 = \frac{1}{V} \sum_k \Delta V_k \quad - \tag{1.76}$$

это объемная доля включений, а индекс *k* нумерует включения.

Из равенства правых частей (1.74) и (1.75) следует выражение для эффективной диэлектрической проницаемости в данной модели, которое называется формулой Максвелла Гарнетта:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} \qquad \text{или} \tag{1.77}$$

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon \frac{\varepsilon_1 (1 + 2f_1) + 2\varepsilon (1 - f_1)}{(1 - f_1)\varepsilon_1 + (2 + f_1)\varepsilon} .$$
(1.78)

При стремлении f_1 к нулю формула (1.78) переходит в

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon + 3f_1 \frac{\varepsilon(\varepsilon_1 - \varepsilon)}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon}.$$
(1.79)

Подчеркнем еще раз, что в рамках данного подхода компоненты среды предполагаются неравноправными: один материал представляет собой матрицу, а другой образует в ней включения, причем объемная доля последних невелика (не превышает 15 % [27]).

Модель Максвелла Гарнетта можно применить и при включениях другой формы. Например, если включения имеют форму эллипсоидов, то так называемая обобщенная формула Максвелла Гарнетта будет иметь вид [28]

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon}{L(\varepsilon_{eff} - \varepsilon) + \varepsilon} = f_1 \frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon + L(\varepsilon_1 - \varepsilon)}.$$
(1.80)

1.2.5. Модель Бруггемана

Рассмотрим двухкомпонентную гетеросистему, в которой факторы заполнения f_1 и f_2 близки друг другу, вследствие чего нельзя выделить среду-матрицу и компонент-включение в матрицу (см. рис. 1.2, δ). На рис. 1.9, *а* такая среда изображена в виде накладывающихся друг на друга шаров.





Рис. 1.9. К модели Бруггемана

Для такой гетеросистемы голландским ученым Д.А.Г. Бруггеманом (*D.A.G. Bruggeman*) было предложено приближение эффективной среды (в англоязычной литературе — *Effective Me*dium Approximation, EMA, также известно как теория самосогласованного поля) [29].

В рамках приближения эффективной среды считается, что каждое из включений с диэлектрическими проницаемостями ε_1 и ε_2 находится в некоторой эффективной среде (рис. 1.9, *б* и *в*). В первом приближении форма включений считается сферической, а учет взаимодействия каждого шара со всеми окружающими его элементами гетеросистемы заменяется учетом взаимодействия со средой, характеризующейся эффективной диэлектрической проницаемостью ε_{eff} . При этом делается предположение, что на каждый шар действует поле, которое является усредненным по всему объему. В этом случае поля в каждом сферическом компоненте с диэлектрической проницаемостью ε_i , задаются выражением (1.64), то есть однородны и имеют одинаковое направление:

$$\vec{E}_{i} = \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_{i}} \left\langle \vec{E} \right\rangle.$$
(1.81)

В результате среднее поле $\left< \vec{E} \right>$ во всей среде определяется выражением

$$\left\langle \vec{E} \right\rangle = f_1 \vec{E}_1 + f_2 \vec{E}_2 = f_1 \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_1} \left\langle \vec{E} \right\rangle + f_2 \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_2} \left\langle \vec{E} \right\rangle, \qquad (1.82)$$

в котором f_1 и f_2 — соответствующие факторы заполнения ($f_1 + f_2 = 1$ для рассматриваемой системы, состоящей из двух компонентов).

Из (1.82) получаем равенство

$$f_1 \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_1} + f_2 \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_2} = 1$$
(1.83)

или, что то же самое,

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_1} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_2} = 0.$$
(1.84)

Оба выражения (1.84) и (1.83) называют формулой Бруггемана.

Приближение эффективной среды Бруггемана также допускает свое обобщение на случай анизотропных нанокомпозитных сред. Будем считать, что в среде с эффективной диэлектрической проницаемостью ε_{eff} находятся эллипсоиды из материалов с диэлектрическими проницаемостями ε_1 и ε_2 . Обобщенная формула Бруггемана имеет вид [28]:

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{eff} + L(\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff})} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{eff} + L(\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff})} = 0.$$
(1.85)

Различным направлениям поля будут соответствовать различные факторы деполяризации и, как следствие, различные величины эффективной диэлектрической проницаемости, что позволяет учесть анизотропию при помощи модели эффективной среды.

Выбирая, в зависимости от конкретной задачи (морфологии гетероструктуры и величин факторов заполнения), ту или иную модель эффективной среды, можно с успехом аппроксимировать оптические параметры сложной системы, в том числе многокомпонентной. Так, например, формула Бруггемана (1.83) для *N*-компонентной гетеросистемы примет вид

$$\sum_{i}^{N} f_{i} \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_{i}} = 1.$$
(1.86)

2. ВВЕДЕНИЕ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

2.1. Основные понятия оптической спектроскопии

В данном разделе будут рассмотрены, основные типы инфракрасных спектров можно зарегистрировать с помощью спектрометров, оснащенных современными оптическими приставками, особенности регистрации спектров массивных образцов, тонких пленок и порошков и связь между полученными спектрами и спектральными характеристиками сред.

В инфракрасной спектроскопии принято представлять результаты измерений в виде различных спектров, которые характеризуют либо исследуемое вещество (оптическую среду), либо исследуемый объект (образец). Обсудим их подробно, поскольку физики, химики и представители технических специальностей традиционно оперируют с разными типами спектров. Под спектрами мы будем иметь в виду функции, зависящие от волнового числа, длины волны или частоты излучения.

Перейдем от рассмотренных в разделе 1.1 монохроматических световых волн к излучению широкого диапазона спектра.

Пусть на рассматриваемый участок поверхности твердого тела из вакуума падает поток излучения Φ . Выделим поток излучения $d\Phi$, соответствующий малому диапазону волновых чисел dv вблизи величины v, и представим его как $d\Phi = \Phi_v dv$. По сути, величина Φ_v есть значение спектральной плотности потока излучения на волновом числе v. Функция $\Phi_v(v)$ является спектральной плотностью потока излучения (или спектром излучения). Для краткости далее будем опускать индекс, а иногда и волновое число в скобках, и обозначать спектр излучения как $\Phi(v)$ или Φ (жирным шрифтом выше обозначена интегральная характеристика).

Аналогично для каждой монохроматической составляющей Φ_{ν} потока, падающего на поверхность, можно рассмотреть спектральный энергетический коэффициент отражения полубесконечной изотропной среды в вакууме \mathcal{R}_{ν} (будем обозначать также как \mathcal{R}). Ее отраженная часть равна $\Phi_{\nu r} = \mathcal{R}\Phi_{\nu}$, а остальная часть Φ'_{ν} , такая что $\Phi'_{\nu} = (1 - \mathcal{R})\Phi_{\nu}$, проходит внутрь объекта (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Однократное отражение и преломление световых лучей в плоскопараллельной пластине

Как говорилось выше, распространение излучения в среде определяется законом Бугера — Ламберта — Бера (выражение (1.23)) для интенсивности монохроматической световой волны. Монохроматические составляющие потока излучения изменяются таким же образом. Подчеркнем, что закон связывает между собой два световых потока, распространяющихся внутри однородной среды, — попавший в неё после прохождения первой границы Φ'_{v} и подошедший ко второй границе Φ''_{vd} :

$$\Phi''_{vd} = \Phi'_v \exp(-\alpha_v d). \tag{2.1}$$

Перечислим несколько наиболее часто рассматриваемых спектров и покажем, как они связаны между собой.

1. Спектр внутреннего пропускания $T_{in}(v)$ — это отношение спектра $\Phi''_{d}(v)$ излучения, прошедшего однородный поглощающий слой толщиной d, к спектру $\Phi'(v)$ излучения, попавшего в среду (см. рис. 2.1):

$$T_{in}(\mathbf{v}) = \frac{\Phi_d''(\mathbf{v})}{\Phi'(\mathbf{v})} = \exp\{-\alpha(\mathbf{v})d\}.$$
(2.2)

(В ГОСТ3520—92 [30], принятом в 1992 году и действующем поныне, величина T_{in} называется коэффициентом внутреннего пропускания). Данный спектр характеризует объект, так как зависит от толщины образца. Индекс *in* (*intrinsic*) подчеркивает, что речь идет о внутреннем пропускании.

2. Функция α(ν) называется спектром коэффициента поглощения.

Спектр коэффициента поглощения α(v) можно вычислить непосредственно через натуральный логарифм от спектра внутреннего пропускания:

$$\alpha(\mathbf{v}) = -\frac{1}{d} \ln \frac{\Phi_d''(\mathbf{v})}{\Phi'(\mathbf{v})} = -\frac{1}{d} \ln T_{in}(\mathbf{v}).$$
(2.3)

Коэффициент поглощения является одной из основных спектральных характеристик вещества в оптике твердого тела.

3. В оптике используется также величина, родственная коэффициенту поглощения, но определяемая через десятичный логарифм. Это показатель ослабления [30], спектр которого $\mu(v)$ дается выражением

$$\mu(v) = -\frac{1}{d} \lg \frac{\Phi_d''(v)}{\Phi'(v)}.$$
(2.4)

Величины μ_{ν} и α_{ν} связаны соотношением

$$\mu_{v} = 0,434\alpha_{v}, \tag{2.5}$$

вытекающим из связи между десятичным и натуральным логарифмами:

$$\lg x = \frac{\log_{10} x}{\log_{10} e} = 0,434 \cdot \ln x.$$
(2.6)

4. При анализе распространения света в жидкостях и газах закон Бугера — Ламберта — Бера обычно записывается в другом виде:

$$\Phi_{vd}'' = \Phi_v' \exp\left(-\alpha_v^* c d\right), \qquad (2.7)$$

где величина α_v^* называется молярным коэффициентом поглощения, а величина *c* представляет собой концентрацию вещества, которая обычно измеряется в моль·л⁻¹ (тогда молярный коэффициент поглощения измеряется в л·моль⁻¹·см⁻¹).

В аналитической химии принято пользоваться не молярным коэффициентом поглощения α_v^* , определяемым выражением (2.7), а молярным показателем ослабления ε_v^* (он же — молярный коэффициент погашения или, реже, экстинкции), спектр которого определяется выражением

$$\varepsilon^*(\mathbf{v}) = -\frac{1}{dc} \lg \frac{\Phi_d''(\mathbf{v})}{\Phi'(\mathbf{v})}.$$
(2.8)
5. Через десятичный логарифм определяется также величина, которая называется оптической плотностью и обозначается как D_v или \mathcal{A}_v [30]. Спектр оптической плотности определяется как

$$\mathcal{A}(\mathbf{v}) = -\lg \frac{\Phi_d^{\Sigma}(\mathbf{v})}{\Phi(\mathbf{v})} = -\lg T(\mathbf{v}), \qquad (2.9)$$

где $\Phi_d^{\Sigma}(v)$ — спектр вышедшего из образца потока излучения. Знак суммы в верхнем индексе указывает, что мы учитываем все излучение, прошедшее исследуемый объект и вышедшее из него в результате многократного отражения и преломления света на границах раздела. Таким образом, в отличие от коэффициента поглощения оптическая плотность определяется измеряемым в эксперименте пропусканием образца T (а не внутренним пропусканием T_{in}):

$$T(\mathbf{v}) = \frac{\Phi_d^{\Sigma}(\mathbf{v})}{\Phi(\mathbf{v})}.$$
(2.10)

Спектр оптической плотности является основной характеристикой объекта в молекулярной ИК-спектроскопии и используется в аналитических целях (для количественного анализа) в химии [12]. В терминологии, рекомендуемой Международным союзом по чистой и прикладной химии (*IUPAC*), он называется *absorbance*, что в русском варианте иногда переводится как погашение или поглощение.

Именно оптическая плотность вычисляется при использовании функции «Absorbance» в стандартных спектральных программах.

Что касается термина «поглощение», то в оптике это понятие обозначает величину *A* (также англ. — *absorbance*), связанную с энергетическими коэффициентами отражения и пропускания конечной среды (пластины) законом сохранения энергии:

$$R + T + A = 1. \tag{2.11}$$

Таким образом, в спектроскопии целесообразно применять термин «поглощение» только в последнем рассмотренном смысле и не путать величину *A* с погашением (оптической плотностью) *A*.

Ниже описаны способы регистрации различных экспериментальных спектров, являющихся исходным «материалом» физикаэкспериментатора, исследующего массивные твердые тела, тонкие пленки, наноструктурированные среды, порошки и т.д.

2.2. Спектроскопия пропускания

Применяемые в инфракрасном диапазоне спектральные приборы подразделяются на одноканальные и двухканальные. В одноканальных для получения необходимой информации поочередно (в так называемом одноканальном, *single channel*, режиме) регистрируют спектры при наличии и отсутствии образца в кюветном отделении. В двухканальных приборах луч от источника делится на две части, которые далее проходят через два идентичных отделения, в один из которых помещается образец.

Спектр пропускания T(v), получаемый в эксперименте, есть результат деления спектра $\Phi_d^{\Sigma}(v)$ излучения, прошедшего образец в прямом направлении (называется аналитическим спектром), на спектр $\Phi(v)$, записанный при отсутствии образца (называется спектром сравнения, эталонным (*reference*) или, редко, фоновым (*background*) спектром):

$$T(\mathbf{v}) = \frac{\Phi_d^{\Sigma}(\mathbf{v})}{\Phi(\mathbf{v})} .$$
 (2.12)

Это деление осуществляется либо программно, в цифровом виде, блоком регистрации (например, в фурье-спектрометрах), либо за счет непосредственной аналоговой регистрации отношения потоков излучения, проходящих через аналитический канал и канал сравнения (например, в двулучевых спектрофотометрах, см. [31]).

В результате такого деления происходит удаление из спектра пропускания всех особенностей, не связанных непосредственно с изучаемым объектом. Во-первых, это спектральные особенности источника излучения, фотоприемника и материала оптических элементов. Во-вторых, воздух, находящийся в невакуумированном спектрометре, проявляется в ИК-спектрах в виде линий, обусловленных поглощением дипольными молекулами углекислого газа и воды. Эти линии полностью исчезают из экспериментального спектра, если $\Phi_d^{\Sigma}(v)$ и $\Phi(v)$ прописываются при одинаковых условиях. Например, если для ограничения излучения, падающего на образец, используется маска, такая же маска должна устанавливаться при регистрации спектра сравнения.

При исследовании тонких пленок на подложках спектром сравнения является спектр подложки. При изучении вещества в кювете

спектр сравнения регистрируют при наличии идентичной пустой кюветы в канале сравнения (или отделении для образцов). Тем не менее, при исследовании веществ в кюветах необходимо помнить, что отражение на границах стенка кюветы – исследуемое вещество и стенка кюветы – воздух различно и наличие пустой идентичной кюветы при записи спектра сравнения не позволяет получить спектр внутреннего пропускания $T_{in}(v)$.

В разделе 5.9 пособия [31] подробно рассмотрены систематические ошибки, которые можно допустить при работе на инфракрасном фурье-спектрометре. В частности, при регистрации спектров пропускания сильно отражающих образцов (пленок) рекомендуется располагать их не перпендикулярно к падающему лучу во избежание отражения большой доли излучения обратно в интерферометр, которое потом опять падает на образец и, в результате, приводит к увеличению сигнала в спектре пропускания.

2.3. Спектроскопия зеркального отражения и отраженияпоглощения

Говоря о спектрах отражения, отметим, что отражение может быть зеркальным (*specular*), диффузным (*diffuse*) или смешанным (в последнем случае часть падающего излучения отражается зеркально, а часть — диффузно). При зеркальном отражении света отраженный луч лежит в плоскости, проходящей через падающий луч и нормаль к отражающей поверхности, а угол отражения равен углу падения, а при диффузном рассеивается во всевозможных направлениях (рис. 2.2). (В спектрах пропускания могут присутствовать аналогичные компоненты, которые будут подробно описаны в разделе 2.5.)



Рис. 2.2. Схема диффузного и зеркального отражения

В данном разделе будем рассматривать только зеркальное отражение объектов и оптические приставки, позволяющие регистрировать зеркально отраженное излучение. Получаемый в эксперименте спектр отражения R(v) есть результат деления спектра $\Phi_r^{\Sigma}(v)$ излучения, отраженного исследуемым образцом, на спектр $\Phi_r(v)$ излучения, отраженного от поверхности, которая имеет близкий к единице коэффициент отражения во всем исследуемом диапазоне (в идеале — равный единице):

$$R(\mathbf{v}) = \frac{\Phi_r^{\Sigma}(\mathbf{v})}{\Phi_r(\mathbf{v})} . \tag{2.13}$$

С целью получения спектров зеркального отражения в инфракрасном диапазоне в качестве такой отражающей поверхности используются золотые, серебряные или алюминиевые эталонные зеркала.

При изучении оптических свойств слоев, которые сформированы на подложке, в качестве спектра сравнения регистрируется спектр отражения от подложки.

При исследовании отражения прозрачных и полупрозрачных диэлектрических и полупроводниковых пленок (как свободных^{2.1)}, так и находящихся на подложке) необходимо учитывать многократное внутреннее отражение в пленке. В этом случае спектр отражения, рассчитанный по (2.13), содержит особенности, связанные не только с отражением от обеих граней, но и с поглощением излучения внутри материала. Такой спектр часто так и называют спектром отраженияпоглощения [32].

Так же, как и при исследовании пропускания, условия регистрации спектра сравнения и аналитического спектра в схеме отражения должны быть одинаковы. Если регистрация спектра проводится на одноканальном спектрометре, важно контролировать одинаковое положение поверхности зеркала и поверхности образца для того, чтобы пучок сравнения и аналитический пучок фокусировались в одну и ту же область в плоскости фотоприемника. Кроме того, надо учитывать, что толстые или клиновидные образцы могут привести к уходу луча,

^{2.1)} Свободные или отдельностоящие пленки (англ. — *free-standing*, *self-sustained*).

отраженного от дальней поверхности, с центра фотоприемника, что приведет к уменьшению регистрируемого сигнала.

При использовании маски, ограничивающей исследуемую область, необходимо удостовериться в правильной юстировке приставки: при увеличении угла падения (если оно предусмотрено экспериментом) световое пятно не должно смещаться на поверхность маски.

Спектры зеркального отражения регистрируют на специальных приставках с фиксированными или изменяемыми углами падения и отражения. При этом в зависимости от конструкции приставки углы падения и отражения могут изменяться синхронно или независимо друг от друга (в последнем случае возможна регистрация не только зеркально отраженного луча, но и рассеянного под другими углами). Отметим, что в стандартных приставках зеркального отражения к ИК-спектрометрам минимальный угол падения равен 13° и подавляющее большинство приводимых в литературе данных по нормальному падению излучения получены именно в этих условиях. При этом угле отношение коэффициентов отражения *s*- и *p*-поляризованного излучения $\mathcal{R}_s(13^\circ) / \mathcal{R}_p(13^\circ) = 0.93$. Однако существуют и специальные приставки нормального падения [33].

Серийные спектрометры комплектуются различными специализированными приставками для регистрации спектров зеркального отражения. Например, приставкой абсолютного отражения (рис. 2.3), которая используется для регистрации отражения сильно отражающих образцов в одноканальных спектрометрах. Эталонное зеркало в ней фиксировано и не вынимается при регистрации спектра отражения образца в одноканальном режиме. Световые лучи в такой приставке при записи спектра сравнения (рис. 2.3, *a*) отражаются от поверхности эталонного зеркала *M*, а при записи спектра образца (рис. 2.3, *б*) отражаются от того же эталонного зеркала *M* и дважды отражаются от поверхности исследуемого образца. В результате спектр, полученный на такой приставке, есть спектр квадрата коэффициента отражения $R^2(v)$.

41



Рис. 2.3. Ход лучей в приставке измерения абсолютного отражения при регистрации спектра сравнения (a) и абсолютного отражения (δ)

2.4. Связь между спектральными характеристиками среды, энергетическим коэффициентом отражения полубесконечной среды и экспериментальными спектрами пропускания и отражения

Конкретная связь между спектральными характеристиками среды (коэффициентом поглощения α , показателем преломления n), коэффициентом отражения \mathcal{R} полубесконечной среды и регистрируемыми спектрами отражения и пропускания зависит от величины поглощения, толщины, степени плоскопараллельности исследуемого объекта, а также качества его поверхности, которое определяет возможность интерференции и величину рассеяния.

В данном разделе будем рассматривать нерассеивающую пленку, то есть анализировать зеркальное отражение и соответствующее ему так называемое направленное пропускание.

Для определения спектра $\Phi_d^{\Sigma}(v)$ всего потока излучения, выходящего из образца, необходимо учесть многократное отражение и преломление света на его поверхностях. Как было сказано в начале раздела, для краткости записи формул мы будем часто опускать функциональную зависимость величин $\mathcal{R}(v)$ и n(v) и других, имея в виду их спектры. Однако для измеряемых спектров, наоборот, будем обычно подчеркивать эту зависимость. Пусть исследуемый образец представляет собой плоскопараллельную пластину (пленку) из вещества с показателем преломления n, окруженную воздухом ($n_{\rm B} = 1$). Далее в выражениях (2.12)—(2.24) рассматривается нормальное падение излучения на поверхность, а на рисунке 2.4 для наглядности изображено наклонное падение лучей.

Рассмотрим различные приближения.

1. Начнем с самого простого идеального случая, когда можно полностью пренебречь поглощением излучения в образце. Учтем многократное отражение света в пластине (рис. 2.4), но будем считать, что пластина толстая и интерференция в ней отсутствует (подробно об интерференции в тонких пленках см. далее раздел 3).



Рис. 2.4. Многократное отражение и преломление излучения в плоскопараллельной пластине при отсутствии поглощения

Рассмотрим любую монохроматическую составляющую потока излучения Φ_v . При каждом падении на поверхность часть ее, пропорциональная \mathcal{R} , отражается, а остальная часть, пропорциональная $(1-\mathcal{R})$, преломляется (см. рис. 2.4). Результирующий поток излучения Φ_{vd}^{Σ} , выходящего из образца, равен сумме N прошедших составляющих, что в пределе дает следующее выражение:

$$\Phi_{vd}^{\Sigma} = \Phi_{v} (1 - \mathcal{R})^{2} + \Phi_{v} \mathcal{R}^{2} (1 - \mathcal{R})^{2} + \dots + \Phi_{v} \mathcal{R}^{2(\mathcal{N} - 1)} (1 - \mathcal{R})^{2} =$$

= $\Phi_{v} (1 - \mathcal{R}^{2}) [1 + \mathcal{R}^{2} + \mathcal{R}^{4} + \dots] = \Phi_{v} (1 - \mathcal{R})^{2} \sum_{\mathcal{N} = 1}^{\infty} \mathcal{R}^{2(\mathcal{N} - 1)} = \Phi_{v} \frac{1 - \mathcal{R}}{1 + \mathcal{R}}$ (2.14)

Коэффициент отражения \mathcal{R} полубесконечной среды в этом приближении (согласно (1.35)) рассчитывается по выражению

$$\mathcal{R} = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} .$$
 (2.15)

Тогда, следуя определению (2.12), спектр пропускания пленки T(v) связан со спектрами коэффициента отражения и показателя преломления следующим образом:

$$T(\mathbf{v}) = \frac{1 - \mathcal{R}}{1 + \mathcal{R}} = \frac{2n}{n^2 + 1}.$$
 (2.16)

Спектр отражения пленки R(v) за счет суммирования всех отраженных составляющих в этом приближении равен

$$R(\mathbf{v}) = \frac{\Phi_d^{\Sigma}(\mathbf{v})}{\Phi(\mathbf{v})} = \mathcal{R}\left\{1 + (1 - \mathcal{R})^2 \left[1 + \mathcal{R}^2 + \mathcal{R}^4 + ...\right]\right\} = \frac{2\mathcal{R}}{1 + \mathcal{R}} = \frac{(n - 1)^2}{n^2 + 1}.$$
 (2.17)

2. Пусть, по-прежнему, поглощение отсутствует, излучение многократно отражается внутри пленки, но возникающие при этом волны являются когерентными, то есть, согласованы по фазе и способны интерферировать (в этом случае говорят о наличии многолучевой интерференции). Подробный вывод (см., например, [1, 34]) приводит к следующим выражениям для спектров пропускания и отражения:

$$T(\mathbf{v}) = \frac{\left(1 - \mathcal{R}\right)^2}{1 + \mathcal{R}^2 - 2\mathcal{R}\cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_0}2dn\right)} = \frac{\left(1 - \mathcal{R}\right)^2}{\left(1 - \mathcal{R}\right)^2 + 4\mathcal{R}\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda_0}2dn\right)}, \quad (2.18)$$
$$R(\mathbf{v}) = \frac{4\mathcal{R}\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda_0}2dn\right)}{\left(1 - \mathcal{R}\right)^2 + 4\mathcal{R}\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda_0}2dn\right)}. \quad (2.19)$$

Выражения (2.18) и (2.19) известны как формулы Эйри.

3. В общем случае с учетом многократного отражения, интерференции и поглощения для пленки в воздухе экспериментальный спектр пропускания имеет вид [34]

$$T(v) = \frac{\left(1 - \mathcal{R}\right)^2 \left[1 + \left(\alpha \lambda_0 / 4\pi n\right)^2\right]}{\left(\exp\left(\frac{\alpha d}{2}\right) - \mathcal{R}\exp\left(\frac{-\alpha d}{2}\right)\right)^2 + 4\mathcal{R}\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda_0} 2dn + \phi\right)}, \quad (2.20)$$

где ф определяется из следующего равенства [8, 34]:

$$tg\phi = \alpha\lambda_0 \left\{ 2\pi \left[n^2 + \frac{\lambda_0^2 \alpha^2}{16\pi^2} - 1 \right] \right\}^{-1}.$$
 (2.21)

При отсутствии интерференции экспериментальный спектр пропускания будет определяться усредненным значением выражения (2.20), которое, в результате, упрощается до следующего вида [34]:

$$T(\mathbf{v}) = \frac{\left(1 - \mathcal{R}\right)^2 \left[1 + \left(\alpha \lambda_0 / 4\pi n\right)^2\right]}{\exp(\alpha d) - \mathcal{R}^2 \exp(-\alpha d)}.$$
 (2.22)

Дальнейшие упрощения выражения T(v) зависят от соотношения величин показателя преломления *n*, коэффициента поглощения α и коэффициента отражения \mathcal{R} в рассматриваемой спектральной области.

При слабом поглощении в первую очередь можно пренебречь слагаемым с коэффициентом поглощения в числителе, тогда $[1 + (\alpha \lambda_0 / 4\pi n)^2] \approx 1$ и

$$T(\mathbf{v}) = \frac{(1-\mathcal{R})^2 \exp(-\alpha d)}{1-\mathcal{R}^2 \exp(-2\alpha d)}.$$
(2.23)

Спектр отражения при этом же допущении имеет вид

$$R(v) = \mathcal{R}\left[1 + \frac{(1-\mathcal{R})^2 \exp(-2\alpha d)}{1-\mathcal{R}^2 \exp(-2\alpha d)}\right] = \mathcal{R}\left(1 + T(v)\exp(-\alpha d)\right). \quad (2.24)$$

Если $\mathcal{R}^2 \exp(-2\alpha d) \ll 1$, выражение (2.20) можно упростить до

$$T(\mathbf{v}) = (1 - \mathcal{R})^2 \exp(-\alpha d). \qquad (2.25)$$

Тогда формула для вычисления спектра коэффициента поглощения α(ν) приобретает вид

$$\alpha(v) = \frac{1}{d} \ln \frac{(1 - \mathcal{R})^2}{T(v)}.$$
(2.26)

Рассмотренные выше приближения позволяют оценить интересующие исследователя результаты без использования вычислительной техники.

Оптическую плотность $\mathcal{A}(v)$ в узких полосах можно оценить путем графических преобразований исходного спектра пропускания. При этом вначале производится выведение на 100 % так называемой базовой линии (соответствует отсутствию поглощения), на фоне которой наблюдается интересующая исследователя узкая полоса (см. рис. 2.5, *а* и *б*). Полученный таким образом спектр пропускания преобразуют в спектр оптической плотности, используя выражение (2.9).



Рис. 2.5. Последовательность обработки экспериментального спектра пропускания в случае узких линий: зарегистрированный спектр пропускания T(v), пунктир — интерполяция базовой линии (*a*); спектр пропускания $T^*(v)$, выровненный по базовой линии (*б*); спектр оптической плотности $\mathcal{A}(v)$ (*в*)

2.5. Спектроскопия диффузного и полного отражения и пропускания

При взаимодействии света с исследуемым образцом может происходить его рассеяние как в сторону источника (в обратном направлении), так и вперед по ходу светового луча. Другими словами в этом случае говорят о диффузной составляющей излучения в отраженном и в проходящем свете.

Спектры пропускания и отражения рассеивающих образцов регистрируют с помощью специальных приставок, преимущественно интегрирующих сфер. Интегрирующей сферой называется полая внутри сфера достаточно большого диаметра (обычный диаметр 60— 150 мм, у высококачественных сфер он достигает двух метров), покрытая изнутри веществом с коэффициентом диффузного отражения, близким к единице. В видимом и ближнем инфракрасном диапазонах таким свойством обладает материал спектралон (Spectralon®).

При использовании приставок с интегрирующими сферами для исследования рассеивающих образцов спектры отражения и пропускания также определяются по отношению к спектру эталона, в рассматриваемом диапазоне — спектралонового покрытия.

Например, спектр отражения, получаемый с помощью интегрирующей сферы, близок к отношению спектра потока, отраженного образцом, к спектру потока, отраженного идеально рассеивающим диффузным (ламбертовским) стандартом (в англ. варианте название спектра — *reflectance factor spectrum* [33]).

Интегрирующие сферы позволяют непосредственно регистрировать два типа спектров отражения и три типа спектров пропускания (рис. 2.6 и 2.7). Сферы оборудованы специальными так называемыми световыми ловушками. Световая ловушка представляет собой отверстие малого диаметра на стенке сферы, иногда дополненное цилиндрическим отростком, по которому зеркально отраженный (рис. 2.6) или прошедший в прямом направлении (рис. 2.7) или свет уходит на поглощающий экран. Световая ловушка может быть открыта или закрыта спектралоновой заглушкой. Фотоприемник располагается в нижней части стенки интегрирующей сферы. Подробнее о теории и конструкционных особенностях интегрирующих сфер можно прочесть, например, в [33, 35].

47



Рис. 2.6. Схема использования световой ловушки при измерении полного (*a*) и диффузного (*б*) спектров отражения с помощью интегрирующей сферы, вид сбоку; световая ловушка в случае (*a*) закрыта заглушкой и не показана на рисунке



Рис. 2.7. Схема расположения образца и использования световой ловушки для измерения полного (a), диффузного (б) и направленного (b) спектров пропускания с помощью интегрирующей сферы, вид сбоку; световая ловушка в случаях (a) и (b) закрыта заглушкой и не показана на рисунке

На рис. 2.6 изображена схема использования световой ловушки при измерении спектров отражения с помощью интегрирующей сферы. Спектры отражения, в которых учтено всё отраженное излучение, включая показанный на рис. 2.6, *а* зеркально отраженный луч, называются интегральными или полными, а при удаленной из сферы в световую ловушку зеркально отраженной составляющей (рис. 2.6, б) — диффузными. Для возможности вывода из сферы зеркально отраженного излучения образец устанавливается не перпендикулярно к падающему лучу.

На рис. 2.7 изображены варианты расположения образца по отношению к сфере и направление распространения излучения, выходящего из него, при измерении спектра пропускания. В схеме (*a*) на внутреннюю поверхность сферы попадает все выходящее из образца излучение, а соответствующий спектр называется спектром полного или интегрального пропускания (англ. — *total*). Схема (*б*) используется для получения спектра диффузного пропускания, потому что луч, прошедший через образец в прямом направлении, выводится из сферы в световую ловушку. Спектр пропускания, регистрируемый в случае (*в*), называют спектром прямого или коллимированного [35], направленного (в англ. вариантах — *coherent* [36, 37], *directional* [33] или *regular*, редко — *specular* [33]) пропускания.

В некоторых конструкциях интегрирующих сфер образец можно располагать в центре интегрирующей сферы. При этом на поверхность сферы попадает излучение как рассеянное от передней грани образца, так и прошедшее через образец. В результате суммарная освещенность поверхности сферы уменьшается пропорционально величие света, поглощенного в образце, что позволяет измерять полное поглощение. Таким образом, изменяя положение исследуемого образца, с помощью интегрирующей сферы возможно исследование различных оптических параметров исследуемого объекта.

Существуют также приставки с двойной интегрирующей сферой, которые позволяют регистрировать спектр абсолютного диффузного рассеяния [33] (аналогично спектру абсолютного зеркального отражения).

Интегрирующие сферы используются для анализа отражения и пропускания разнообразных твердых образцов: порошков, грубых поверхностей твердых тел, рассеивающих наноструктурированных и микроструктурированных объектов, а также отдельных жидкостей.

Как уже говорилось в разделах 2.2 и 2.3, в одноканальных спектрометрах для получения требуемых экспериментальных спектров необходимо зарегистрировать аналитический спектр и спектр сравнения (эталонный) поочередно в одноканальном режиме, а затем найти отношение аналитического спектра к эталонному. Рассмотрим подробнее схему приставки с интегрирующей сферой и процедуру измерения спектров на примере двухканального спектрометра (прецизионного спектрофотометра серии Lambda PerkinElmer). Не будем рассматривать ту часть оптической схемы прибора (вид сверху), которая отвечает за формирование монохроматического излучения. Луч, расположенный вертикально на рис. 2.8, *а* выходит из двойного монохроматора, попадает на зеркало М1 и отражается от него на четырехсекторный прерыватель, содержащий сегмент с окном, зеркальный сегмент и два непрозрачных и незеркальных сегмента. Когда излучение проходит через сегмент с окном, оно попадает на зеркало М2, при этом формируется луч сравнения. Когда на пути исходного луча появляется зеркальный сегмент, он отражает луч на зеркало М3 и далее направляет его на образец.



Рис. 2.8. Схема формирования луча сравнения и аналитического луча в двухканальном прецизионном спектрофотометре серии Lambda PerkinElmer и оптическая схема приставки с интегрирующей сферой, вид сверху. Фотоприемники, расположенные в нижней части сферы, не показаны на рисунке

На рис. 2.8, б приведена оптическая схема (вид сверху) приставки с интегрирующей сферой к спектрофотометру серии Lambda PerkinElmer, настроенной на режим измерения спектра полного отражения. Луч сравнения, левый по ходу лучей и верхний на схеме, направляется на отверстие (порт), закрытое эталонной спектралоновой заглушкой, и отражается от неё внутрь сферы (отраженные лучи не показаны). Правый по ходу лучей и нижний на схеме луч — аналитический — входит в сферу через отверстие, расположенное на оси приставки, попадает на противоположную стенку в место расположения образца (или стоящей вместо него спектралоновой заглушки) и, отражаясь, претерпевает далее многократные отражения в сфере. Из всех возможных на схеме указан только зеркально отраженный луч.

Рассмотрим подробно, как реализуется процедура формирования спектров отражения и пропускания.

До установки образца оператор регистрирует два спектра — базовую линию I_{100} и спектр темнового шума I_0 . Спектральная функция I_{100} есть отношение спектра излучения, отраженного от закрытого спектралоновой заглушкой порта образца, к спектру излучения, отраженного от эталонной заглушки. Последние два сигнала формируются на фотоприемнике в результате вращения прерывателя при полностью открытых аналитическом и эталонном световых пучках. Базовая линия позволяет учесть нескомпенсированность световых пучков в окончательном спектре. При регистрации спектральной функции I_0 аналитический луч полностью перекрывается аттенюатором, расположенным на его пути. Далее формируется аналогичное отношение двух сигналов.

Спектр отражения, формируемый рассматриваемым спектрофотометром, представляет собой функцию трех независимо измеренных величин:

$$R = \frac{I_R - I_0}{I_{100} - I_0},$$
(2.27)

где величина I_R есть отношение спектра излучения, отраженного от образца, к спектру излучения, отраженного от эталонной заглушки.

Спектр пропускания, формируемый рассматриваемым спектрофотометром с интегрирующей сферой, также представляет собой функцию трех независимо измеренных спектров:

$$T = \frac{I_T - I_0}{I_{100} - I_0} \ . \tag{2.28}$$

В выражении (2.28) величина I_T есть отношение спектра излучения, прошедшего образец, к спектру излучения, отраженного от эталонной заглушки.

Обратим внимание на систематические ошибки, которые могут повлиять на фотометрическую точность спектров интегрального и диффузного отражения и которые можно разделить на две группы. Одна группа ошибок связана с конструкцией крепления образца, его размерами, особенностями работы спектрофотометра, другая — с оптическими свойствами образца. Под оптическими свойствами в данном случае имеется ввиду то, что образец, во-первых, может быть прозрачным или непрозрачным в исследуемом диапазоне спектра, а, во-вторых, иметь разные соотношения между зеркальной и диффузной составляющими отраженного излучения. Для уменьшения ошибок необходимо руководствоваться следующими правилами.

Исследуемый образец должен полностью закрывать отверстие (порт) для установки образца в интегрирующей сфере. Если диаметр образца меньше диаметра порта, образец надо ограничить дополнительным держателем-маской из спектралона.

Падающий световой пучок не должен выходить за пределы исследуемого образца в процессе регистрации спектра. Для этого, вопервых, при работе с малыми образцами осуществляется дополнительная фокусировка излучения. Во-вторых, при работе на спектрофотометре с диспергирующим элементом (решеткой) необходимо помнить, что ширина пучка на образце зависит от ширины выходной щели. Программа управления спектрометром обычно позволяет осуществлять выбор между щелью с фиксированной (постоянной) шириной, программируемой шириной и так называемой серво-щелью. При выборе опции «серво-щель» ширина щели автоматически изменяется во время сканирования по волновому числу, чтобы поддерживать постоянный уровень мощности, поступающей на детектор (данный режим часто используется в ближнем ИК-диапазоне). Значит, при работе в режиме программируемой щели и серво-щели необходимо убедиться, что световой пучок на всем протяжении сканирования не выходит за пределы образца.

Независимо от вариантов крепления (без дополнительного держателя или с ним), образец должен плотно прилегать к внешней поверхности отверстия в интегрирующей сфере. В противном случае часть диффузно отраженного света может попасть либо на внешнюю поверхность сферы и не дойти до фотоприемника (рис. 2.9, *a*), либо на боковую поверхность отверстия, которая не предназначена для формирования рассеянного излучения внутри сферы (рис. 2.9, *б*). Данное требование относится к любым рассеивающим образцам как к непрозрачным, так и к прозрачным.



Рис. 2.9. Рассеяние части излучения на внешнюю поверхность порта при неудачной установке образца (a), на боковую поверхность дополнительного держателя образца (δ); схематично указаны только лучи, идущие от края падающего пучка света

При исследовании прозрачного образца необходимо дополнительно учитывать несколько моментов.

Во-первых, прошедший сквозь прозрачный образец свет может отразиться от внутренней поверхности защитной крышки и вернуться в образец в качестве дополнительного паразитного сигнала (рис. 2.10, *a*). Перед регистрацией экспериментального спектра необходимо удостовериться, что материал защитной крышки не отражает в исследуемом диапазоне.



Рис. 2.10. Выход части излучения из прозрачного рассеивающего образца в прямом направлении и отражение его от защитной крышки (*a*); выход части излучения из объема прозрачного образца на обратную поверхность сферы (δ)

Во-вторых, даже при правильной установке прозрачного образца, когда он плотно прижат к сфере (рис. 2.10), часть излучения, рассеиваемого внутри образца, неизбежно попадет на ее внешнюю поверхность (рис. 2.10, δ). При неизменных размерах светового пятна на образце чем меньше диаметр порта, тем большая часть отраженного света не сможет выйти обратно в интегрирующую сферу.

На рис. 2.11 в качестве примера изображены спектры полного отражения сильно рассеивающих слоев кремниевых нанонитей на кремниевой подложке (ближняя ИК-область — область прозрачности структуры), зарегистрированные при разных диаметрах порта для установки образца. При увеличении диаметра порта в 6,5 раз (от 4 до 26 мм) величина максимума в спектре отражения возрастает приблизительно в полтора раза, что означает огромную систематическую ошибку.



Рис. 2.11. Спектры полного отражения слоев кремниевых нанонитей на кремниевой подложке, зарегистрированные при различных диаметрах порта отражения в интегрирующей сфере [38]

Фотометрическая точность определения величины полного отражения зависит от характера отражения образца, поскольку интегрирующая сфера рассчитана на измерение отражения образцов с малой долей зеркального отражения.

При измерении с помощью интегрирующей сферы полного отражения образцов с зеркальной поверхностью возникает проблема корректного выбора эталона. При измерении спектра спектралоновой заглушки и исследуемого спектра сильно отражающего образца резко различается характер освещенности поверхности сферы, что приводит к систематической ошибке. Например, величина отражения зеробразцов, измеренная 150кально отражающих С помощью миллиметровой сферы в схеме полного отражения, оказывается завышенной на 3-5 % по сравнению с результатами, полученными с использованием приставки, предназначенной для измерения зеркального отражения — рис. 2.12 [39].



Рис. 2.12. Спектры полного отражения образца с высокой зеркальной составляющей отраженного света (пластина кристаллического кремния с оптически полированными поверхностями), полученные с помощью интегрирующей сферы диаметром 150 мм (1) и приставки для измерения зеркального отражения (2), по [39]

В этом случае для корректных измерений следует пользоваться калиброванными эталонами с характеристиками, близкими к исследуемым образцам. В том случае, когда доля диффузной компоненты мала, при регистрации фона в канале сравнения рекомендуется использовать не спектралон, а калиброванное алюминиевое зеркало [39].

Как говорилось выше (см. также рис. 2.8), спектры зеркального отражения не регистрируются непосредственно с помощью интегрирующей сферы. Однако их можно получить путем вычитания спектра диффузного отражения из спектра полного отражения. Диффузное отражение регистрируется при удалении зеркальной компоненты через специальное отверстие, однако при этом из сферы уходит и часть рассеянного света. Вследствие этого вычисленный спектр зеркального отражения будет несколько завышенным по отношению к «истинному».

2.6. Спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения

Специальные приставки к спектрометрам позволяют зарегистрировать спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Данный тип спектров также называют спектром отражения в режиме НПВО. В англоязычной литературе принято обозначение *ATR* — *Attenuated Total Reflectance*.

Суть нарушенного полного внутреннего отражения заключается в следующем. При переходе света из среды оптически более плотной (n_1) в среду оптически менее плотную (n_2) угол преломления больше угла падения θ_1 . При некотором предельном угле падения θ_{nped} угол преломления достигнет $\pi/2$. При всех углах падения, больших предельного, преломленный луч отсутствует и наблюдается явление полного внутреннего отражения (ПВО). В соответствии с законом преломления света

$$\sin\theta_{\rm npeg} = n_{21}, \qquad (2.29)$$

где *n*₂₁ — относительный показатель преломления второй среды относительно первой.

При полном внутреннем отражении электромагнитная волна частично проникает в оптически менее плотную среду, причем амплитуда волны экспоненциально уменьшается с увеличением глубины проникновения. Такую волну принято называть эванесцентной^{2.2)} (в английской терминологии *evanescent* от латинского *evanescere* '*uсчезающий из вида*', '*незначительный*'). Характерная глубина проникновения d_{np} , которая определяется как расстояние (измеряемое от границы раздела), на котором амплитуда колебаний вектора напряженности электрического поля световой волны E_0 уменьшается в *e* раз (рис. 2.13, *a*), имеет порядок длины световой волны [14, 40, 41]:

$$d_{\rm np} = \frac{\lambda_0 / n_1}{2\pi \left(\sin^2 \theta_1 - n_{21}^2\right)^{1/2}} .$$
 (2.30)

Движение энергии на границе двух сред происходит таким образом, что в среднем поток энергии, проникающий из первой среды во вторую, равен обратному потоку, причем места входа и выхода прямого и обратного потоков несколько смещены относительно друг

^{2.2)} Свойства эванесцентных волн нашли широкое применение, например, в оптической микроскопии ближнего поля — подробно см., например, [15].

друга (на расстояние порядка половины длины волны) (рис. 2.13, б). В результате имеется движение энергии вдоль границы с выходом обратно в первую среду [15, 40].



Рис. 2.13. Схематичное изображение затухания эванесцентной волны (*a*) и хода лучей в среде 2 (δ) при полном внутреннем отражении от нее

Если менее плотная среда 2 обладает поглощением, зависящим от длины волны, спектры излучения, падающего на границу раздела и претерпевшего полное внутренне отражение, будут различными. Это явление и получило название нарушенного полного внутреннего отражения — НПВО. Отражение света в условиях НПВО с учетом поглощения описывается формулами Френеля (см. раздел 1), при этом как величина отражения, так и характерная глубина проникновения $d_{\rm np}$ зависят от поляризации падающего излучения (подробнее см. в [14, 15, 40, 41]).

Проанализируем способы определения оптических характеристик из спектра НПВО. Данный спектр получают путем деления спектра излучения, прошедшего через так называемый кристалл НПВО с закрепленным на его поверхности исследуемым образцом, на спектр излучения, вышедшего из кристалла НПВО при отсутствии образца на его поверхности.

Для полного описания среды надо найти либо комплексную диэлектрическую проницаемость, либо комплексный показатель преломления. В любом случае необходимо определить величины двух действительных спектральных функций. Для этого требуются два независимо измеренных спектра. Ниже приведены выражения (2.31) и (2.32) для энергетических коэффициентов отражения среды 1 в среду 2 \mathcal{R}_{s12} и \mathcal{R}_{p12} для *s*- и *p*-поляризованного излучения (см. раздел 1.1.), в которых n_1 — действительный показатель преломления непоглощающего материала кристалла НПВО, а \hat{n}_2 — комплексный показатель преломления исследуемой поглощающей среды. Угол θ_1 , соответствующий углу падения внутри кристалла НПВО на границу раздела кристалл НПВО — исследуемый образец, в спектроскопии НПВО называется внутренним (иногда — эффективным).

$$\mathcal{R}_{s12} = \left[\frac{n_1 \cos \theta_1 - \hat{n}_2 \sqrt{1 - n_1^2 / \hat{n}_2^2 \sin^2 \theta_1}}{n_1 \cos \theta_1 + \hat{n}_2 \sqrt{1 - n_1^2 / \hat{n}_2^2 \sin^2 \theta_1}} \right]^2, \qquad (2.31)$$

$$\mathcal{R}_{p12} = \left[\frac{\hat{n}_2 \cos \theta_1 - n_1 \sqrt{1 - n_1^2 / \hat{n}_2^2 \sin^2 \theta_1}}{\hat{n}_2 \cos \theta_1 + n_1 \sqrt{1 - n_1^2 / \hat{n}_2^2 \sin^2 \theta_1}} \right]^2.$$
(2.32)

Формально в качестве двух независимых спектров можно взять два спектра НПВО, которые зарегистрированы либо при разных внутренних углах падения (если это допустимо), либо при взаимноперпендикулярных поляризациях падающего света. Однако анализ выражений (2.31) и (2.32) показывает, что спектры $\mathcal{R}_{s12}(v)$ и $\mathcal{R}_{p12}(v)$, соответствующие внутреннему углу $\theta_1 = 45^\circ$, оказываются вырожденными (выражения становятся одинаковыми), то есть не позволяют найти две величины. Значит, для определения спектральных характеристик только из спектров НПВО необходимо либо использовать поляризованное излучение при отличном от 45° внутреннем угле падения, либо иметь возможность изменять внутренний угол падения при одинаковой поляризации падающего излучения. Как следует из работы [42], результаты, получаемые из спектров НПВО, снятых под другим внутренним углом падения при разных поляризациях, имеют большую погрешность, чем результаты, получаемые из двух спектров, снятых при разных внутренних углах падения независимо от выбранного направления поляризации. При анализе результатов необходимо также учитывать изменение глубины проникновения из-за изменения внутреннего угла падения либо поляризации излучения.

Связь между спектром НПВО и обсужденным в разделе 2.1 спектру пропускания T(v) зависит от соотношения между толщиной исследуемого образца и характерной глубиной проникновения эванесцентной волны.

Если геометрическая толщина исследуемого поглощающего образца много больше длины световой волны в среде λ , то характерная глубина проникновения эванесцентной волны растет с увеличением λ , как следует из (2.28). Это приводит к эффекту относительного увеличения поглощения в спектрах НПВО в области больших длин волн, то есть малых волновых чисел, что необходимо учитывать при преобразовании спектров НПВО в спектры пропускания. Такая корректировка спектров содержится во всех программах-приложениях к спектрометрам.

Если оптически менее плотная среда представляет собой слабо поглощающий слой толщиной меньше длины световой волны во всем исследуемом диапазоне, характерная глубина проникновения $d_{\rm np}$ не зависит от длины световой волны. В этом случае спектр НПВО становится ближе к спектру пропускания. Поэтому в программе управления спектрометром в качестве сохраняемого спектра сразу выбирают режим «пропускание» и никаких преобразований спектра не производят.

На рис. 2.14 приведены спектры пленки полипропилена, полученные в режиме пропускания (1) и с использованием приставки НПВО (2) [13].



Рис. 2.14. Спектры оптической плотности *А* пленки полипропилена, измеренные в режимах пропускания (1) и НПВО (2) [13]

Для сравнения оба спектра представлены в единицах оптической плотности, при этом корректировка спектра НПВО на изменение глубины проникновения эванесцентной волны в пленку не производилась. Видно, что интенсивность полос в коротковолновой области (больших волновых чисел соответственно) уменьшается из-за уменьшения глубины проникновения излучения в исследуемый образец. Однако и при корректной корректировке спектров НПВО с помощью программприложений к спектрометрам форма полос поглощения, наблюдаемых в спектрах НПВО, отличается от формы полос поглощения, присутствующих в спектрах пропускания вследствие дисперсии [43]. Подробный анализ обработки спектров НПВО не входит в рамки данного курса.

Эванесцентная волна обладает свойствами, которые способствуют широкому применению метода НПВО. Во-первых, в спектрах полного внутреннего отражения тонких пленок отсутствуют интерференционные особенности [15] (подробно обсуждены далее в разд. 3), которые возникают при наложении «обычных» распространяющихся волн. Во-вторых, характер эванесцентной волны таков, что при проникновении в рассеивающую среду она не претерпевает рассеяния [15, 40, 42], подобного рассеянию обычных электромагнитных волн. В результате, в спектрах полного внутреннего отражения отсутствуют характерные черты, связанные с рассеянием излучения (подробно обсуждены далее в разд. 4).

В приставках НПВО излучение поступает на образец через специальную призму или полусферу (рис. 2.15).



Рис. 2.15. Принципиальные схемы наблюдения однократного (*a*, *б*) и многократного (*в*) НПВО с использованием кристаллов различной формы

При использовании призмы (рис. 2.15, a) угол падения постоянен. Полусфера позволяет менять угол падения, а следовательно, и глубину проникновения излучения для достижения оптимальных условий получения спектров. В случае полусферы используют также сходящийся световой пучок (на рис. 2.15, δ изображены граничные лучи светового пучка), что позволяет значительно усилить сигнал при анализе малых количеств веществ.

Для увеличения полезного сигнала применяются также приставки многократного нарушенного полного отражения (рис. 2.14, *в*), в которых излучение путем многократных внутренних отражений распространяется через призму. В этом случае исследуемый образец помещается на одну или обе поверхности призмы.

В таблице 2.1 приведены характеристики материалов, используемых в приставках НПВО для ИК-диапазона спектра.

Таблица 2.1.

Параметры оптических материалов кристаллов НПВО

Оптический материал/ название	Рекомендуе- мый спектральный диапазон (по различным источникам), см ⁻¹	Показатель преломления n_1 на 2000 см ⁻¹	Примечание
ZnS	20 000—750/650	2,25	
KPC-5 (TlBr + TlI)	16 000—250/200	2,38	Взаимодействует с во- дой и кислотами, весьма токсичен, до- вольно мягкая поверх- ность склонная с про- царапыванию
Алмаз	4 000-400	2,40	
ZnSe (Иртран-4)	20 000—630/500	2,43	Твердый и прочный материал, не взаимо- действует с водой, токсичен

Ge	5 000—850/600	4,01	Твердый и очень хруп- кий материал, трудный в обработке; элементы многократного отра- жения, изготовленные из германия, весьма ненадежны в эксплуа- тации (бьются, колют- ся и т. п.)
----	---------------	------	---

Факторами, влияющими на выбор материала кристалла НПВО, являются спектральный диапазон, прочность материала, химическая совместимость с предметом исследования и, не в последнюю очередь, его показатель преломления. Внутренний угол падения должен превышать предельный угол, определяемый выражением (2.29). Если это соотношение нарушится, спектрометр зарегистрирует спектр, обусловленный обычным зеркальным отражением на границе раздела. Однако если внутренний угол падения сильно превысит предельный, интенсивность полос в спектре НПВО будет слабой [15].

В качестве стандартных приставок часто производятся приставки с углом скоса кристалла, равным 45° , и фиксированным углом падения по нормали к боковой грани кристалла (см. рис. 2.15, *в*). В этом случае внутренний угол падения также равен 45° . При заданном внутреннем угле показатель преломления кристалла n_1 определяет максимальное значение показателя преломления исследуемого методом НПВО вещества n_2 :

$$n_2 < n_1 \sin \theta_1. \tag{2.33}$$

Подстановкой данных таблицы 2.1 в выражение (2.33) несложно получить, что на такой приставке можно исследовать материалы с показателями преломления, меньшими следующих величин соответственно: кристалл ZnS n < 1,59; кристалл KRS-5 n < 1,68; кристалл ZnSe n < 1,72; кристалл Ge n < 2,84. Помимо угла скоса в 45° выпускаемые серийно трапецеидальные кристаллы могут иметь углы в 30° и 60°.

Принципиальные оптические схемы различных приставок однократного и многократного НПВО приведены в пособии [14]. Особенно удобны для разнообразных применений приставки с переменным углом падения и горизонтальным расположением кристалла многократного НПВО. Например, в приставках фирмы PIKE Technologies при установке кристаллов из различных материалов с разными углами скоса возможны вариации внутреннего угла падения от 25° до 75°. При этом изменяется как число отражений (от 3 до 12), так и глубина проникновения эванесцентной волны в исследуемое вещество, что позволяет исследовать профилей поглощения.

Метод НПВО можно использовать для анализа жидкостей, паст, порошков и твердых образцов с малой шероховатостью поверхности.

Жидкости наливаются в углубление на верхней грани рабочего элемента НПВО, что позволяет избавиться от жидкостных кювет пропускания и анализа оптических явлений на их границах. Пластины кладутся на рабочий элемент НПВО и прижимаются к нему, так как для всех типов образцов важно, чтобы образец был в тесном контакте с кристаллом. При исследовании пленок применяют как горизонтальное, так и вертикальное расположение трапецеидальных рабочих элементов НПВО. Порошки помещаются на кристалл НПВО и придавливаются прессом.

Заметим, что для регистрации спектров пропускания при работе со слабо поглощающими порошками формируют таблетки из исследуемого порошка, а в случае сильно поглощающих материалов — из анализируемого порошка, спрессованного с порошком прозрачного в исследуемом диапазоне вещества. В средней ИК-области для этих целей обычно применяется бромид калия, который гигроскопичен и требует осушения и вакуумирования для качественной работы с таблетками. В дальней ИК-области используется фторопласт.

Подробнее о таблетировании и подготовке к измерениям (пробоподготовке) порошков, а также жидких проб и суспензий можно прочесть в замечательном практикуме по физической химии [13].

В заключение раздела сравним, чем отличаются два спектра одного и того же порошка, полученных в атмосфере окружающего воздуха. Первый (рис. 2.16) — спектр пропускания порошка окисленного пористого кремния, спрессованного с бромидом калия, второй (рис. 2.17) — спектр НПВО порошка окисленного пористого кремния. Для наглядности спектры приведены в одном масштабе. На врезках выделены участки спектров, соответствующие поглощению на колебаниях поверхностных групп материала.



Рис. 2.16. Спектр пропускания порошка окисленного пористого кремния, спрессованного с бромидом калия



Рис. 2.17. Спектр НПВО порошка окисленного пористого кремния

При сравнении спектров видно следующее:

- 1) в спектре пропускания наблюдается характерное для рассеяния на частицах порошка микронных размеров уменьшение пропускания с ростом волнового числа (см. раздел 4), которое мешает наблюдать корректную форму линий поглощения в области больших волновых чисел (вблизи 2000 см⁻¹) — ср. врезки на рис. 2.16 и 2.17;
- 2) в спектре НПВО особенности, связанные с рассеянием отсутствуют. Однако с ростом волнового числа (уменьшением длины волны) становится меньше характерная глубина проникновения d_{пр}, что, в свою очередь, приводит к уменьшению поглощения. Вследствие этого в спектре МНПВО полосы поглощения вблизи 2200 см⁻¹ выглядят более слабыми по отношению к полосам вблизи 1000 см⁻¹ по сравнению со спектром пропускания;
- 3) в спектре пропускания видны полосы поглощения в области 1600 и 3500 см⁻¹ (обведены овалами), свидетельствующие о присутствии воды, адсорбированной на поверхности гигроскопичного бромида калия (см. раздел 7.3), которые отсутствуют в спектрах НПВО;
- 4) отметим, что особенности в районе 1600 см⁻¹ и 2300 см⁻¹ в спектрах НПВО связаны с нескомпенсированным поглощением на молекулах воды и углекислого газа окружающего воздуха (различной концентрацией указанных молекул в спектрометре при измерении сигнала сравнения и аналитического сигнала); их устраняют вакуумированием прибора.

Таким образом, к достоинствам метода НПВО можно отнести возможность исследования 1) сильно поглощающих материалов без формирования ультратонких срезов, 2) тонких пленок без влияния интерференции; 3) рассеивающих порошков без формирования таблеток и сопутствующих им искажений спектров, 4) поверхностных эффектов.

К недостаткам метода НПВО можно отнести 1) трудность подбора кристалла НПВО с требуемым спектральным рабочим диапазоном и, одновременно, необходимой для исследуемого объекта величиной показателя преломления, а также 2) необходимость хорошего оптического контакта исследуемого образца с поверхностью кристалла НПВО.

3. ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ В ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ

Известно, что в спектрах пропускания и отражения тонких пленок могут наблюдаться интерференционные максимумы и минимумы (рис. 3.1), которые являются результатом наложения когерентных волн, возникающих при делении падающей волны на поверхностях пленки. Будем называть наблюдающиеся в этом случае спектры интерференционными.



Рис. 3.1. Типичные спектры пропускания (*a*) и отражения (δ) тонких пленок микропористого кремния, сформированных из монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (100) (c-Si(100))

Наличие интерференционного спектра и его контраст определяются несколькими факторами.

Во-первых, интерференция наблюдается тогда, когда оптическая разность хода волн Δ меньше длины когерентности: $\Delta \leq l_{\text{ког}}$. Будем называть пленки, удовлетворяющие данному условию, тонкими пленками.

Понятие длины когерентности вводится для анализа интерференции квазимонохроматических волн (в ситуации, когда ширина спектра излучения $\Delta\lambda$ намного меньше его длины волны λ), возникших за счет деления волны, идущей от источника с малыми угловыми

размерами (точечного). Контраст интерференционной картины *V* определяется выражением

$$V = \frac{I_{\text{max}} - I_{\text{min}}}{I_{\text{max}} + I_{\text{min}}},$$
(3.1)

где I_{max} — максимальное значение, а I_{\min} — соседнее минимальное значение интенсивности в наблюдаемой интерференционной картине. Величина контраста уменьшается с увеличением оптической разности хода Δ вследствие нарушения когерентности интерферирующих волн. При разности хода, равной длине когерентности, контраст обращается в ноль, если интенсивности каждой из интерферирующих волн, взятых порознь, одинаковы (ср. рис. 3.2).



Рис. 3.2. Зависимость интенсивности в интерференционной картине от отношения оптической разности хода к длине когерентности $\Delta/l_{\text{ког}}$

Длина когерентности определяется выражениями

$$l_{\rm KOF} \approx \lambda^2 / \delta \lambda = 1 / \delta v$$
. (3.2)

Если мы говорим о наблюдении интерференции в регистрируемом спектре, то величины δλ и δν — это пределы разрешения используемого спектрального прибора [44].

Получим критерий для оценки максимальной толщины пленки, в спектре которой будут наблюдаться интерференционные максимумы и минимумы, и будем далее называть такую пленку тонкой. Для примера проанализируем спектры, регистрируемые фурье-спектрометром. Как было отмечено в разделе 2.3 пособия [31], в этом случае оптический спектр характеризуется одинаковой для всех волновых чисел разрешающей способностью $R^{\Omega} = 2\pi/\Omega$, где Ω — телесный угол, стягиваемый источником^{3.1)}. В свою очередь, по определению, $R^{\Omega} = \nu/\delta v$. Тогда неравенство $\Delta \leq l_{\text{ког}}$ можно переписать в виде $2dn \leq 1/\delta v$ или $2dn \leq 2\pi/\Omega v$. Из последнего неравенства мы получаем условие наблюдения контрастного интерференционного спектра при регистрации его фурье-спектрометром:

$$v \le \pi/dn\Omega. \tag{3.3}$$

Контраст интерференционного спектра, определяемый разрешающей способностью прибора, уменьшается с ростом волнового числа.

Во-вторых, контраст интерференционного спектра зависит от соотношения потоков излучения (интенсивностей) интерферирующих волн, поэтому для получения интерференционного спектра с высоким контрастом целесообразно регистрировать спектры отражения, а не пропускания (сравните спектры на рис. 3.1, *а* и *б* в области волновых чисел 4000—6000 см⁻¹).

В-третьих, интерференция наблюдается в пленках с плоскопараллельными поверхностями при малой степени шероховатости последних (характерный размер шероховатости $l_{\text{шер}} \ll \lambda$). При этом клиновидность пленки уменьшает контраст интерференционного спектра с ростом волнового числа, а шероховатость поверхности ухудшает интерференционный спектр в области больших волновых чисел из-за рассеяния (см. раздел 4).

Если изменение толщины пленки в пределах светового пятна на образце намного меньше средней толщины, то измеряемый спектр отражения или пропускания является усредненным по различным толщинам. В обзоре [45] приведены примеры рассчитанных интерференционных картин в спектрах отражения плоскопараллельной тонкой пленки фиксированной толщины (рис. 3.3, а) и пленки с вариацией толщины по ее поверхности (рис. 3.3, б). Обе пленки находятся на подложке. Расчеты подтверждают, что изменение толщины пленки приводит к уменьшению контраста с ростом волнового числа.

^{3.1)} Оператор задает необходимый ему предел разрешения, а стоящая за источником диафрагма обеспечивает во всем диапазоне регистрируемого спектра величину предела разрешения, не превышающую заданную.



Рис. 3.3. Спектры отражения плоскопараллельного слоя пористого кремния толщиной 5 мкм (a) и слоя пористого кремния средней толщиной 5 мкм с вариацией толщины в 0,5 мкм (δ), сформированных на кремниевой подложке [45]



a



б

Рис. 3.4. Спектры отражения структур кремниевая подложка — слой пористого кремния толщиной 5 мкм — слой пористого кремния большей пористости толщиной 0,4 мкм (*a*) и кремниевая подложка — слой пористого кремния толщиной 5 мкм — слой пористого кремния толщиной 5 мкм — слой пористого кремния меньшей пористости толщиной 0,05 мкм (*б*) [45]

При наблюдении интерференции в пленках на подложке изменение контраста интерференционного спектра может быть также связано с наличием дополнительного слоя с другим показателем преломления на внешней поверхности пленки или между пленкой и подложкой. В зависимости от соотношения между показателями преломления контраст в этом случае может как понижаться, так и повышаться с увеличением волнового числа (сравните рис. 3.4, *a* и *б*) [45].

3.1. Интерференция в изотропных пленках; определение дисперсии показателя преломления

На рис. 3.1 приведены спектры пропускания и отражения оптически изотропной пленки, спектральные характеристики которой не зависят от поляризации падающей световой волны. Наличие интерференционной картины в спектре позволяет определить дисперсию показателя преломления. Напомним, что дисперсией называют зависимость действительной части комплексного показателя преломления n (а, значит, и фазовой скорости световой волны V_{ϕ}) от частоты излучения: $n(\omega)$. (В ИК-спектроскопии обычно говорят о дисперсионной зависимости показателя преломления n(v)). При нормальной дисперсии показатель преломления возрастает с ростом волнового числа, при аномальной дисперсии показатель преломления уменьшается с ростом волнового числа. Область нормальной дисперсии расположена за пределами полос поглощения, то есть в области прозрачности вещества (рис. 3.5).



Рис. 3.5. Зависимости показателя преломления среды n от волнового числа v в области нормальной (a) и аномальной (б) дисперсии вблизи полосы поглощения, характеризуемой коэффициентом экстинкции к

Рассмотрим для примера интерференционный спектр, регистрируемый в проходящем свете (в спектре пропускания). Положение интерференционного максимума в этом случае при нормальном падении излучения на поверхность пленки задается соотношением

$$2d \cdot n = \frac{m}{v_m},\tag{3.4}$$

где d — толщина пленки, m — порядок максимума, а v_m — соответствующее ему волновое число. Данное соотношение справедливо всегда — как при наличии дисперсии, так и в случае ее отсутствия.

При отсутствии дисперсии (когда n = const) для двух соседних максимумов можно записать следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} 2d \cdot n = \frac{m}{v_m} \\ 2d \cdot n = \frac{m+1}{v_{m+1}} \end{cases}$$
(3.5)
Исходя из системы (3.5), показатель преломления *n* можно рассчитать по простой формуле

$$n = \frac{1}{2d \cdot \Delta v},\tag{3.6}$$

где $\Delta v = v_{m+1} - v_m$ — разность между волновыми числами, которые соответствуют соседним максимумам или минимумам в спектре.

Однако в области нормальной дисперсии второе выражение в системе (3.5) изменяется. Запишем систему уравнений для двух соседних максимумов в этом случае, заменив v_m на v, а v_{m+1} на $v + \Delta v$:

$$\begin{cases} 2d \cdot n = \frac{m}{\nu} \\ 2d \cdot (n + \Delta n) = \frac{m+1}{\nu + \Delta \nu} \end{cases}$$
(3.7)

где Δn — изменение показателя преломления на интервале Δv .

Решая данную систему с учетом малости относительной дисперсии $\Delta n/n$ и относительного расстояния между максимумами $\Delta v/v$, получим, что

$$n + \frac{\Delta n}{\Delta v} v = \frac{1}{2d \cdot \Delta v} . \tag{3.8}$$

С другой стороны, исходя из определения групповой скорости

$$V_{\rm rp} = \frac{d\omega}{dk} \tag{3.9}$$

и связи между волновым числом и показателем преломления

$$k(\omega) = \frac{\omega}{v_{\phi}} = \frac{\omega}{c} n(\omega), \qquad (3.10)$$

можно получить различные выражения для групповой скорости:

$$V_{\rm rp} = \frac{c}{n(\lambda) - \lambda \frac{\Delta n}{\Delta \lambda}} = \frac{c}{n(\omega) + \omega \frac{\Delta n}{\Delta \omega}} = \frac{c}{n + \frac{\Delta n}{\Delta \nu} \nu}.$$
 (3.11)

Подставив в знаменатель последнего выражения (3.11) правую часть (3.8), получим, что

$$V_{\rm rp} = \frac{c}{1/(2d \cdot \Delta v)}.$$
(3.12)

Таким образом, в области нормальной дисперсии в данном приближении выражение $1/(2d\Delta v)$ характеризует не фазовую, а групповую скорость света и величина показателя преломления при его вычислении в области нормальной дисперсии по формуле (3.6) оказывается завышенной.

Корректное нахождение показателя преломления по интерференционным спектрам представляет собой методическую задачу, решаемую различными более или мене сложными приближениями [46—50 и др.].

При наличии в спектре участка с незначительной нормальной дисперсией показатель преломления можно определить по следующему алгоритму.

1. В области прозрачности, соответствующей наименьшей дисперсии в регистрируемом спектре^{3.2)}, выбирают два соседних максимума в спектре пропускания и по формуле (3.6) оценивают значение показателя преломления.

2. Оцененное значение показателя преломления подставляют в формулу (3.4), при этом величина порядка интерференции получается нецелой.

3. Далее берут целую часть полученного таким образом значения *m*, соответствующую истинному значению порядка интерференции. Данное целое значение порядка интерференции подставляют в эту же формулу (3.4) и вычисляют соответствующее ему точное значение показателя преломления.

Для спектра отражения выражение (3.4) есть условие интерференционных минимумов, к которым применима аналогичная процедура.

На рис. 3.6 схематично приведены интерференционные спектры пропускания и отражения пленки в воздухе в области «начала» интерференции, то есть при малых значениях порядка интерференционного экстремума *m*.

^{3.2)} Область наименьшей дисперсии определяется особенностями исследуемого материала или образца.



Рис. 3.6. Спектры пропускания (*a*) и отражения (*б*) непоглощающей тонкой пленки в области малых значений порядков интерференционных экстремумов *m*

Очевидно, что ИК-спектроскопия не имеет дело со «сверхмалыми» частотами, стремящимися к нулю. Однако при толщинах пленок порядка единиц или десятков микрон в дальнем ИКдиапазоне вполне реально наблюдение экстремумов малых порядков. При отсутствии дисперсии интерференционные экстремумы расположены на оси волновых чисел эквидистантно, а при малой дисперсии — приблизительно эквидистантно. Это позволяет, в некоторых случаях, определить порядок интерференции непосредственно из спектра.

Отметим, что для определения n из интерференционной картины по формулам (3.4) и (3.6) необходимо знать толщину образца с такой же относительной погрешностью, с какой мы хотим получить значение показателя преломления. Если толщина пленки неизвестна или ее невозможно измерить с требуемой точностью, для нахождения *n* регистрируют интерференционные спектры при двух углах падения θ_{11} и θ_{12} . В каждом из спектров измеряется расстояние между соседними экстремумами Δv_{11} и Δv_{12} вблизи одного и того же волнового числа v. Из решения системы уравнений, в которых в правой части записана оптическая разность хода соответствующих волн:

$$\frac{1}{\Delta v_{11}} = 2d\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta_{11}},$$

$$\frac{1}{\Delta v_{12}} = 2d\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta_{12}},$$
(3.13)

получают значение толщины пленки (и оценку показателя преломления).

На точность определения показателя преломления также влияет наличие полос поглощения, вблизи которых изменяется величина *n* и искажается интерференционная картина (сдвигаются наблюдаемые положения интерференционных максимумов).

Как было отмечено, описанный алгоритм применим при наличии в спектре области с незначительной нормальной дисперсией и может использоваться для определения показателя преломления в тонких, в том числе наноструктурированных, пленках [50].

Однако он может привести к огромной ошибке при определении n(v) из интерференционной картины в области значительной дисперсии, которая может быть вызвана, например, поглощением на свободных носителях заряда (см. далее раздел 6.3). Для иллюстрации этого случая возьмем тонкую пленку, сформированную из сильнолегированной кремниевой пластины.

На рис. 3.7, *а* приведены зарегистрированные при нормальном падении излучения спектры пропускания и отражения свободной пленки пористого кремния толщиной (33 ± 1) мкм и пористостью (50 ± 5) %. Пленка сформирована из сильнолегированной пластины монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (100).



Рис. 3.7. Спектры пропускания T и отражения R пленки пористого кремния, сформированной из сильнолегированного с-Si(100) (*a*) и часть спектра отражения в области малых волновых чисел (δ). Нормальное падение излучения на пленку

Характерное монотонное уменьшение пропускания в области малых волновых чисел, отличающее этот спектр от приведенного на рис. 3.1, свидетельствует о поглощении на свободных носителях заряда в пленке, которое рассмотрено подробно в разделе 6 (сравните со спектром рис. 6.10, в котором наблюдается поглощение на свободных носителях заряда без интерференционных особенностей). Для определения показателя преломления выберем спектр отражения, который имеет более контрастную интерференционную картину и более слабые полосы поглощения по сравнению со спектром пропускания.

Допустим вначале, что дисперсия среды незначительна, и вычислим значения показателя преломления по выражению (3.5), выбирая попарно два соседних минимума. Соответствующие значения показателя преломления изображены на рис. 3.8 пустыми треугольниками. Значительный разброс величин в области менее 800 см⁻¹ связан с наличием линий поглощения.



Рис. 3.8. Дисперсия показателя преломления пленки пористого кремния, сформированной из сильнолегированного с-Si(100), рассчитанная по формуле (3.5) (пустые треугольники) и алгоритму вычисления *n* при наличии дисперсии (кривая 1, квадраты, — оценка по рассмотренному алгоритму; кривая 2, круги, — расчет при непосредственном определении *m*); указанные погрешности обусловлены погрешностью определения положения интерференционных минимумов и измерения толщины образца

Теперь учтем наличие дисперсии. На основании свойств материала мы должны выдвинуть гипотезу о характере дисперсии, выделить участок с предположительно нормальной дисперсией и оценить, в каком диапазоне рассматриваемого спектра она минимальна. Пористый материал, сформированный на сильнолегированном кремнии, может обладать свободными носителями заряда. Как будет показано в разделе 6.2, при наличии свободных носителей заряда показатель преломления должен уменьшаться с уменьшением волнового числа. Это означает, что в исследуемом диапазоне спектра дисперсия, скорее всего, имеет нормальный характер и минимальна в области больших волновых чисел. Тогда для корректного расчета дисперсии нужно использовать рассмотренный выше алгоритм, в котором оценку значения показателя преломления следует провести в области больших волновых чисел.

В широком интервале волновых чисел — от 1500 до 4500 см⁻¹ — по формуле (3.5) получаем $n = 2,02 \pm 0,09$. Согласно вышеизложенному алгоритму, минимум, наблюдаемый у низкочастотного края спектра на 225 см⁻¹, при этом приобретает номер $m_{\text{крайн}} = 2$ (указан на рис. 3.7, δ стрелкой), а соответствующая расчетная дисперсионная кривая (1) приведена на рис. 3.8. Однако в данном конкретном случае мы можем вычислим порядок интерференционного максимума непосредственно из спектра отражения при малых волновых числах, сравнив рис. 3.7, δ и модельный спектр на рис. 3.6, δ . Оказывается, этот же минимум приобретает номер $m_{\text{крайн}} = 3$, а соответствующая дисперсионная кривая (2) кардинально отличается от первой. И в выбранной нами области больших волновых чисел дисперсия является аномальной. То есть неверные предположения о характере дисперсии в исследуемом спектральном диапазоне привели к принципиальной ошибке в определении дисперсии.

Таким образом, для корректной нумерации интерференционных экстремумов в исследуемом спектре (и определения дисперсии) целесообразно пользоваться дополнительными методами.

3.2. Интерференция в анизотропных пленках; определение величины и знака анизотропии

Перейдем к рассмотрению интерференционных спектров оптически анизотропных пленок. В начале раздела вспомним определение оптической анизотропии и рассмотрим поведение световой волны в анизотропной среде.

Оптическая анизотропия — это различие оптических свойств среды в зависимости от направления распространения в ней оптического излучения и его поляризации. Поясним это определение. В разделе 1.1 было отмечено, что в общем случае диэлектрическая проницаемость, связывающая векторы электрического смещения \vec{D} и напряженности электрического поля \vec{E} (выражение (1.2)) является тензорной величиной, то есть представляет собой матрицу 2 порядка с элементами ε_{ml} . Рассмотрим для примера самый простой случай, когда диэлектрическая проницаемость действительна. Тензор диэлектрической проницаемости ε является симметричным, то есть $\varepsilon_{ml} = \varepsilon_{lm}^*$ (подробное доказательство симметричности этого тензора можно найти, например, в [51]), а соотношение между векторами \vec{D} и \vec{E} можно записать в виде

$$\vec{D} = \mathbf{\varepsilon} \cdot \mathbf{\varepsilon}_0 \vec{E} \,. \tag{3.14}$$

Выбором соответствующих осей координат симметричный тензор всегда можно привести к диагональному виду, когда

$$\mathbf{\varepsilon} = (\varepsilon_{ml}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}, \qquad (3.15)$$

то есть $D_x = \varepsilon_{xx} \varepsilon_0 E_x$, $D_y = \varepsilon_{yy} \varepsilon_0 E_y$, $D_z = \varepsilon_{zz} \varepsilon_0 E_z$.

Вдоль взаимно перпендикулярных направлений *x*, *y* и *z* вектор \vec{D} совпадает по направлению с вектором \vec{E} . Эти направления называются главными направлениями (главными осями) среды, а соответствующие величины ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{zz} — главными диэлектрическими проницаемостями.

Если все три главные диэлектрические проницаемости одинаковы, мы имеем изотропную среду. Если одинаковы две из трех главных диэлектрических проницаемостей, среда называется одноосной. В более общем случае различия всех трех главных диэлектрических проницаемостей среда называется двухосной. Часто используется понятие одноосного или двухосного «оптического кристалла», хотя исследуемый объект не обязан быть кристаллическим. В частности, оптически анизотропная наноструктурированная пленка может обладать свойствами одноосного оптического кристалла. Будем анализировать только одноосные среды. Допустим, реализуется равенство двух диагональных элементов $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$. Тогда $\sqrt{\varepsilon_{zz}} = n_e^{r\pi}, \ \sqrt{\varepsilon_{xx}} = \sqrt{\varepsilon_{yy}} = n_o^{r\pi}$. Введенные таким образом показатели преломления называются главными. Их смысл будет пояснен ниже.

При анализе распространения плоской монохроматической волны в изотропной среде в разделе 1.1 было введено понятие волнового вектора \vec{k} . Волновой вектор соответствует направлению движения волновых поверхностей (то есть поверхностей одинаковой фазы), скорость распространения которых равна фазовой скорости $v_{\phi} = c/n$. Распространение электромагнитной энергии, осуществляющееся вдоль светового луча, определяется вектором Пойнтинга \vec{S} , величина которого равна плотности потока энергии:

$$\vec{S} = \left[\vec{E}, \vec{H}\right]. \tag{3.16}$$

В случае распространения плоской монохроматической волны в изотропной среде направления волнового вектора и луча совпадают, а скорость переноса энергии равна фазовой скорости.

Особенности распространения электромагнитной волны в анизотропной среде связаны с тем, что в ней не совпадают (в общем случае) направления векторов \vec{D} и \vec{E} . Изобразим направление векторов $\vec{H}, \vec{B}, \vec{E}, \vec{D}, \vec{v}_{\phi}, \vec{S}$ в анизотропной среде (рис. 3.9). Для этого предположим, что в среде в направлении оси z, которая является одной из ее главных осей, распространяется плоская электромагнитная волна, характеристик электромагнитного каждая ИЗ поля которой $(\vec{H}, \vec{B}, \vec{E}, \vec{D})$ имеет вид выражения $(1.8)^{3.3}$, то есть пропорциональна $\exp(-i(\omega t - kz))$. Тогда, к примеру, $\partial \vec{D}/\partial t = -i\omega \vec{D}$, a rot $\vec{H} = i [\vec{k}, \vec{H}]$ и т.д. Из уравнений (1.1, а) и (1.1, б) для рассматриваемой непроводящей среды следует, что

$$\vec{B} = -\frac{1}{\omega} \left[\vec{k}, \vec{E} \right], \ \vec{D} = -\frac{1}{\omega} \left[\vec{k}, \vec{H} \right].$$
(3.17)

Уравнения (1.1, в) и (1.1, г) при отсутствии объемных зарядов приводят к равенствам

$$(\vec{k}, \vec{D}) = 0 \ \text{M} \ (\vec{k}, \vec{H}) = 0.$$
 (3.18)

^{3.3)} Подробное рассмотрение уравнений Максвелла проведено в [2] (записанных в системе СГС — в учебном пособии [51]).

Ограничимся, как и в разделе 1.2, немагнитными средами и учтем, что векторы \vec{H} и \vec{B} сонаправлены. Согласно (3.17) и (3.18), четыре вектора \vec{E} , \vec{D} , \vec{k} , \vec{S} будут лежать в плоскости, перпендикулярной к направлению \vec{H} . Перпендикуляр к плоскости, содержащей векторы \vec{E} и \vec{H} , по-прежнему, будет определять направление светового луча. Однако волновой вектор будет перпендикулярен к плоскости, содержащей векторы \vec{D} и \vec{H} . Так же будет направлена и фазовая скорость \vec{v}_{ϕ} . Мы можем дополнительно ввести безразмерный единичный вектор нормали к волновой поверхности $\vec{N} \uparrow \vec{k}$ (поэтому фазовую скорость иногда называют нормальной). Скорость распространения энергии \vec{u} , измеренную вдоль луча, иногда называют лучевой скоростью. По своей физической сути это групповая скорость света [51].



Рис. 3.9. Взаимное расположение векторов \vec{H} , \vec{B} , \vec{E} , \vec{D} , \vec{k} , \vec{v}_{ϕ} , \vec{S}

Если опять вернуться к анализу системы уравнений Максвелла (см. подробное изложение в [51, 52] или наглядный анализ в [2]), то можно показать, что в каждом направлении, которое задается волновым вектором \vec{k} , в одноосной среде в общем случае распространяются две плоские электромагнитные волны с различными фазовыми скоростями. Лишь при распространении волны вдоль одного из главных направлений разделения на две волны не происходит. При этом векторы электрического смещения этих волн взаимно перпендику-

лярны. Энергия электромагнитной волны переносится вдоль направления вектора Пойнтинга, которое различно для этих двух волн, что приводит к пространственному разделению светового луча в среде, то есть к двойному лучепреломлению.

Одна из двух волн называется обыкновенной (обозначается как (o)); в ней вектор $\vec{D}_{(o)}$ всегда перпендикулярен к оптической оси кристалла (в рассматриваемом примере оптическая ось совпадает с главным направлением z). А так как для одноосного кристалла любое направление, перпендикулярное к оптической оси, также является главным, то в обыкновенной волне вектор $\vec{E}_{(o)}$ параллелен вектору $\vec{D}_{(o)}$, обыкновенный луч совпадает с нормалью к фронту волны, лучевая скорость равна фазовой, обе скорости не зависят от направления распространения волны. Показатель преломления для обыкновенной волны n_o является также показателем преломления для обыкновенное го луча, при этом его значение обычно не называют главным: $n_o^{rn} \equiv n_o = const$.

В другой, необыкновенной, волне (обозначается как (*e*)) вектор $\vec{D}_{(e)}$ перпендикулярен не только к волновому вектору \vec{k} , но и, одновременно, к вектору $\vec{D}_{(o)}$, то есть лежит в плоскости, проходящей через оптическую ось и вектор \vec{k} . Величина ее фазовой скорости $V_{e\phi} = c/n_e$ определяется направлением вектора $\vec{D}_{(e)}$. Таким образом, мы проанализировали особенности распростра-

Таким образом, мы проанализировали особенности распространения волны, которая характеризуется волновым вектором, фазовой скоростью и показателем преломления. Для определения последнего можно воспользоваться оптической индикатрисой среды (называемой также эллипсоидом волновых нормалей и эллипсоидом показателей преломления), которая описывается уравнением

$$\frac{x^2}{\varepsilon_{xx}} + \frac{y^2}{\varepsilon_{yy}} + \frac{z^2}{\varepsilon_{zz}} = 1.$$
(3.19)

Для построения индикатрисы мы выбираем произвольную точку *O* в среде и мысленно откладываем из нее по различным направлениям отрезки, длины которых равны квадратным корням из диэлектрической проницаемости в соответствующих направлениях (то есть показателям преломления). Если $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$, эллипсоид является эллипсоидом вращения с полярной осью, направленной вдоль оси *z*. На рис. 3.10 приведены главные сечения эллипсоида, которые называются сечениями поверхностей обыкновенного n_o и необыкновенного n_e показателей преломления, для положительного (*a*) и отрицательного (*б*) одноосного кристалла. У положительных одноосных кристаллов $n_o \leq n_e$, а у отрицательных $n_o \geq n_e$. Вектором указано направление распространения волны \vec{k} . Стрелками и точкой указаны направления колебания вектора \vec{D} необыкновенной и обыкновенной волн. Величины полуосей определяют главные показатели преломления n_e^{rn} и $n_o^{rn} \equiv n_o$.



Рис. 3.10. Сечения поверхностей обыкновенного (сплошная линия) и необыкновенного (штриховая линия) показателей преломления положительного (*a*) и отрицательного (б) одноосных кристаллов. Вектором указано направление распространения волны \vec{k} , стрелкой и точкой — направления колебания вектора \vec{D}

Величина n_e показателя преломления для необыкновенной волны, распространяющейся вдоль направления \vec{k} , связана с углом θ_{in} между направлением волнового вектора внутри кристалла и оптической осью выражением, подробно выведенным в [2, 53]:

$$n_{e}(\theta_{in}) = \frac{n_{e}^{\Pi} n_{o}}{\sqrt{n_{o}^{2} \sin^{2} \theta_{in} + n_{e}^{\Pi^{2}} \cos^{2} \theta_{in}}}.$$
(3.20)

Для обоих типов волн остается справедливым закон преломления Снеллиуса, в котором углы падения θ_1 и преломления θ_2 это углы между нормалью к поверхности и соответствующими волновыми векторами:

$$\frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} = \frac{n_2}{n_1}.$$
(3.21)

Очевидно, что углы преломления для обыкновенной и необыкновенной волн в общем случае различны. Например, если оптическая ось лежит в плоскости поверхности, для необыкновенной волны угол θ_{in} связан с углом падения θ_1 соотношением

$$\cos\theta_{in} = \frac{1}{n_e(\theta)} \sin\theta_1. \tag{3.22}$$

Если экспериментатора интересует распространение энергии электромагнитной волны, необходимо перейти на язык лучей. Можно показать аналогичным образом [51], что в одном и том же направлении, заданным лучом, то есть вектором \vec{S} , могут распространяться два луча с разными лучевыми скоростями \vec{u} и взаимно перпендикулярными векторами напряженности электрического поля. Поведение лучей внутри среды и на границе двух сред анализируется с помощью лучевых (а не волновых) поверхностей. Данные поверхности строятся из произвольной точки O путем откладывания отрезков, длины которых пропорциональны лучевым скоростям в направлении \vec{S} . Их сечения главными плоскостями также являются эллипсом и окружностью. Эти сечения позволяют определить показатели преломления для обыкновенного и необыкновенного лучей (но не волн).

Оптической осью, строго говоря, называется направление, вдоль которого для световых лучей не проявляется анизотропия среды. Это направление в случае одноосного кристалла совпадает с полярной осью лучевой поверхности и поверхности волновых нормалей и соответствует одной из осей координат, в которых тензор диэлектрических проницаемостей (ε_{ml}) принимает диагональный вид.

Таким образом, мы проанализировали особенности распространения световых волн и лучей в анизотропной среде. Подробный анализ двулучепреломления в анизотропной среде при произвольном угле падения на границу раздела не входит в задачи данного пособия и может быть самостоятельно рассмотрен по учебникам общего курса оптики [51 и др.].

Прейдем к анализу ИК-спектров оптически анизотропных тонких пленок. В произвольном случае они имеют более сложный вид, чем ИК-спектры изотропных пленок. При падении естественного света на такую пленку в ней в общем случае возникают две волны: обыкновенная и необыкновенная, — поляризованные во взаимноперпендикулярных направлениях и, вследствие этого, не когерентные. При обычном условии наблюдения интерференции в тонкой пленке ($\Delta \leq l_{kor}$) каждая из этих волн порождает свой интерференционный спектр. (Подчеркнем, что интерферировать могут именно волны и оптическая разность хода определяется показателем преломления для рассматриваемой волны). Если геометрия эксперимента такова, что оба выходящих из анизотропной пленки луча попадают на фотоприемник, то регистрируемый прибором спектр представляет собой сумму двух гармонических функций (интерференционных спектров) с близкими «частотами», то есть имеет вид биений (рис. 3.11).



Рис. 3.11. Спектры пропускания и отражения двулучепреломляющей пленки пористого кремния с оптической осью, лежащей в плоскости поверхности. Нормальное падение излучения на пленку

Для примера рассмотрены обладающие большой оптической анизотропией тонкие пленки мезопористого кремния, которые формируют из сильнолегированных кремниевых пластин (см. Приложение). На рис. 3.11 изображены спектры пропускания и отражения двулучепреломляющей свободной пленки пористого кремния, сформированной из с-Si(110), оптическая ось которой лежит в плоскости поверхности пленки (*in-plane anisotropy*). Данная ориентация оптической оси позволяет наблюдать биения в спектре при нормальном падении излучения на пленку.

Для дальнейшего наглядного^{3.4)} анализа возьмем анизотропную пленку пористого кремния, спектр пропускания которой имеет большое число интерференционных экстремумов (рис. 3.12, а). Показатели преломления для каждой из волн можно оценить, например, произведя фурье-преобразование зарегистрированного спектра^{3.5)}. На врезке к рис. 3.12, *а* представлен фурье-образ $F(\Delta)$ зарегистрированного оптического спектра, полученный с помощью программы *Origin*. Вспомним, что оптический спектр $F(\nu)$ представим через свой фурье-образ как

$$F(\mathbf{v}) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\mathbf{\Delta}) \exp(i \cdot 2\pi \mathbf{v} \mathbf{\Delta}) d\mathbf{\Delta}, \qquad (3.23)$$

где Δ — оптическая разность хода между интерферирующими лучами. Следовательно, при нормальном падении излучения на пленку положения пиков в фурье-образе спектра связаны с показателями преломления следующим образом:

$$\Delta_{\mathrm{I,II}} = 2dn_{\mathrm{I,II}}.\tag{3.24}$$

$$\Delta v_1 = \frac{1}{dn_{\rm I} + dn_{\rm II}} = \frac{1}{d(n_{\rm I} + n_{\rm II})} \ \mbox{i} \ \ \Delta v_2 = \frac{1}{2(dn_{\rm I} - dn_{\rm II})} = \frac{1}{2(n_{\rm I} - n_{\rm II})}.$$

^{3.4)} Здесь мы не будем анализировать дисперсию.

^{3.5)} Для оценки параметров пленок можно также воспользоваться формулами малого Δv_1 и большого Δv_2 «периодов» биений, обозначенных на рис. 3.12:



б

Рис. 3.12. Спектры пропускания двулучепреломляющей пленки пористого кремния, сформированной из с-Si(110), зарегистрированные в неполяризованном (*a*) и поляризованном свете (δ). Нормальное падение излучения на пленку. На врезках представлены фурье-образы соответствующих спектров

На рисунке 3.12, б представлены спектры пропускания этой же пленки, зарегистрированные в поляризованном свете при двух взаимно перпендикулярных поляризациях падающего излучения, задаваемых направлением вектора \vec{E} . Направления колебаний последнего подобраны так, чтобы в каждом спектре наблюдалась обычная инбез биений. терференционная картина Таким способом МЫ обеспечиваем регистрацию либо только обыкновенной, либо только необыкновенной волны. Положение двух пиков на фурье-образах спектров, приведенных на врезке к рисунку 3.12, б, соответствует положению пиков на врезке к рис. 3.12, а. Согласно (3.13), больший показатель преломления соответствует излучению, поляризованному вдоль кристаллографического направления [110], а меньший — излучению с $\vec{E} \parallel [001]$. (Сведения об обозначениях направлений и плоскостей в кристалле кремния приведены в Приложении.)

Таким образом, мы удостоверились, что биения в спектрах пропускания и отражения наблюдаются вследствие оптической анизотропии пленки. Однако спектры, зарегистрированные при нормальном падении как в неполяризованном, так и в поляризованном излучении, не позволяют ответить на вопрос: какая из волн является обыкновенной, а какая — необыкновенной — и определить тип оптического кристалла.

Для ответа на этот вопрос воспользуемся зависимостью показателя преломления необыкновенной волны n_e от направления волнового вектора в анизотропной среде, а значит, и от угла падения угла падения (величина n_o от направления распространения волны в материале не зависит). Выясним экспериментально, какое из выделенных направлений [001] и [110] является оптической осью. Для этого определим показатели преломления из интерференционных спектров, зарегистрированных при различных углах поворота пленки вокруг выбранных кристаллографических направлений.

Рассмотрим подробнее схему эксперимента (рис. 3.13). Для его описания воспользуемся традиционными обозначениями (см. раздел 1): при *p*-поляризации вектор напряженности электрического поля световой волны \vec{E} лежит в плоскости падения (плоскости, содержащей падающий световой луч и нормаль к поверхности \vec{N}), при *s*-поляризации вектор напряженности перпендикулярен плоскости падения. (При нормальном падении плоской волны невозможно выделить плоскость падения и, следовательно, выделить *p*- и *s*-поляризацию.)





Из рис. 3.13, *а* видно, что при вращении образца вокруг его оптической оси (если она лежит в плоскости поверхности) векторы напряженности электрического поля как *p*-, так и *s*-поляризованного излучения будут всегда перпендикулярны и параллельны оптической оси соответственно. Значит, и показатели преломления n_o и n_e распространяющихся в пленке волн не будут зависеть от угла поворота. Если же оптическая ось (лежащая в плоскости образца) перпендикулярна оси вращения, то угол между *p*-поляризованным излучением и оптической осью будет меняться, что позволит получить зависимость показателя преломления необыкновенной волны n_e от угла падения θ_1 или от угла преломления θ_2 .

Эксперименты показывают, что при вращении пленки вокруг оси [001] в ИК-спектрах не наблюдается заметных изменений. Напротив, вращение исследуемой анизотропной пленки вокруг оси $[1\overline{10}]$ приводит к изменениям в спектрах. Для этого случая на рис. 3.14 приведены построенные в координатах F(n) фурье-образы спектров, зарегистрированных в неполяризованном излучении при нормальном падении и при углах падения 40° и 50°.



Рис. 3.14. Фурье-образы спектров пропускания двулучепреломляющей пленки пористого кремния, сформированной из с-Si(110). Углы падения: 0°, 40° и 50°. Излучение не поляризовано. Вращение пленки происходит вокруг оси [110]

Из рисунка 3.14 видно, что положение пика, соответствующего большему показателю преломления, в пределах погрешности не изменяется, в то время как левый пик с увеличением угла падения до 40° сдвигается в область больших показателей преломления, а при 50° практически не регистрируется, что связано с приближением угла падения к углу Брюстера. На рис. 3.15 представлены экспериментальные зависимости показателей преломления рассматриваемой пленки от угла падения излучения $n(\theta_1)$. Видно, что меньший показатель преломления увеличивается с ростом угла θ_1 , в то время как больший не изменяется в пределах ошибки.



Рис. 3.15. Зависимость показателей преломления двулучепреломляющей пленки пористого кремния, сформированной из с-Si(110), от угла падения θ_1

Таким образом, угловая зависимость показателя преломления позволяет сделать вывод, что левый пик в фурье-образе спектра, отвечающий меньшему показателю преломления, относится к необыкновенной волне. Значит, исследованная пленка обладает свойствами отрицательного одноосного кристалла с оптической осью, лежащей вдоль кристаллографического направления [001].

Если оптическая ось исследуемой пленки расположена перпендикулярно поверхности, то при нормальном падении разделения падающей волны на обыкновенную и необыкновенную не произойдет и в оптическом спектре будет наблюдаться обычная интерференционная картина. Однако при наклонном падении в оптических спектрах будут возникать биения, аналогичные рассмотренным выше.

На рис. 3.16 представлены угловые зависимости показателей преломления, рассчитанные из спектров интерференции анизотропных пленок, сформированных из с-Si(100) высокого уровня легиро-

вания, оптическая ось которых перпендикулярна поверхности. Как и следовало ожидать, при нормальном падении показатели преломления n_o и n_e равны. Полученная угловая зависимость свидетельствует о том, что такая пленка проявляет свойства положительного одноосного кристалла.



Рис. 3.16. Зависимости показателей преломления двулучепреломляющей пленки пористого кремния, сформированной из с-Si(100) высокого уровня легирования, от угла падения θ₁

Как было отмечено в начале раздела, оптически анизотропные наноструктурированные пленки можно сформировать из различных материалов, в том числе — оксидов металлов и бинарных полупроводников [50]. В спектрах любых прозрачных наноструктурированных пленок будут наблюдаться аналогичные особенности. Например, на рис. 3.17 приведены угловые зависимости показателей преломления пленки наноструктурированного пористого анодного оксида алюминия, также являющейся положительным одноосным оптическим кристаллом, ось которого перпендикулярна поверхности пленки.

Как и любой экспериментальный метод, рассмотренный способ исследования оптической анизотропии тонких пленок имеет свои ограничения. Он хорошо подходит для исследования пленок с оптической осью, лежащей в плоскости поверхности пленки или перпендикулярной к ней.



Рис. 3.17. Зависимости показателей преломления двулучепреломляющей пленки наноструктурированного пористого анодного оксида алюминия от угла падения θ_1

Однако, как видно из рис. 3.16 и 3.17, данный метод не позволяет определить показатель преломления $n_e^{r_n}$, если оптическая ось перпендикулярна плоскости поверхности. В этом случае он лишь позволяет оценить абсолютную анизотропию пленок (величину $n_e - n_o$) при некотором угле падения. Необходимо также помнить, что для корректной постановки эксперимента ИК-спектрометр должен быть оснащен специальной приставкой, формирующей параллельный пучок света.

Заметим, что в описанном выше наглядном методе определения показателей преломления анизотропной пленки не принималась во внимание их дисперсия. Учет дисперсии позволяет уточнить величины показателей преломления, но не изменяет вывод о типе оптической анизотропии.

Таким образом, анализ интерференционных спектров позволяет определять дисперсию прозрачных в исследуемом диапазоне изотропных тонких пленок, а также получать информацию о типе двулучепреломления и ориентации оптической оси в одноосных анизотропных пленках.

Дополнительную информацию об оптических свойствах нанокомпозитов на основе пористых систем, анизотропии формы, а также различных методических аспектах исследования дисперсии и двулучепреломления в наноструктурированных пленках можно найти в обзорах и статьях [46, 50, 54, 55].

94

4. ПРОЯВЛЕНИЕ РАССЕЯНИЯ В ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ

Как было отмечено в разделе 2.5, для исследования сильно рассеивающих свет образцов применяются приставки с интегрирующими сферами. Однако часто мы сталкиваемся с ситуацией, когда доля рассеянного света невелика и для исследования оптических свойств материала необходимо или достаточно провести анализ спектров прямого пропускания и зеркального отражения. В этих инфракрасных спектрах будут присутствовать особенности, связанные с рассеянием света образцом.

Рассеяние может быть связано как с шероховатостью поверхности исследуемого образца, так и с внутренней неоднородностью его структуры. В зависимости от характера рассеяния, интенсивность рассеянного света будет иметь различную диаграмму направленности и будет по-разному зависеть от длины волны (волнового числа) излучения. Так, если размеры неоднородностей в объеме образца заметно меньше длины волны света: $d_{\text{неодн}} \leq \lambda/10$, то реализуется упругое рэлеевское рассеяние, интенсивность которого прямо пропорциональна четвертой степени волнового числа излучения: $I \sim \lambda^{-4} \sim \nu^4$. С увеличением размера неоднородностей степенная зависимость ослабевает ($I \sim \lambda^{-\beta}$, где $\beta < 4$). Если размеры неоднородностей сравнимы с длиной волны, то наблюдается упругое рассеяние Ми, для которого характерна слабая зависимость от длины волны излучения [51, 56, 57].

Таким образом, с ростом волнового числа интенсивность рассеяния всегда увеличивается, а значит, прямое пропускание и зеркальное отражение образца при наличии рассеяния уменьшаются (см. рис. 4.1—4.3). При этом, поскольку отношение длины волны к размеру неоднородностей исследуемой структуры изменяется с изменением волнового числа, то на разных участках спектра степенная зависимость интенсивности рассеяния от волнового числа может быть различной.

На рис. 4.1 приведен спектр пропускания пластины слаболегированного монокристаллического кремния с оптически полированной передней и шлифованной задней поверхностями. Рассеяние вызвано шероховатостью поверхности. На рис. 4.2 приведен спектр отражения пленки наноструктурированного материала — мезопористого кремния, характерные размеры пор которого составляют десятки нанометров, а кремниевых остатков — десятки и сотни нанометров (см. Приложение).



Рис. 4.1. Спектр прямого пропускания пластины слаболегированного монокристаллического кремния с оптически полированной передней и шлифованной задней поверхностями



Рис. 4.2. Спектр зеркального отражения тонкой пленки мезопористого кремния

На рис. 4.2 видно, что с увеличением волнового числа (начиная приблизительно с 3000 см⁻¹) заметно ухудшается контраст интерференционной картины и одновременно уменьшается величина зеркального отражения. Это свидетельствует о вкладе в рассеяние как неоднородностей поверхности, так и объема материала.

Наличие сильного рассеяния осложняет анализ спектров пропускания порошков. В частности, сильное рассеяние на частицах порошка наблюдается в спектрах пропускания таблеток, изготовленных методом прессования (рис. 4.3).



Рис. 4.3. Спектр прямого пропускания таблетки, спрессованной из порошка мезопористого кремния и бромида калия

Как уже говорилось, при исследовании рассеивающих образцов целесообразно регистрировать спектры нарушенного полного отражения или пользоваться интегрирующей сферой. В спектрах НПВО пленок и порошков отсутствуют особенности, связанные с рассеянием света — см. рис. 2.17. Спектры полного пропускания и полного отражения, полученные с помощью интегрирующей сферы, наоборот, включают в себя всю рассеянную компоненту.

5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ С КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

5.1. Представление о фононах

Поглощение и отражение света твердыми телами, связанное с возбуждением колебаний кристаллической решетки, называют решеточным.

При описании колебаний кристаллической решетки и взаимодействия света с ней будем рассматривать происходящие процессы как с точки зрения волнового взаимодействия, так и с использованием представления о квазичастицах.

При рассмотрении поведения кристаллической решетки будем говорить о существовании в ней колебательных мод — в классическом смысле — или фононов — особого вида квазичастиц, которые представляют собой кванты колебаний решетки в рамках квантовомеханического подхода. Заметим сразу, что возникающие на всем протяжении кристалла колебания могут рассматриваться как результат суперпозиции стоячих волн либо как набор бегущих волн, которые удовлетворяют соответствующим граничным условиям [9]. Во втором случае можно ввести понятие фононов как квазичастиц, обладающих энергией $\hbar\omega$ и квазиимпульсом $\hbar \vec{q}$, где $\vec{q}^{5.1}$ — квазиволновой вектор.

В учебниках по физике конденсированных сред [4, 5, 9, 58 и др.] приведено подробное решение уравнений движения и анализ колебаний в линейной цепочке, построенной из одинаковых атомов или из атомов двух типов, а также общее рассмотрение колебаний атомов и возникновения фононов в трехмерной решетке.

Рассмотрение колебаний одномерной цепочки, образованной двумя различными атомами в элементарной ячейке с постоянной a, и решение соответствующих уравнений движения показывает, что каждому значению квазиволнового (волнового) числа q соответствуют два значения частоты. Следовательно, у одномерного кристалла, в элементарной ячейке которого находятся два атома, имеется два типа колебаний. Данные колебания называются оптической и акустической модами или, на языке квантово-механического описания, оптическими и акустическими фононами.

^{5.1)} В физике твердого тела квазиволновой вектор, описывающий механические волны в кристалле, обычно обозначается буквой q_{ℓ} в отличие от обозначения \vec{k} волнового вектора, характеризующего электромагнитную волну.

При больших длинах волн, таких что $\lambda >> a$ (что равнозначно $q \rightarrow 0$), в оптической моде колебания соседних атомов происходят в противофазе. Атомы движутся в противоположных направлениях, а центр масс каждой элементарной ячейки остается неподвижным (рис. 5.1, *a*). В ионных кристаллах так ведет себя механическая волна, возбужденная электрическим полем световой волны. По этой причине ветвь названа оптической.

В том же приближении $\lambda >> a$ в акустической моде колебания соседних атомов происходят синфазно, что соответствует распространению упругой деформации, то есть акустической волне (рис. 5.1, δ). В этом случае частота акустического фонона пропорциональна волновому числу $\omega \sim \varphi$, причем коэффициентом пропорциональности является скорость звука, то есть колебания атомов решетки при малых значениях φ аналогичны их смещению в обычных звуковых волнах.



Рис. 5.1. Схематичное изображение колебания частиц в одномерной кристаллической решетке. Для наглядности продольные волны сжатия и разрежения заменены поперечными

На рис. 5.2 изображены зависимости частот оптической и акустической мод колебаний частиц в одномерной кристаллической решетке, имеющей два различных атома в элементарной ячейке, от квазиволнового числа. Эти зависимости также называются законами дисперсии для колебаний, дисперсионными кривыми фононов и фононными спектрами. Аналогичные названия имеет и зависимость энергии фонона от волнового числа. Дисперсионные кривые симметричны, то есть не меняют вид при изменении знака квазиволнового числа. Поэтому на рисунке изображены только положительные «ветви» кривых.



Рис. 5.2. Дисперсионные кривые оптической и акустической ветвей колебаний одномерной решетки, имеющей два атома в элементарной ячейке (положительные ветви кривых)

В трехмерном кристалле, содержащем *s* атомов в элементарной ячейке, существует в общем случае 2*s* типов поперечных волн и *s* типов продольных волн. Из них две моды колебаний соответствуют поперечным (*transverse*) акустическим фононам, *TA*, (подобны волнам деформаций сдвига), одна — продольному (*longitudal*) акустическому фонону, *LA*, (подобна волне сжатий и разряжений), а остальные (3s-3) — поперечными и продольными оптическими фононам, *TO* и *LO*.

Заметим, что для возникновения оптических фононов не обязательно, чтобы элементарная ячейка состояла из атомов различной массы — достаточно наличия различных упругих констант. Также отметим, что вследствие анизотропии потенциальной энергии атомов в кристаллической решетке, строгое разграничение фононов на поперечные и продольные возможно лишь для определенных направлений в кристалле.

Рассмотрим особенности фононных дисперсионных кривых на примере двух типов кристаллов. Кристаллы с решеткой типа алмаза (Si, Ge, алмаз) и цинковой обманки (большинство полупроводников $A^{III}B^{V}$ и $A^{II}B^{VI}$) имеют гранецентрированную кубическую ячейку Браве, а их элементарная ячейка содержит s = 2 атома^{5.2)}, поэтому для них характерны следующие типы фононов: 1 продольный акустический (*LA*), 2 поперечных акустических (*TA*), которые являются вырожденными, и 3 оптических (*TO*).

^{5.2)} Подробно см., например, [4, 5, 9].

На рис. 5.3, *а* и б приведены фононные спектры кремния и арсенида галлия [4, 5]. Вертикальные оси пересекают ось абсцисс в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна гранецентрированного кристалла (рис. 5.3, в): Г — центр зоны Бриллюэна, L — центры шестиугольных граней, Х — центры квадратных граней. Фононные спектры приведены для направлений высокой симметрии, а именно: участок оси абсцисс Г ΛL соответствует волновым векторам, сонаправленным кристаллографическому направлению [111] и эквивалентным ему направлениям, участок Г ΔX — [100], Г ΣX — [011] соответственно.



б

а



в

Рис. 5.3. Фононные дисперсионные кривые Si (a) и GaAs (b) вдоль осей высокой симметрии [4, 5] и первая зона Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки (b). Точки на кривых — экспериментальные результаты, сплошная и пунктирная линии — теоретические кривые

Перечислим характерные черты фононного спектра полупроводников типа алмаза и цинковой обманки, знание которых важно для понимания особенностей взаимодействия световых волн с кристаллической решеткой.

На рисунке 5.3, *а* и б видны общие черты фононных ветвей: все три ветви акустических фононов расположены ниже ветвей оптических фононов, а в центре зоны Бриллюэна их частоты становятся одинаковыми и равными нулю. Вдоль направлений высокой симметрии (направления [100], [111]) фононы в данных полупроводниках можно классифицировать как поперечные и продольные в зависимости от того, перпендикулярны или параллельны их смещения к направлению квазиволнового вектора \vec{q} . То есть вдоль таких направлений в решетке могут распространяться строго поперечные или продольные волны, которые можно возбуждать независимо. (Фононы, возникающие вдоль других направлений, не могут быть разделены на чисто поперечные или продольные, см. [9].)

В указанных направлениях поперечные акустические (*TA*) фононы вырождены (то есть имеют одинаковую энергию или частоту при фиксированном квазиволновом числе), так как скорость поперечных колебаний во всех кубических кристаллах не зависит от ориентации деформации сдвига относительно кристаллографических осей. Частота продольных акустических фононов ω_{LA} больше частоты поперечных фононов ω_{TA} , так как скорость продольных упругих волн в этих материалах больше скорости поперечных упругих волн из-за того, что модуль Юнга (определяющий деформацию растяжениясжатия) больше модуля сдвига.

Что касается оптических фононов, то поперечные (*TO*) фононы в обоих типах полупроводников в указанных направлениях [100] и [111] также являются вырожденными. В направлении [011] и эквивалентных ему вырождение поперечных ветвей акустических и оптических фононов снимается.

Перейдем к различиям в фононных спектрах рассматриваемых кристаллов. В кремнии, как и во всех кристаллах с решеткой типа алмаза, связь между двумя одинаковыми атомами в элементарной ячейке является чисто ковалентной, эффективный заряд на атомах равен нулю, ячейка симметрична относительно операции инверсии, оптические фононы в центре зоны Бриллюэна трехкратно вырождены.

В кристаллах типа цинковой обманки вблизи центра зоны Бриллюэна частота продольного оптического *LO*-фонона больше, чем поперечных оптических *TO*-фононов. Причиной этого является частично ионный характер ковалентных связей в этих кристаллах.

При частично ионном характере связей в продольном оптическом фононе происходит относительное смещение плоскостей, в которых расположены положительные и отрицательные эффективные заряды (в ионном кристалле — ионы), вдоль направления квазиволнового вектора. При этом расстояние между положительно и отрицательно заряженными плоскостями изменяется и возникает дополнительная возвращающая сила, обусловленная кулоновским притяжением между ними. Эта возвращающая сила приводит к увеличению частоты LO-фононов по сравнению с частотой, связанной с упругой деформацией решетки. Другими словами, в результате относительного смещения зарядов возникает поляризация, которая создает продольное макроскопическое электрическое поле, направленное в сторону, противоположную квазиволновому вектору. (Можно показать на основании анализа и решения уравнений Максвелла (см. далее раздел 6.6), что для возникновения этого продольного переменного электрического поля не нужны внешние электрические поля.) В ТОфононе при поперечном колебании положительных и отрицательных

зарядов относительно направления квазиволнового вектора происходит сдвиговое смещение плоскостей, в которых находятся положительные и отрицательные заряды. Эти плоскости сдвигаются друг относительно друга без изменения расстояния между ними, что не приводит к возникновению дополнительных сил.

5.2. Однофононное и многофононное решеточное поглощение

Согласно классической электродинамике, резонансно (а далее речь будет идти именно о резонансном поглощении) поглощать электромагнитные волны могут структуры, у которых в процессе колебаний изменяется дипольный момент. В случае твердых тел в этом случае (дипольное приближение) должна быть отлична от нуля производная вектора поляризации по относительному смещению атомов из положения равновесия.

Согласно квантовомеханическому подходу, поглощение света можно представить как взаимодействие фотонов и фононов, при котором выполняются законы сохранения энергии и импульса (для фотона $\vec{p} = \hbar \vec{q}$) и правила отбора по четности при переходе из основного состояние в возбужденное, то есть с рождением фонона (в дипольном приближении разрешены переходы между уровнями различной четности).

Правила отбора являются следствием того, что матричный элемент дипольного перехода системы из основного в возбужденное состояние при поглощении фотона должен быть отличен от нуля. В приближении гармонического осциллятора (а фононные моды мы будем рассматривать в таком приближении) волновая функция основного состояния всех нормальных колебаний является четной, а первого возбужденного — нечетной. Значит, оператор дипольного момента должен быть нечетным и участвующий в поглощении (то есть возбуждаемый) фонон должен быть также нечетным. Например, фононы, симметричные по отношению к операции инверсии, являются четными и не поглощают ИК-излучение. В свою очередь, симметрия фононов определяется симметрией решетки (подробнее см. [4, 8]).

Если поглощение можно представить как взаимодействие падающего фотона с одним фононом, оно называется однофононным поглощением или однофононным резонансом (на языке классической физики мы говорим о фундаментальной полосе поглощения). При однофононном резонансе каждый попадающий в кристалл фотон порождает один фонон. При этом, поскольку импульс фотона близок к нулю, то возникающий фонон имеет пренебрежимо малый квазиимпульс. Таким образом, рожденный в результате взаимодействия фонон должен соответствовать центру зоны Бриллюэна. В центре зоны Бриллюэна (где $\vec{\varphi} = 0$) энергия любого акустического фонона равна нулю. Значит, для выполнения закона сохранения энергии при поглощении одного кванта света должен возникать один из оптических фононов, энергия которого отлична от нуля в данной точке. Так как электромагнитная волна является поперечной, то и возникающий оптический фонон также должен быть поперечным. И этот поперечный оптический фонон должен удовлетворять правилам отбора, то есть быть нечетным.

Если в поглощении участвует несколько фононов, оно называется многофононным. Говоря языком классической физики, благодаря многофононному механизму возникают составные полосы поглощения и обертоны. Частота составной полосы примерно соответствует сумме или разности частот каких-либо фононов (фундаментальных колебаний), а обертона — удвоенной частоте какого-либо фонона [12].

При многофононном механизме решеточного поглощения каждый поглощенный фотон приводит к возникновению двух, трех и более как оптических, так и акустических фононов, сумма квазиимпульсов которых близка к нулю, а сумма энергий равна энергии фотона. Возможна ситуация, когда в многофононном процессе один из фононов возникает, а другой аннигилирует. Таким образом, квазиимпульс каждого из фононов, участвующих в этом процессе, может уже не быть малым, то есть в данном механизме поглощения участвуют другие фононы, нежели чем в однофононном. Дальнейшее ограничение на типы фононов, участвующих в поглощении света, опять-таки налагается правилами отбора.

В общем случае взаимодействие фотона одновременно с несколькими фононами значительно менее вероятно, чем однофононный резонанс, поэтому многофононное поглощение мало и тем меньше, чем большее число фононов участвует в процессе взаимодействия кванта излучения с кристаллической решёткой. Однако это слабое поглощение представляет большую ценность. Спектры поглощения в области многофононного поглощения содержат отчетливые полосы. Эти полосы обусловлены высокой плотностью фононных мод (количеством мод, приходящихся на единичный интервал квазиволновых чисел) в определенных критических точках внутри зоны Бриллюэна. Поэтому спектр многофононного поглощения позволяет определять энергию фононов в разных точках зоны Бриллюэна, то есть изучать закон дисперсии фононного спектра.

5.3. Классическое описание взаимодействия света с колебаниями решетки (модель Лоренца)

На языке классической механики поведение кристаллической решетки под воздействием инфракрасного излучения можно в первом приближении рассматривать как отклик совокупности равномерно распределенных по всему пространству идентичных несвязанных гармонических осцилляторов на электрическое поле электромагнитной волны. Такое описание называется моделью Лоренца (*Lorenz*).

Данная модель учитывает возникновение под действием электромагнитного поля упругой поляризации решетки, которая обусловлена смещением одних заряженных ионов относительно других (ионная поляризация) и вклада в поляризацию смещения электронной оболочки атомов относительно их ядер (электронная поляризация). В модели не учитываются наличие границы кристалла (его поверхности), фонон-фононные и электрон-фононные взаимодействия (подробное квазиклассическое рассмотрение перечисленных взаимодействий и их проявление в оптических спектрах см., например, в [3, 4, 8, 10]).

Заметим сразу, что данная модель (если использовать квантовомеханический язык) описывает однофононный резонанс, в котором фотон взаимодействует с одним поперечным оптическим фононом, имеющим квазиволновой вектор близкий нулю: $\vec{q_{\nu}} \approx 0$, и все соотношения, полученные в разделе 5.3, выполняются в этой области фононного спектра.

Что представляет собой формально введенный выше гармонический осциллятор, легко показать на примере материалов с ионной (или частично ионной) связью, имеющих два атома в элементарной ячейке. Для них можно записать систему уравнений движения двух ионов массами m_1 и m_2 , и зарядами +q и -q, на которые действует электромагнитная волна и квазиупругая сила, пропорциональная относительному смещению ионов $\vec{\xi} = \vec{\xi}_1 - \vec{\xi}_2$ [3, 5]. Эту систему можно свести к одному уравнению для относительного смещения ионов $\vec{\xi}$, то есть формально ввести заряженный гармонический осциллятор, масса которого M — это приведенная масса ионов, а заряд Q — эф-фективная величина ионного заряда.

Исследуем отклик такого гармонического осциллятора на распространяющуюся в среде плоскую поперечную электромагнитную волну, которая описывается выражением (1.8). Пусть под действием приложенного поля заряд Q массой M смещается из положения равновесия на величину ξ . Тогда уравнение его движения, с учетом затухания, имеет вид

$$M\vec{\xi} = -M\omega_{TO}^2\vec{\xi} - \frac{M}{\tau_l}\vec{\xi} + Q\vec{E}, \qquad (5.1)$$

где ω_{TO} — собственная частота колебаний гармонического осциллятора, определяемая константой упругой связи, τ_l — феноменологический параметр затухания, \vec{E} — макроскопическое среднее поле в среде. Поскольку мы рассматриваем взаимодействие с решеткой поперечной электромагнитной волны, введенная таким образом собственная частота гармонического осциллятора ω_{TO} имеет смысл собственной частоты поперечных оптических колебаний (поперечных оптических фононов). Индекс l (*lattice*) у параметра затухания τ_l подчеркивает, что мы рассматриваем колебания решетки.

Напряженность электрического поля, действующего на каждый гармонический осциллятор, можно записать в виде

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_0 \exp(i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)).$$
(5.2)

Тогда в установившемся состоянии решением уравнения (5.1) является выражение

$$\vec{\xi}(\vec{r},t) = \vec{\xi}_0 \exp(i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)).$$
(5.3)

При подстановке решения в уравнение (5.1) мы получаем выражение для амплитуды колебаний:

$$\vec{\xi}_0 = \frac{Q\vec{E}_0}{M\left[(\omega_{TO}^2 - \omega^2) - i\omega\tau_l^{-1}\right]}.$$
(5.4)

Вектор поляризации среды $\vec{P}(t)$ также является переменной величиной^{5.3)}. А так как заряды в рассматриваемых гармонических осцилляторах смещаются на одинаковую величину, амплитуда вектора поляризации будет равна

$$\vec{P}_0 = \mathcal{N}Q\vec{\xi}_0 = \frac{\mathcal{N}Q^2\vec{E}_0}{M\left[(\omega_{TO}^2 - \omega^2) - i\omega\tau_l^{-1}\right]},$$
(5.5)

где \mathcal{N} — количество гармонических осцилляторов в единице объема.

Исходя из определений диэлектрической проницаемости, введенной в материальном уравнении (1.2), и вектора электрической индукции

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \qquad (5.6)$$

получим выражение для диэлектрической проницаемости $\hat{\varepsilon}_l$, которая обусловлена смещением заряженных ионов:

$$\hat{\varepsilon}_{l}(\omega) = 1 + \frac{\mathcal{N}Q^{2}}{\varepsilon_{0}M\left[(\omega_{TO}^{2} - \omega^{2}) - i\omega\tau_{l}^{-1}\right]}.$$
(5.7)

Из-за наличия затухания диэлектрическая проницаемость является комплексной величиной (как и в разделе 1.1, на комплексность указывает символ-уголок циркумфлекс).

Если система состоит из совокупности нескольких типов гармонических осцилляторов с разными собственными частотами ω_{jTO} , то диэлектрическая проницаемость будет включать в себя суммирование по всем типам осцилляторов *j*:

$$\hat{\varepsilon}_{l}(\omega) = 1 + \sum_{j} \frac{\mathcal{N}_{j} Q_{j}^{2}}{\varepsilon_{0} M_{j} \left[(\omega_{jTO}^{2} - \omega^{2}) - i\omega \tau_{l}^{-1} \right]}.$$
(5.8)

^{5.3)} Заметим, что переменный вектор поляризации также возбуждает электромагнитные волны, в результате чего внутри кристалла распространяется смешанное состояние электромагнитной волны и волны поляризации, называемое поляритоном. Среду можно представить себе как некий объект, на границах которого происходит превращение одного типа частиц в другой. Внутри него в принципе невозможно отделить электромагнитную волну от волны поляризации. Они взаимодействуют друг с другом с переходом энергии от одной формы волны к другой. Решение системы уравнений Максвелла для такой ситуации позволяет определить дисперсию поляритона, рассмотрение которой не входит в рамки данного курса (см, например, [4]).
В качестве двух типов осцилляторов в модели Лоренца можно рассматривать осциллятор «ионного типа» и осциллирующее облако связанных электронов. Мы можем также выделить два слагаемых в векторе поляризации среды: $\vec{P} = \vec{P}_{ион} + \vec{P}_{вал}$ — и в диэлектрической проницаемости: $\hat{\varepsilon} = \hat{\varepsilon}_l + \hat{\varepsilon}_e$. Здесь l — индекс решетки, e — индекс валентных электронов.

При низких частотах $\omega \ll \omega_{TO}$ амплитуда колебаний гармонического осциллятора стремится к ненулевой постоянной величине, а соответствующая диэлектрическая проницаемость стремится к статическому (низкочастотному) значению $\varepsilon(0)$, которое иногда обозначается как ε_s .

При высоких частотах $\omega \gg \omega_{TO}$ амплитуда смещения атомных остовов стремится к нулю (они не успевают следовать за электрическим полем), обуславливая стремление к нулю и соответствующей части диэлектрической проницаемости. Однако облака связанных электронов, обладающие меньшей инерционностью, продолжают давать вклад в диэлектрическую проницаемость, который обозначается как ε_{∞} . Величину ε_{∞} принято называть высокочастотной (оптической) диэлектрической проницаемостью, поскольку это диэлектрическая проницаемость среды при частоте, много большей собственных частот колебаний решетки. В инфракрасном диапазоне величина є постоянна. В видимой или ультрафиолетовой части спектра реализуется аномальная дисперсия этой части диэлектрической проницаемости вследствие поглощения, связанного с электронными переходами. Заметим, что когда говорят о показателе преломления материала, имеют в виду величину $n = \sqrt{\varepsilon_{\infty}}$. В справочниках обычно приводят величину диэлектрической статической проницаемости ε(0), иногда обозначаемую как є, (stationary), и величины показателя преломления для различных спектральных диапазонов.

Итак, если $\omega \gg \omega_{TO}$, то, с одной стороны, в выражении (5.7) второе слагаемое стремится к нулю, а с другой, суммарная диэлектрическая проницаемость $\hat{\varepsilon} = \hat{\varepsilon}_l + \hat{\varepsilon}_e$ стремится к введенной выше константе ε_{∞} , которая определяется смещением связанных электронов.

Рассмотрим диэлектрическую проницаемость $\hat{\varepsilon}$ при условии, что $\omega \ll E_g/\hbar$ (E_g — ширина запрещенной зоны полупроводника), которое означает, что световая волна не приводит к ионизации атомов (генерации свободных носителей заряда). Если мы воспользуемся введенной величиной ε_{∞} , диэлектрическая проницаемость будет иметь вид

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\mathcal{N}Q^2}{\varepsilon_0 M \left[(\omega_{TO}^2 - \omega^2) - i\omega\tau_l^{-1} \right]}.$$
(5.9)

Отметим, что до сих пор мы считали, что на каждый заряд действует макроскопическое среднее поле в среде. В реальной ситуации на каждый носитель заряда действует локальное поле $\vec{E}_{\text{пок}}$, учитывающее влияние суммарного поля всех зарядов за исключением данного. Отличие локального поля от среднего особенно существенно в диэлектриках, обладающих большой долей ионности связи. Величину локального поля можно учесть либо с помощью поправки Лорентца (Lorentz), дающей хороший результат для кристаллов кубической симметрии, либо более общим методом Эвальда (Ewald), либо введением поправки в собственную частоту колебаний гармонического осциллятора [6]. Однако в области инфракрасных частот выражения, получаемые из (5.9), дают верную величину диэлектрической проницаемости без введения поправки Лорентца [6, 10]. Отметим, что и соотношение Лиддана — Закса — Теллера (5.16) (Lyddane — Sachs — Teller), которое будет получено далее, также выполняется независимо от способа введения или вообще без введения данной поправки [5, 6].

Рассмотрим еще одну частоту, характерную для рассматриваемой системы. Отметим, что, согласно (5.9), статическое значение диэлектрической проницаемости имеет вид

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_{\infty} + \frac{Const}{\omega_{TO}^2} . \qquad (5.10)$$

Используя обозначение $\varepsilon(0)$, перепишем выражение (5.9) для диэлектрической проницаемости в виде

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\omega_{TO}^2(\varepsilon(0) - \varepsilon_{\infty})}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2) - i\omega\tau_l^{-1}} = \varepsilon_{\infty} \left[1 + \frac{\omega_{TO}^2 \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_{\infty}} - \omega_{TO}^2}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2) - i\omega\tau_l^{-1}} \right]. \quad (5.11)$$

Введем обозначение ω_{LO} , такое что

$$\omega_{LO}^2 = \omega_{TO}^2 \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_{\infty}}.$$
(5.12)

Тогда (5.11) можно записать как

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left[1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2) - i\omega\tau_l^{-1}} \right].$$
(5.13)

Из выражения (5.13) можно выделить действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_{\infty} \left[1 + \frac{(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)(\omega_{TO}^2 - \omega^2)}{\left[(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \tau_l^{-2} \right]} \right], \tag{5.14}$$

$$\varepsilon_{i} = \varepsilon_{\infty} \frac{\omega \tau_{l}^{-1} (\omega_{LO}^{2} - \omega_{TO}^{2})}{\left[(\omega_{TO}^{2} - \omega^{2})^{2} + \omega^{2} \tau_{l}^{-2} \right]}.$$
(5.15)

На частоте ω_{LO} , формально введенной выражением (5.12), при отсутствии затухания действительная часть диэлектрической проницаемости обращается в ноль. Частоту ω_{LO} можно соотнести с частотой продольного оптического фонона при малых волновых числах [4, 5], поскольку при равенстве нулю диэлектрической проницаемости и одновременном отличии от нуля амплитуды электрического поля возможно существование продольных волн (см. далее в разделе 6.6 анализ решения системы уравнений Максвелла для данного случая).

Выражение (5.12) можно представить в другом виде:

$$\frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{LO}^2} = \frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon(0)},$$
(5.16)

которое известно как соотношение Лиддана — Закса — Теллера, связывающее частоты поперечного и продольного оптических фононов.

Величина низкочастотной (статической) диэлектрической проницаемости $\varepsilon(0)$ находится по соотношению (5.16) или определяется экспериментально в дальнем ИК-диапазоне, если в этом диапазоне удается избежать влияния примесей и свободных носителей заряда на величину диэлектрической проницаемости. Нахождение частот ω_{TO} и ω_{LO} из ИК-спектров описано ниже.

Вследствие инерционности среды $\varepsilon(0)$ включает в себя ионную и электронную составляющие, а ε_{∞} — только электронную. В чисто ковалентных полупроводниковых кристаллах IV группы $\varepsilon(0) = \varepsilon_{\infty}$ (о равенстве частот продольных и оптических фононов в центре зоны Бриллюэна в этих кристаллах говорилось в разделе 5.3). При частично или полностью ионном характере связи с ростом эффективного ионного

заряда увеличивается отношение низкочастотной (статической) диэлектрической проницаемости к высокочастотной (оптической).

Проанализируем частотные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$, коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$ и энергетического коэффициента отражения изотропной полубесконечной среды в вакууме при нормальном падении света $\mathcal{R}(\omega)$ (дальше для краткости опять будем называть его коэффициентом отражения) в модели Лоренца.

1. Случай отсутствия затухания: $\tau_l = 0$, диэлектрическая проницаемость является действительной величиной (рис. 5.4).



Рис. 5.4. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента отражения, рассчитанные по одноосцилляторной модели без учета затухания при $\varepsilon(0) = 15$ и $\varepsilon_{\infty} = 12$ (частоты ω_l и ω_t соответствуют ω_{LO} и ω_{TO} , $\varepsilon_s \equiv \varepsilon(0)$) [8]

Как видно из выражений (5.11) и (5.14), в идеальном случае отсутствия затухания диэлектрическая проницаемость увеличивается с ростом частоты от $\varepsilon(0)$ при $\omega \to 0$ до $\varepsilon(\omega) \to \infty$ при $\omega \to \omega_{TO}^{5.4)}$. Затем при переходе через ω_{TO} значение $\varepsilon(\omega)$ претерпевает разрыв и

^{5.4)} Такое поведение є иногда называют резонансом диэлектрической проницаемости.

скачком меняется с + ∞ на - ∞ , в диапазоне $\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$ является отрицательным, при $\omega = \omega_{LO}$ становится равным нулю: $\varepsilon(\omega_{LO}) = 0$, а далее возрастает, будучи положительным.

Коэффициент отражения (см. выражение (1.35)) при этом увеличивается от низкочастотного значения $\mathcal{R}(0)$ в области низких частот $\omega \ll \omega_{TO}$:

$$\mathcal{R}(0) = \frac{\left(\sqrt{\varepsilon(0)} - 1\right)^2}{\left(\sqrt{\varepsilon(0)} + 1\right)^2} \quad - \tag{5.17}$$

до $\mathcal{R} = 1$ в диапазоне частот $\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$. В этом частотном диапазоне величина $\varepsilon(\omega)$ отрицательна, поэтому показатель преломления (определяемый как корень из диэлектрической проницаемости) становится чисто мнимой величиной и происходит отражение всего падающего на среду света. При дальнейшем увеличении частоты коэффициент отражения резко уменьшается до минимального значения $\mathcal{R}(\omega_{\min}) = 0$ при частоте ω_{\min} . Эта частота выводится из равенства единице диэлектрической проницаемости, а ее квадрат равен

$$\omega_{\min}^2 = \omega_{TO}^2 \frac{\varepsilon(0) - 1}{\varepsilon_{\infty} - 1} . \qquad (5.18)$$

Далее коэффициент отражения плавно возрастает до величины

$$\mathcal{R}_{\infty} \approx \frac{\left(\sqrt{\varepsilon_{\infty}} - 1\right)^2}{\left(\sqrt{\varepsilon_{\infty}} + 1\right)^2}$$
(5.19)

в области высоких частот $\omega_{LO} \ll \omega \ll E_g/\hbar$.

2. Случай малого затухания (рис. 5.5, 5.6).

В присутствии затухания необходимо рассматривать как действительную, так и мнимую части диэлектрической проницаемости. Очевидно, что в результате затухания действительная часть диэлектрической проницаемости не будет стремиться к $\pm\infty$, её зависимость от частоты будет носить плавный характер. Мнимая часть диэлектрической проницаемости будет иметь максимум на частоте ω_{TO} .

Рис. 5.5 (ниже). Частотные зависимости вещественной $\varepsilon_1 \equiv \varepsilon_r$ и мнимой $\varepsilon_2 \equiv \varepsilon_i$ частей диэлектрической проницаемости (*a*) и коэффициента отражения (*б*), вычисленные по одноосцилляторной модели (частоты ω_l и ω_t соответствуют ω_{LO} и ω_{TO} , $\gamma \equiv \tau_l^{-1}$) [59]



Рис. 5.6 (слева внизу). Частотные зависимости показателя преломления, коэффициента экстинкции и коэффициента отражения, вычисленные по модели гармонического осциллятора при $\sqrt{\varepsilon_{\infty}} = 4$, $\varepsilon(0) = 20$ и $\omega_{TO}\tau_l = 30$, для полосы остаточных лучей в антимониде индия (частота ω_0 соответствует ω_{TO} , $g \equiv \tau_l^{-1}$, $\varepsilon \equiv \varepsilon(0)$, $n_0 \equiv \sqrt{\varepsilon_{\infty}}$) [34]

Характерной особенностью коэффициента отражения в модели Лоренца является то, что он близок к единице (или 100 %) в диапазоне частот $\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$, причем его максимальное значение находится на частоте, стремящейся к ω_{TO} с уменьшением затухания, а минимальное на частоте, несколько превышающей ω_{LO} . В области низких ($\omega \ll \omega_{TO}$) и высоких ($\omega_{LO} \ll \omega \ll E_g/\hbar$) частот коэффициент отражения $\mathcal{R}(\omega)$ при малом затухании будет вести себя так же, как и при его отсутствии.

Близость коэффициента отражения к единице в интервале $\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$ позволяет выделить в спектре эту область частот путем многократного отражения от поверхностей пластин. Из-за этого данный интервал в спектре получил название полосы остаточных лучей (нем. — *Reststrahlen*). Полоса остаточных лучей есть проявление однофононного резонанса (соответствующее поглощение является однофононным).

Спектры коэффициента поглощения α при слабом затухании имеют острый резонанс при $\omega \approx \omega_{TO}$, ширина линии определяется величиной τ_l , поглощение в максимуме пропорционально $\omega_{TO}\tau_l$, а при $\omega = \omega_{LO}$ величина α уменьшается практически до нуля. Аналогично ведет себя и зависимость коэффициента экстинкции к от частоты (рис. 5.6).

В интервале частот $\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$ электромагнитная волна в среде затухает на длинах порядка $\alpha^{-1} = \frac{\lambda_0}{4\pi\kappa}$. Это означает, что излучение может частично проходить сквозь достаточно тонкую плёнку и с помощью таких пленок можно получить частотную зависимость коэффициента поглощения. На рис. 5.7 представлены экспериментальные спектры отражения и пропускания пленки сульфида свинца в области однофононного резонанса. Полоса поглощения соответствует частоте $\omega \approx \omega_{TO}$.

Модель Лоренца в рассмотренном выше виде применима не для всех материалов. Например, особенности затухания оптических фононов в карбиде кремния, которые не рассматриваются в рамках данного пособия, делают необходимым учет затухания не только поперечного, но и продольного оптического фонона при рассмотрении уравнения движения (5.1). Диэлектрическая проницаемость в этом случае зависит от двух феноменологических параметров затухания: τ_{LO} и τ_{TO} — и иногда называется модифицированной [60].



Рис. 5.7. Расчетные и экспериментальные спектры отражения (R) и пропускания ($t \equiv T$) сульфида свинца по данным различных работ [8]

В заключение раздела напомним, что мы анализировали спектральные особенности энергетического коэффициента отражения изотропной полубесконечной диэлектрической среды в вакууме при нормальном падении излучения $\mathcal{R}(\omega)$. И изображенные на рис. 5.5—5.7 полосы остаточных лучей относятся именно к этому частному случаю. Детальное рассмотрение отражения света от различных сред с большим количеством иллюстративного материала и методических рекомендаций приведено, например, в книге [61].

В общем случае анизотропных сред, в которых диэлектрическая проницаемость имеет тензорный характер, даже при нормальном падении излучения на поверхность массивных образцов полоса остаточных лучей видоизменяется. При произвольной ориентации оптической оси относительно поверхности кристалла в ней проявляется максимум на частоте продольных оптических фононов [61]. Примечание.

При анализе спектральных характеристик среды мы использовали циклическую частоту ω в дифференциальном уравнении колебаний (5.1) и в уравнении плоской волны (5.2). Далее исследовались частотные характеристики диэлектрической проницаемости, показателя преломления и энергетического коэффициента отражения, изображенные на рис. 5.4—5.6. Однако в инфракрасной спектроскопии принято рассматривать спектры как зависимости от длины волн (регистрируются непосредственно на спектрофотометрах сканирующего дифракционного типа) или спектрального волнового числа.

В связи с этим удобно запомнить некоторые соотношения:

 $1 \text{ см}^{-1} \Leftrightarrow 3 \cdot 10^{10} \, \Gamma \text{ц} \Leftrightarrow 1 \cdot 10^4 \text{ мкм} \Leftrightarrow 0,12398 \text{ мэВ},$ $1 \text{ эВ} \Leftrightarrow 8065,5 \text{ см}^{-1} \Leftrightarrow 1,2398 \text{ мкм} \Leftrightarrow 2,418 \cdot 10^{14} \, \Gamma \text{ц} \Leftrightarrow 11600 \text{ K}.$

5.4. Особенности решеточного поглощения в моноатомных и бинарных полупроводниках

Проанализируем полупроводники различного типа с точки зрения характера решеточного поглощения инфракрасного излучения. В общем случае вектор поляризации среды можно считать функцией $\vec{P}(\vec{\xi})$ относительного смещения атомов из положения равновесия $\vec{\xi}$ в поперечной оптической моде колебаний (которой соответствует *TO*фонон). Эту функцию можно разложить в ряд по параметру $\vec{\xi}$ вблизи равновесного значения:

$$\vec{P}(\vec{\xi}) = \vec{P}(0) + \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial \vec{\xi}}\right)_{\vec{\xi}=0} \vec{\xi} + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n \vec{P}}{\partial \vec{\xi}^n}\right)_{\vec{\xi}=0} \vec{\xi}^n.$$
(5.20)

Первое слагаемое в (5.20) отлично от нуля только в сегнетоэлектриках, для которых характерна спонтанная поляризация.

Второе слагаемое в (5.20) дает линейную зависимость вектора поляризации от смещения, которая аналогична рассмотренной в (5.5). Как отмечено в разделе 5.2, в средах, в которых это слагаемое не равно нулю, возможен рассмотренный выше однофононный резонанс, соответствующее ему однофононное поглощение и полоса остаточных лучей в спектре отражения.

В каких типах кристаллов может реализоваться эта возможность? Если элементарная ячейка содержит разные атомы, второе слагаемое не равно нулю, а правила отбора допускают образование

одного или нескольких однофононных резонансов. Например, все бинарные соединения, имеющие кубическую решетку, обладают одной полосой остаточных лучей, а гексагональную — двумя [8]. Обзор однофононных резонансов в бинарных полупроводниках приведен, в частности, в монографии [8].

Рассмотрим моноатомные кристаллы. Для кристаллов, элементарная ячейка которых содержит одинаковые атомы, второе слагаемое может быть отлично от нуля только при наличии в элементарной ячейке не менее трех атомов. В этом случае колебание решетки (иначе говоря — возникающий фонон) может привести к перераспределению заряда в ячейке, то есть к возникновению индуцированного (динамического) эффективного заряда на атомах, и отличной от нуля производной вектора поляризации по смещению. В таких кристаллах также может реализоваться разрешенное симметрией однофононное поглощение.

Два одинаковых атома в элементарной ячейке (и решетку типа алмаза) имеют кристаллы Si и Ge. Связь между атомами в них чисто ковалентная, элементарная ячейка симметрична по отношению к операции инверсии, поэтому второе слагаемое равно нулю и процессы поглощения света одним фононом запрещены.

Однако для кристаллов с решёткой типа алмаза возможно взаимодействие фотона одновременно с двумя и более фононами, которое определяется следующими слагаемыми в выражении (5.20). В этом случае один из участвующих во взаимодействии фононов должен нарушать центральную симметрию (инверсию) и индуцировать эффективные заряды на атомах в элементарной ячейке, а второй одновременно приводить эти заряды в движение согласно своему виду.

Таким образом, в полупроводниковых кристаллах Si и Ge многофононные процессы определяют характер взаимодействия излучения с решеткой. В полупроводниках $A^{III}B^V$ слабое многофононное поглощение наблюдается в области однофононного резонанса, накладываясь на него.

Детальный анализ многофононного поглощения в германии и полупроводниках А^ШВ^V проведен в монографиях [4, 8].

Рассмотрим типичные спектры, относящиеся к многофононному поглощению, на примере монокристаллического кремния. На типичном спектре пропускания слаболегированного кремния (рис. 5.8) видны многочисленные слабые полосы. На спектрах коэффициента по-

глощения (рис. 5.9), полученных из спектров пропускания, измеренных при разных температурах, виден ряд отчетливых пиков, а также отличное от нулевого поглощение в промежутках между ними.



Рис. 5.8. Спектр пропускания пластины монокристаллического кремния толщиной 400 мкм, выращенной методом Чохральского зонной плавки; предел разрешения в спектре — 4 см⁻¹



Рис. 5.9. Спектры коэффициента поглощения, обусловленного возбуждением колебаний кристаллической решетки кремния [62]

Отнесение полос решеточного поглощения кремния к определенным фононам приведено в таблице 5.1. Знак плюс означает рождение двух фононов одновременно, знак минус рождение первого и исчезновение второго. Число перед обозначением фонона — количество одновременно участвующих в поглощении одинаковых фононов. Обозначение *LTO* введено для вырожденного оптического фонона. Типы фононов приведены без указания соответствующих точек зоны Бриллюэна, поэтому в правых столбиках таблиц встречаются одинаковые отнесения у разных линий.

Таблица 5.1.

Отнесение полос многофононного поглощения в кремнии [4, 7, 63]

Положение наблюдаемой полосы поглощения, см ⁻¹ (с точностью до единиц см ⁻¹)	Отнесение к участвующим фононам
372	TO – TA
566 или 567	<i>LO</i> + <i>TA</i> или <i>TO</i> + <i>TA</i>
610	TO + TA
689	TO + TA
740	LO + LA
790	TA + TO
819	TO + LA
839	TO + LO
887	TO + LO
896	TO + LO
964	2TO
1107	2TO + TA
1302 или 1300	<i>TO</i> + 2 <i>LO</i> или 2 <i>TO</i> + <i>LO</i> или 2 <i>TO</i> + <i>LA</i>
1378	2TO + LO
1385	2TO + LTO
1444 или 1448	2 <i>LTO</i> + <i>TO</i> или 3 <i>TO</i>

Для исследования спектров многофононного поглощения света необходимо использовать образцы с минимальным содержанием примесей по следующим причинам. Во-первых, примеси в кристалле локально изменяют симметрию и тем самым нарушают правила отбора и изменяют фононный спектр. Во-вторых, на спектр решеточного поглощения в среднем и дальнем ИК-диапазонах могут налагаться полосы поглощения на колебаниях атомов примесей. В третьих, в результате фотоионизации мелкие примеси могут формировать спектры, налагающиеся на спектр решеточного поглощения в дальней ИК-области^{5.5)}. Толщина образца для наблюдения многофононного поглощения света не должна быть слишком малой, поскольку даже при двухфононном поглощении величина коэффициента поглощения α не превышает десятков обратных сантиметров (например, в максимуме самой интенсивной двухфононной полосы кремния на 610 см⁻¹ $\alpha \approx 8$ см⁻¹ [32]).

5.5. Особенности решеточного поглощения в системах пониженной размерности

В разделах 5.1—5.4 рассматривались трехмерные протяженные объекты (которые в современной литературе иногда называют массивными или объемными по кальке с английского *bulk* 'объемный'), существующие в них колебательные моды кристаллической решетки (объемные фононы) и относящиеся к ним полосы в инфракрасных спектрах. При понижении размеров объекта в инфракрасных спектрах проявляются особенности колебаний решетки, вызванные увеличением роли поверхности, пространственным ограничением фононов и так называемым диэлектрическим ограничением (или диэлектрическим конфайнментом), то есть влиянием диэлектрического окружения на диэлектрическую проницаемость низкоразмерных структур^{5.6).}

Проанализируем вначале особенности однофононного поглощения в системах пониженной размерности. Начнем со структур с трехмерным (3*D*) ограничением.

Еще в 1949 г. [64] Фрёлих показал, что при помещении в электромагнитное поле малых шаров из ионных кристаллов, радиус которых много меньше длины волны света в данном веществе (но велик по сравнению с постоянной решетки), в них индуцируется практически однородная поляризация, исчезает различие между продольными и поперечными волнами и возникает одна (единственная) инфракрас-

^{5.5)} Спектры фотоионизации не рассматриваются в данном пособии. Для самостоятельного изучения см. [4] и др.

^{5.6)} Влияние свободных носителей заряда на спектры решеточного поглощения в низкоразмерных объектах будет обсуждено в разделе 6.5.

но-активная мода колебаний, см. книгу [65]. В связи с тем, что Фрёлих первым дал простое объяснение ИК-активной моде колебаний в малых сферических частицах, такую моду обычно называют фрёлиховской, а соответствующую частоту, на которой происходит поглощение, фрёлиховской частотой. Отметим, что для инфракрасного диапазона спектра малыми являются частицы с характерными размерами в десятки и сотни нанометров.

В последующих работах, например [66], было рассмотрено поведение ионной кристаллической решетки в частицах конечных размеров и показано, что в них действительно могут возникать оптические фононы трех типов: поперечные, продольные и не относящиеся ни к тем, ни к другим. Частота последних зависит от размеров и формы частиц. Строгое решение уравнений движения с учетом граничных условий (и симметрии частицы) позволяет определить набор частот таких мод для различных частиц высокой симметрии (сферических, эллипсоидальных, дискообразных, игольчатых и т.д.) [56, 66-68]. Для эллипсоидальных и сферических малых частиц существуют достаточно простые формулы, которые позволяют аналитически рассчитать их диэлектрическую проницаемость и соответствующие спектры поглощения. В пределе (изменяя отношение величин полуосей) от выражений для эллипсоидов можно перейти к выражениям для бесконечных цилиндров и тонких бесконечных слоев. При этом моды низшего порядка (аналогичные моде Фрёлиха) соответствуют колебаниям, амплитуда которых одинакова во всем объеме частицы, то есть они не локализованы на поверхности, хотя в литературе часто упоминаются как «поверхностные моды». В модах более высоких порядков амплитуда колебаний затухает с увеличением расстояния от поверхности — в этом смысле они действительно носят поверхностный характер.

Фрёлиховская мода для сферической частицы в непоглощающей диэлектрической среде (матрице) определяется соотношением [56, 68, 69]

$$\varepsilon(\omega_F) = -2\varepsilon_m, \tag{5.21}$$

в котором ε_m (обозначаемая также как ε_h) — это диэлектрическая проницаемость окружающей среды, а ω_F — фрёлиховская частота, соответствующая максимуму поглощения:

$$\omega_F^2 = \omega_T^2 \frac{\varepsilon(0) + 2\varepsilon_m}{\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m} .$$
 (5.22)

Рис. 5.10 схематично иллюстрирует поглощение на рассмотренных модах в малых частицах различной формы, сформированных из твердых тел, оптический отклик которых в инфракрасной области описывается моделью Лоренца [56]. Частицы находятся в свободном воздушном пространстве. Видно, что полосы поглощения группируются в области частот, в которой действительная часть диэлектрической проницаемости твердого тела ε_r отрицательна. Шары сильно поглощают в узкой полосе частот вблизи частоты, на которой $\varepsilon_r = -2$. На верхней части рисунка изображены спектральные зависимости действительной ε_r и мнимой ε_i части диэлектрической проницаемости твердого тела горицательные зависимости действительной в роках в расти рисунка изображены спектральные зависимости действительной горицаемости в модели Лоренца.



Рис. 5.10. Частоты «поверхностных» мод для диэлектрических частиц разной формы [56]

Рассмотрим теперь структуры с одномерным (1*D*) ограничением, то есть пленки, толщина *d* которых много меньше длины световой волны: $d \ll \lambda = \lambda_0/n$. Будем называть такие пленки ультратонкими в отличие от тонких пленок, в ИК-спектрах которых может наблюдаться интерференционная картина (см. раздел 3).

Взаимодействие световой волны s- и p-поляризации с ультратонкими пленками кардинально различается. Качественно это различие можно объяснить следующим образом. Падающее *s*-поляризованное излучение (рис. 5.11, б) возбуждает электрические дипольные моменты, параллельные поверхности пленки. При $d \ll \lambda$ они формируют во всем объеме пленки колебания, поперечные относительно направления их распространения, то есть поперечный оптический фонон. Излучение способно резонансно поглощаться на таких фононах. В случае *р*-поляризации падающего излучения (рис. 5.11, в) в нем присутствуют компоненты вектора напряженности электрического поля \vec{E} , параллельные и перпендикулярные поверхности пленки. Взаимодействие параллельной компоненты электрического поля волны с пленкой аналогично случаю *s*-поляризации. Помимо этого, компонента \vec{E} , лежащая в плоскости падения и перпендикулярная к поверхности, возбуждает колебания зарядов перпендикулярно к поверхности. При $d \ll \lambda$ эти колебания возникают на всей толщине пленки и соответствуют возбуждению длинноволнового объемного продольного оптического фонона, на котором реализуется поглощение падающей поперечной электромагнитной волны.





Рис. 5.11. Эффект Берремана в спектрах пропускания [70]

Объяснение резонансного поглощения на частоте ω_{LO} (которое наблюдалось в ультратонких пленках LiF, см. рис. 5.12) было впервые предложено в работе Берремана [71]. На спектре, изображенном

на рис. 5.12, видно, что в *p*-поляризованном излучении помимо поглощения на частоте поперечного оптического фонона (полоса на большей длине волны или меньшем волновом числе) наблюдается также слабая полоса поглощения на меньшей длине волны (большем волновом числе), относящаяся к объемному продольному оптическому фонону в кристалле LiF. Такой фонон, возбуждаемый в ультратонких пленках, иногда называют модой Берремана.



Рис. 5.12. Экспериментальные спектры пропускания пленки LiF толщиной 0,20 мкм, зарегистрированные при *s*- и *p*-поляризации падающего излучения при комнатной температуре. Угол падения лежит в диапазоне от 26 до 34° [71]

Для вычисления энергетических коэффициентов пропускания свободных ультратонких диэлектрических пленок в воздухе применяются формулы Френеля (раздел 1.1). При малой толщине, если $(2\pi d/\lambda_0) \ll 1$, пропускание пленки в случае *s*- и *p*-поляризаций падающего под углом θ_1 излучения определяется следующими выражениями [71, 72]:

$$T_{s} \approx 1 - \frac{\left(2\pi d/\lambda_{0}\right) \cdot \varepsilon_{i}}{\cos \theta_{1}}, \qquad (5.23)$$

$$T_{p} \approx 1 - \left(2\pi d/\lambda_{0}\right) \left[\epsilon_{i} \cos\theta_{1} + \left(\frac{\epsilon_{i}}{\epsilon_{r}^{2} + \epsilon_{i}^{2}}\right) \frac{\sin^{2}\theta_{1}}{\cos\theta_{1}}\right] =$$

$$= 1 - \left(2\pi d/\lambda_{0}\right) \left[\epsilon_{i} \cos\theta_{1} + \operatorname{Im}(-1/\hat{\epsilon}) \frac{\sin^{2}\theta_{1}}{\cos\theta_{1}}\right]$$
(5.24)

Как можно заметить, выражение для T_s имеет минимум при максимальном значении $\varepsilon_i \equiv \text{Im}(\hat{\varepsilon})$, то есть на частоте поперечных оптических фононов.

Выражение для T_p имеет минимум не только в этом случае, но и при максимальном значении второго слагаемого в скобках. А стоящая сомножителем у второго слагаемого функция энергетических потерь (*energy loss function*) Im($-1/\hat{\epsilon}$), которая определятся выражением

$$\operatorname{Im}(-1/\hat{\varepsilon}) \triangleq \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2}, \qquad (5.25)$$

максимальна на частоте продольных оптических фононов.

Пропускание ультратонких диэлектрических пленок на толстых прозрачных диэлектрических подложках имеет такие же особенности [73].

Поперечные и продольные фононы проявляются не только в спектрах ионных и имеющих частично ионный характер связи ковалентных кристаллов, но также и аморфных материалов [73]. В разделе 7.3.2 представлено подробное исследование *LO*- и *TO*-фононов в ультратонких пленках диоксида кремния.

Так называемое диэлектрическое ограничение реализуется в матричных гетеросистемах из поглощающих излучение малых частиц, которые находятся в прозрачной диэлектрической матрице (*host matrix*). В предельных случаях одномерного, двумерного и трехмерного ограничения поглощающий компонент можно схематично представить в виде ультратонких слоев, колоннообразных структур и эллипсоидов вращения соответственно (рис. 5.13).

Величина среднего макроскопического электрического поля, действующего на частицы в диэлектрической матрице, зависит как от направления внешнего поля электромагнитной волны, так и от размера и формы частиц. Подчеркнем, что в данном случае мнимая часть эффективной диэлектрической проницаемости гетероструктуры полностью определяется рассмотренными выше оптическими свойствами малых поглощающих частиц.



Рис. 5.13. Схематичное изображение гетеросистем с различными видами ограничения частиц [67]; ε_h — диэлектрическая проницаемость диэлектрической матрицы

В любом случае пространственное ограничение приводит к появлению полосы (полос) поглощения, сдвинутой по сравнению с полосой поглощения объемного материала в сторону бо́льших волновых чисел. И этот сдвиг тем больше, чем меньше величина диэлектрической проницаемости матрицы ε_h по сравнению с действительной частью диэлектрической проницаемостью материала включения.

Для исследователей, изучающих полупроводниковые и, в частности, кремниевые гетероструктуры, особый интерес представляют работы, посвященные диоксиду кремния, который присутствует в большей или меньшей степени в наноструктурированных материалах на основе кремния. Например, в работе [71] были рассчитаны спектры мнимой части диэлектрической проницаемости є, объемного диоксида кремния SiO₂ и композитов из его малых частиц в прозрачной матрице из бромида калия ($\varepsilon_h = 2,34$; фактор заполнения f = 0,2) в условиях различного диэлектрического ограничения. В расчетах использовалась обобщенная модель Максвелла Гарнетта для эффективной среды (раздел 1.2.4). Структуры моделировались неограниченными слоями, стрежнями и эллипсоидальными частицами для случаев 1D-, 2D- и 3D-ограничения. На рис. 5.14 приведены теоретические спектры, которые согласуются с экспериментальными данными, полученными для стержней SiO₂/Si (кремния, покрытого оксидом), запрессованных в матрицу из бромида калия.



Рис. 5.14. Спектры мнимой части диэлектрической проницаемости объемного диоксида кремния SiO₂ и композитов, образованных из его малых частиц в матрице из бромида калия, в условиях диэлектрического ограничения [67]. Спектры рассчитаны в приближениях упорядоченных (слева) и неупорядоченных (справа) сред. Кружки на правом рисунке соответствуют экспериментальным данным для стержней SiO₂/Si в матрице бромида калия [74]. (В обозначениях источника ε_2^{eff} — мнимая часть эффективной диэлектрической проницаемости рассматриваемой эффективной среды)

Рассмотренные выше особенности решеточного поглощения относились к однофононному резонансу. Пространственное ограничение фононов в нанокристаллах может приводить к аномальному — на порядок — возрастанию коэффициента двухфононного поглощения [75] и, следовательно, возможности наблюдения двухфононного поглощения в спектрах наноструктурированных ультратонких пленок.

В заключение отметим, что проанализированные инфракрасные спектры регистрировались при комнатной температуре. К настоящему

времени с помощью низкотемпературной ИК-спектроскопии (80 К и ниже) исследованы спектры поглощения на оптических фононах, локализованных в сверхтонких (наноразмерных) слоях, вблизи границ раздела (интерфейсные фононах), в сверхрешетках и массивах квантовых точек на основе бинарных полупроводников (см., например, [76— 78]. Рассмотрение этих результатов выходит за рамки пособия.

5.6. Особенности полос остаточных лучей в спектрах отражения систем пониженной размерности

ИК-активные моды низкоразмерных объектов проявляются и в спектрах энергетического коэффициента отражения.

Подчеркнем, что при переходе от протяженных во всех направлениях объектов к низкоразмерным экспериментальные спектры отражения по своему «характеру» превращаются из спектров энергетического коэффициента отражения полубесконечной среды \mathcal{R} в спектры отражения-поглощения R. Речь идет о том, что за счет отражений и преломлений на поверхности излучение может многократно пройти через исследуемый объект. Анализ и моделирование спектров отражения систем пониженной размерности необходимо проводить с учетом этого явления (см. раздел 2.4).

В частности, новые полосы появляются в спектрах отражения ультратонких пленок. Однако вид и интерпретация этих спектров заметно сложнее, чем спектров пропускания. При наклонном падении s-поляризованного излучения на ультратонкие пленки в спектрах отражения (так же, как и в спектрах отражения массивных образцов) наблюдается полоса, имеющая максимум вблизи частоты объемного поперечного оптического фонона. Что касается вида спектра отражения при *р*-поляризации падающего излучения, он не однозначен. Например, расчеты [79] показывают, что в зависимости от угла падения максимумы и минимумы в спектрах отражения ультратонких пленок, зарегистрированных при р-поляризации падающего излучения могут «меняться местами». Так, на рис. 5.15 приведены спектры отражения модельной ультратонкой (d = 10 нм) анизотропной диэлектрической пленки, находящейся на прозрачной толстой диэлектрической подложке с $n_2 = 2,4$. Вертикальные штрихпунктирные линии на рисунках относятся к частотам $TO(x, y \, \text{или} \, z)$ и $LO(x, y \, \text{или} \, z)$ фононов, колебания в которых происходят вдоль соответствующих осей. Видно, что при угле падения $\theta_1 = 60^\circ$ в спектрах отражения *p*-поляризованного излучения (рис. 5.15, *a*, справа) наблюдается максимум вблизи поперечного и минимум вблизи продольного фонона. В то же время при увеличении угла падения до 75° максимум наблюдается вблизи частоты продольного фонона, а минимум – у частоты поперечного (рис. 5.15, *б*, справа).



Рис. 5.15. Расчетные спектры отражения модельной ультратонкой (d = 10 нм) анизотропной диэлектрической пленки, находящейся на прозрачной диэлектрической подложке с $n_2 = 2,4$, для *s*- (слева) и *p*- (справа) поляризаций падающего излучения; углы падения $\theta_1 = 60^\circ$ (*a*) и 75° (*б*) [79]

На рис. 5.16 показано, как изменяется форма спектра коэффициента отражения такой же модельной пленки на подложке с увеличением ее толщины. Видно, что рост толщины пленки приводит не только к изменению характера отражения в области *LO*-моды (смене максимума на минимум), но и к появлению дополнительного пика. Авторы [79] объясняют эти особенности вкладом интерференции при увеличении толщины пленки.



Рис. 5.16. Расчетные спектры отражения модельной анизотропной диэлектрической пленки, находящейся на прозрачной диэлектрической подложке с $n_2 = 2,4$, для *p*-поляризации падающего излучения; угол падения 40°, толщина пленки d = 0,1 мкм (*a*), 1,0 мкм (*б*) и 2 мкм (*c*) [79]

Таким образом, характер полосы (то есть наличие минимума или максимума в спектре, дополнительных максимумов), возникающей в спектре отражения пленок вблизи частоты продольного оптического фонона, зависит от соотношения между показателями преломления пленки и окружающих сред, угла падения и ее толщины.

На рис. 5.17 приведены зарегистрированные при комнатной температуре (T_{κ}) экспериментальные и расчетные спектры отражения ультратонких (толщиной 1,5 мкм) пленок InAs, выращенных на подложке GaAs [80]. Оба спектра имеют максимум вблизи 220 см⁻¹, ко-

торый соответствует объемному *TO*-фонону арсенида индия. В спектре, зарегистрированном в *p*-поляризованном излучении при угле падения 70° (нижняя кривая), отчетливо наблюдается максимум на волновом числе 240 см⁻¹, относящийся к объемному *LO*-фонону InAs. Как и следовало ожидать, он отсутствует в спектрах, зарегистрированных в *s*-поляризованном излучении.



Рис. 5.17. Экспериментальные (сплошная линия) и расчетные (штриховая линия) спектры отражения пленки InAs (d = 1,5 мкм) для *s*- и *p*-поляризованного излучения, угол падения 70°. Теоретические спектры рассчитывались для $v_{TO} = 220 \text{ см}^{-1}$, $v_{LO} = 240 \text{ см}^{-1}$ [80]

В спектрах отражения нанокомпозитов могут появляться особенности, определяемые свойствами гетеросистемы. Покажем это на примере пористых пленок, сформированных из монокристаллическо-

132

го α-политипа карбида кремния 6H SiC (другое обозначение — α-SiC). Этот материал имеет гексагональную решетку и кристаллическую структуру типа вюртцита. Фактически, в данном случае мы имеем дело с гетероструктурой α-SiC — воздух.

На рис. 5.18 приведены расчетные спектры действительной части диэлектрической проницаемости ε_r (верхние спектры) и коэффициента отражения (нижние спектры) массивного образца (*a*) и пленки пористого 6H SiC (δ). Спектры пористого материала получены с помощью модели Максвелла Гарнетта для эффективной среды без учета анизотропии структур [81].





Рис. 5.18. Расчетные спектры действительной части диэлектрической проницаемости и коэффициента отражения массивного образца (*a*) и пленки пористого α -карбида кремния 6H SiC *p*типа пористостью 74,2 % (*б*) [81] (частоты ω_L и ω_T равны ω_{LO} и ω_{TO} соответственно)

На рис. 5.18, *а* изображен случай обычного объемного однофононного резонанса и соответствующая полоса остаточных лучей в спектре коэффициента отражения, расположенная между частотами поперечного $\omega_{TO} = 793,9$ см⁻¹ и продольного $\omega_{LO} = 970,1$ см⁻¹ объемных оптических фононов. На рис. 5.18, *б* изображены спектры пористого 6H SiC *p*-типа пористостью 74,2 %. В пористом материале наблюдается аналогичный однофононный резонанс на частоте поперечного объемного оптического фонона $\omega_{TO} = 793.9$ см⁻¹. Далее на некоторой частоте $\omega'_{LO} < \omega_{LO}$ действительная часть диэлектрической проницаемости материала обращается в ноль. Согласно [81], это происходит за счет поляризационных эффектов в наностуктурированной среде. В рамках модели в условиях пористости, превышающей 50 %, наноструктурированный материал в первом приближении рассматривается как сферические воздушные включения в матрице α-карбида кремния. На рассматриваемой частоте ω'_{LO} приложенное электрическое поле поляризует материал матрицы в окрестности воздушного включения, в результате чего возникает волна поляризации, которая приводит к возникновению нового продольного оптического фонона. Величина коэффициента отражения на этой частоте падает так же, как она падает на частоте объемного продольного оптического фонона. При повышении частоты вследствие наличия полостей в наноструктурированном материале возникает еще один, более слабый, однофононный резонанс на частоте ω'_{TO} , приводящий к возрастанию коэффициента отражения до тех пор, пока частота не сравняется с частотой продольного объемного оптического фонона ω_{LO} (на рис. 5.18, б видно, что частоты ω'_{TO} и ω_{LO} близки). Резкое уменьшение коэффициента отражения на частоте ω_{LO} происходит так же, как и в объемном материале. Согласно расчетам [81], с ростом пористости материала частота ω'_{LO} несколько уменьшается, а ω'_{TO} возрастает.

На рис. 5.19 приведены экспериментальные спектры отражения массивного образца α -карбида кремния 6H SiC и пленок сформированного из него пористого материала *p*-типа пористостью 50 % (толщиной 45,5 мкм) и 74 % (толщиной 2,02 мкм) [27], на которых прослеживается изложенное выше изменение отражения в области 900—1000 см⁻¹ с переходом от объемного материала к наноструктурированному и с увеличением пористости последнего. Провал вблизи 950 см⁻¹ в спектре коэффициента отражения материала пористостью 50 % с повышением пористости до 74,2 % становится глубже, а максимум отражения вблизи рассмотренной частоты ω'_{TO} с ростом пористости смещается к большим волновым числам.

Таким образом, использованные модельные представления дают возможность описать основные особенности оптического отклика реальной структуры.



Рис. 5.19. Экспериментальные спектры отражения массивного образца α-карбида кремния 6H SiC (1, сплошная линия) и сформированных из него пористых пленок *p*-типа пористостью 50 % толщиной 45,5 мкм (2, штрихпунктирная линия) и пористостью 74 % толщиной 2,02 мкм (3, пунктирная линия); по работе [27]

6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ СО СВОБОДНЫМИ НОСИТЕЛЯМИ ЗАРЯДА

6.1. Диэлектрическая проницаемость в модели Друде — Лоренца

Взаимодействие электромагнитной волны со свободными носителями заряда (СНЗ) в полупроводнике, то есть с электронами зоны проводимости и дырками валентной зоны, может быть описано моделью Друде, исходно предложенной для классического описания электрических свойств металлов^{6.1)}. Согласно этой модели, движение свободного носителя можно рассматривать как движение заряженной частицы с эффективной массой^{6.2)} m^* [4, 8, 9] под действием электрического поля электромагнитной волны. При этом на носитель заряда действует некая тормозящая сила, пропорциональная скорости частицы.

С целью получения выражения для диэлектрической проницаемости в модели Друде запишем уравнение движения носителя в классическом приближении. Учтем, что CH3 участвуют в тепловом движении и постоянно изменяют свое положение (в рамках квантового подхода можно сказать, что их волновая функция делокализована в кристалле). Следовательно, можно считать, что на все CH3 действует одинаковое электрическое поле с напряженностью, равной напряженности макроскопического среднего поля \vec{E} . Тогда уравнение движения для каждого носителя заряда будет иметь вид

$$m^* \ddot{\vec{\zeta}} + \frac{m^*}{\tau_c} \dot{\vec{\zeta}} = q\vec{E}, \qquad (6.1)$$

где $\vec{\zeta}$ — смещение из положения равновесия, q — алгебраическая величина заряда, $\tau_c = 1/\gamma_c$ — время релаксации квазиимпульса и γ_c — коэффициент затухания квазиимпульса свободного носителя заряда соответственно. При анализе поведения дырок и электронов по отдельности будем обозначать время релаксации как τ_p и τ_n соответственно. С позиций классической физики в модели Друде время релаксации квазиимпульса СНЗ является феноменологическим параметром, который обусловлен столкновениями носителей заряда друг с другом, с фононами, а также с примесями и дефектами решетки и

^{6.1)} Подробное изложение подхода Друде к описанию оптических свойств металлов см., например, в [82].

^{6.2)} Подробнее об определении и способах измерения эффективной массы в полупроводниках см., например, [83], для случая высокой концентрации CH3 — [84].

определяет подвижность носителей. (Ранее в разделе 5.3 был введен другой феноменологический параметр τ_l , который описывает затухание колебаний решетки.)

Получим выражение для комплексной диэлектрической проницаемости в модели Друде. Напряженность электрического поля плоской волны, действующего на носитель заряда, запишем в виде

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_0 \exp(i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)).$$
 (6.2)

Решение уравнения (6.1) будем искать в виде

$$\vec{\zeta}(\vec{r},t) = \vec{\zeta}_0 \exp(i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)).$$
(6.3)

В результате решения получим выражение для амплитуды смещения колеблющегося носителя заряда:

$$\vec{\zeta}_0 = \frac{q\vec{E}_0}{m^*(-\omega^2 - i\omega\tau_c^{-1})} = \frac{-q\vec{E}_0}{m^*\omega(\omega + i\tau_c^{-1})}.$$
(6.4)

Согласно модели, под воздействием электрического поля электромагнитной волны будет происходить одинаковое смещение всех СНЗ. Вектор поляризации среды $\vec{P}_{\rm своб}$, возникающий благодаря смещению СНЗ относительно неподвижных ионов решетки, будет переменной величиной, а его амплитуда будет равна

$$\vec{P}_{0\,\text{своб}} = Nq\vec{\zeta}_0 , \qquad (6.5)$$

где *N* — концентрация CH3.

Воспользовавшись определениями диэлектрической проницаемости (материальное уравнение (1.2)) и вектора электрической индукции (5.6), получим выражение для комплексной диэлектрической проницаемости среды, обусловленной смещением свободных носителей заряда:

$$\hat{\varepsilon} = 1 - \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m^* (\omega^2 + i\omega\tau_c^{-1})} .$$
(6.6)

Полная поляризация среды определяется вкладом как свободных, так и связанных (валентных) электронов, а также ионных остовов решетки:

$$\vec{P} = \vec{P}_{\rm cBOG} + \vec{P}_{\rm BAJ} + \vec{P}_{\rm MOH}.$$
(6.7)

Однако если частота электромагнитной волны удовлетворяет соотношению $\omega \gg \omega_{TO}, \omega_{LO}$, то упругой поляризацией решетки можно пренебречь. Кроме этого, будем, как и в разделе 5.3, рассматривать

приближение $\hbar \omega \ll E_g$, при котором световая волна не приводит к ионизации атомов, а вклад валентных электронов может быть учтен посредством введенной в разделе 5.3 высокочастотной диэлектрической проницаемости ε_{∞} .

В этом приближении мы можем записать выражение для диэлектрической проницаемости среды с учетом поляризации свободных и связанных электронов, то есть с позиций моделей Друде и Лоренца одновременно:

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} - \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m^* (\omega^2 + i\omega\tau_c^{-1})} = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\infty} m^* (\omega^2 + i\omega\tau_c^{-1})} \right).$$
(6.8)

Выделим действительную ε_r и мнимую ε_i части комплексной диэлектрической проницаемости в выражении (6.8):

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \omega_p^2 \cdot \frac{\tau_c^2}{\omega^2 \tau_c^2 + 1} \right), \tag{6.9}$$

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{\varepsilon_{\infty}\omega_p^2}{\omega} \cdot \frac{\tau_c}{\omega^2 \tau_c^2 + 1}^{6.3)}.$$
(6.10)

В выражениях (6.09) и (6.10) формально ведена величина ω_p , такая что

$$\omega_p^2 = \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m^* \varepsilon_\infty} , \qquad (6.11)$$

которую называют плазменной частотой.

Строго говоря, плазменная частота вводится как частота, при которой действительная часть диэлектрической проницаемости обращается в ноль [18]. Она связана с введенной нами величиной как $\omega_p^{*2} = \omega_p^2 - 1/\tau_c^2$. То есть мы в неявном виде рассматриваем приближение слабого затухания $\omega_p^2 \tau_c^2 \gg 1$. Заметим также, что величину ω_p , характеризующую поведение СНЗ в полупроводниках, иногда называют плазменной частотой, экранированной диэлектрической проницаемостью ε_{∞} . Физический смысл плазменной частоты будет подробно раскрыт в разделе 6.6.

^{6.3)} Строго говоря, время релаксации квазиимпульса свободных носителей заряда, обладающих разной энергией, различно. Это приводит к необходимости усреднения по энергии носителей правых частей выражений (6.9) и (6.10), которое можно провести в рамках квантово-механического рассмотрения — см. далее раздел 6.3.

Отметим следующее: выражение для диэлектрической проницаемости получено в одноэлектронном приближении. Однако плазменная частота также характеризует коллективное явление — плазменные колебания, которые могут возникать в полупроводниках. А именно: плазменная частота соответствует резонансной частоте колебаний электронного или дырочного (или обоих одновременно) газа относительно неподвижных хаотически расположенных ионизованных примесей в кристаллической решетке. Такие коллективные колебания на языке квантовой механики называются плазмонами. Возникающая волна (а значит, и плазмон) носят продольный характер (подробнее см. раздел 6.6). В рамках модели Друде — Лоренца мы не рассматриваем взаимодействие поперечной электромагнитной волны с продольными плазмонами.

6.2. Вклад свободных носителей заряда в спектры отражения полупроводников

Рассмотрим особенности отражения электромагнитной волны от полубесконечной полупроводниковой среды со свободными носителями заряда в рамках модели Друде — Лоренца, то есть проанализируем спектральную зависимость энергетического коэффициента отражения такой полубесконечной среды в вакууме \mathcal{R} (рис. 6.1).



Рис. 6.1. Спектр коэффициента отражения \mathcal{R} легированного полупроводника в приближении $\omega_p^2 \tau_c^2 \gg 1$

На шкале частот мы можем выделить несколько участков, разграниченных коэффициентом затухания $\gamma_c = 1/\tau_c$ и плазменной частотой ω_p . Будем рассматривать частный случай, когда $\omega_p^2 \tau_c^2 \gg 1$. Кроме того, учтем обсужденные выше дополнительные ограничения на диапазон рассматриваемых частот: $\omega_{TO}, \omega_{LO} \ll \omega \ll E_g/\hbar$.

Для удобства анализа рассмотрим поведение величин n, к и \mathcal{R} при переходе от высоких к низким частотам.

1. Область высоких частот: $\omega^2 \tau_c^2 \gg 1$.

Это область, в которой мы можем пренебречь релаксацией квазиимпульса, поскольку за время между актами столкновения свободный носитель заряда успевает совершить много вынужденных колебаний. При этом, как следует из (6.9), действительная часть диэлектрической проницаемости не зависит от времени релаксации:

$$\varepsilon_r(\omega) \approx \varepsilon_{\infty} (1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}),$$
 (6.12)

а мнимая часть, согласно (6.10), дается выражением

$$\varepsilon_i(\omega) \approx \frac{\varepsilon_{\infty} \omega_p^2}{\omega^3 \tau_c}.$$
 (6.13)

Область высоких частот можно разделить на три части, в которых рассматриваемые величины проявляют себя различным образом.

1а. Интервал частот вдали от плазменной частоты (при $\omega \gg \omega_p$). Согласно (6.12) и (6.13), действительная часть диэлектрической проницаемости в модели Друде — Лоренца в этом интервале с ростом частоты стремится к ε_{∞} (это означает, что не возникает поляризация среды, обусловленная свободными носителями заряда). Мнимая часть диэлектрической проницаемости при этом стремится к нулю. Коэффициент экстинкции к с ростом частоты также стремится к нулю, так как

$$\kappa = \sqrt{\frac{1}{2} \left(-\varepsilon_r + \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2} \right)}.$$
(6.14)

Коэффициент отражения \mathcal{R} (см. (1.35)) в этой области растёт с ростом частоты и стремится к константе:

$$\mathcal{R} \xrightarrow{\omega \to \infty} \mathcal{R}_{\infty} \approx \frac{\left(\sqrt{\varepsilon_{\infty}} - 1\right)^2}{\left(\sqrt{\varepsilon_{\infty}} + 1\right)^2}.$$
(6.15)
141

1б. При приближении к плазменной частоте (при $\omega \ge \omega_p$, но все еще в области высоких частот $\omega^2 \tau_c^2 \gg 1$) мы по-прежнему можем воспользоваться приближенными уравнениями (6.12), (6.13).

Из этих соотношений видно, что по мере приближения к плазменной частоте со стороны бо́льших частот действительная часть диэлектрической проницаемости $\varepsilon_r(\omega)$ уменьшается, в то время как мнимая часть по-прежнему остается малой, и коэффициент отражения \mathcal{R} из-за малости к равен

$$\mathcal{R} \approx \frac{\left(n-1\right)^2}{\left(n+1\right)^2} \ . \tag{6.16}$$

Когда показатель преломления $n \to 1$, коэффициент отражения $\mathcal{R} \to 0$ и в спектре отражения наблюдается минимум. Из выражения (6.12) следует, что это происходит при частоте падающего излучения

$$\omega_{\min} = \omega_p / \sqrt{(\varepsilon_{\infty} - 1) / \varepsilon_{\infty}} . \qquad (6.17)$$

При дальнейшем приближении к плазменной частоте

$$\varepsilon_r(\omega) \approx n^2 \xrightarrow[\omega \to \omega_p]{} 0.$$
 (6.18)

Следовательно, показатель преломления $n \xrightarrow[\omega \to \omega_p]{} 0$, а коэффициент отражения $\mathcal{R} \xrightarrow[\omega \to \omega_p]{} 1$.

В чем заключается смысл равенства показателя преломления нулю? Когда *n* обращается в нуль, фазовая скорость волны стремится к бесконечности, то есть длина волны формально становится бесконечной, при этом вся электронная подсистема кристалла осциллирует в фазе. А так как сдвиг фаз между векторами \vec{E} и \vec{H} , который равен arctg (κ/n) (см. о распространении электромагнитных волн в проводящих средах, например в [1]), в этом случае стремится к $\pi/2$, то и средняя по времени величина вектора Пойнтинга стремится к нулю. Значит, в предельном случае n = 0 распространения энергии в полупроводник не происходит.

Во многих полупроводниках частоты ω_p и ω_{\min} близки друг к другу (величина ε_{∞} находится в диапазоне ~ 10—16) и частота ω_{\min} , на которой \mathcal{R} минимален, немного больше ω_p . Следовательно, в интервале частот

$$\omega_p < \omega < \omega_p / \sqrt{(\varepsilon_{\infty} - 1) / \varepsilon_{\infty}}$$
(6.19)

происходит резкое изменение коэффициента отражения. Об этом участке говорят как о плазменном крае отражения.

Отметим, что поскольку в минимуме $n \rightarrow 1$, а величина $\varepsilon_i = 2n\kappa$ близка к нулю (см. п. 1), но не равна ему, то согласно (1.33) величина коэффициента отражения в минимуме спектра

$$\mathcal{R}_{\min} \approx \kappa^2 / 4.$$
 (6.20)

Сама величина мнимой части диэлектрической проницаемости при этом равна

$$\varepsilon_{i\min} \approx 2\kappa$$
. (6.21)

Но, с другой стороны, из (6.13) и (6.17) следует, что

$$\varepsilon_{i\min} \approx \frac{(\varepsilon_{\infty} - 1)}{\omega_{\min} \tau_c}.$$
 (6.22)

Таким образом, в приближениях $\omega^2 \tau_c^2 \gg 1$ и $\omega_p^2 \tau_c^2 \gg 1$ величина коэффициента отражения в минимуме спектра обратно пропорциональна квадрату времени релаксации квазиимпульса:

$$\mathcal{R}_{\min} \sim 1/\tau_c^2. \tag{6.23}$$

1в. При $\omega \le \omega_p$ (и при условии, что $\omega^2 \tau_c^2 \gg 1$) действительная часть диэлектрической проницаемости ε_r становится отрицательной в соответствии с выражением (6.12). Согласно (6.13), величина ε_i по-прежнему близка нулю. Но теперь показатель преломления

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}(\varepsilon_r + \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2})}$$
(6.24)

стремится к нулю быстрее, чем коэффициент экстинкции (ср. с (6.14)).

С учетом сказанного соотношение (6.12), которое можно переписать в виде $n^2 - \kappa^2 \approx \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right)$, переходит в соотношение

$$\kappa^2 \approx \varepsilon_{\infty} \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2} - 1 \right).$$
(6.25)

При этом коэффициент отражения $\mathcal{R} \approx 1$. Это означает, как было сказано выше, что электромагнитная волна не распространяется в рассматриваемую полупроводниковую среду. Волна затухает вблизи поверхности, и тем резче, чем меньше частота. Полупроводник начинает вести себя подобно металлу.

2. Область низких частот: $\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$.

В области низких частот для действительной и мнимой составляющих диэлектрической проницаемости справедливы другие приближения:

$$\varepsilon_r(\omega) \approx \varepsilon_{\infty} (1 - \omega_p^2 \tau_c^2),$$
 (6.26)

$$\varepsilon_i(\omega) \approx \frac{\varepsilon_{\infty} \omega_p^2 \tau_c}{\omega}.$$
(6.27)

Так как $\omega_p^2 \tau_c^2 \gg 1$, то действительная часть диэлектрической проницаемости в этом приближении есть постоянная отрицательная величина: $\varepsilon_r(\omega) \ll -1$, то есть $\kappa \gg n$, а $\varepsilon_i(\omega) \xrightarrow{\omega \to 0} \infty$.

При этом компоненты комплексного показателя преломления величины *n* и к много больше единицы. Согласно (6.14) и (6.24), в этой области по-прежнему

$$\mathcal{R} = \frac{\left(n-1\right)^2 + \kappa^2}{\left(n+1\right)^2 + \kappa^2} \approx \frac{n^2 + \kappa^2}{n^2 + \kappa^2} \approx 1.$$
(6.28)

Проведенные оценки позволяют изобразить частотную зависимость коэффициента отражения легированного полупроводника в диапазоне частот $\omega_{TO}, \omega_{LO} \ll \omega \ll E_g/\hbar$ в приближении $\omega_p^2 \tau_c^2 \gg 1$ (рис. 6.1). Согласно вышесказанному, на малых частотах коэффициент отражения приближенно равен единице. С ростом частоты величина коэффициента отражения резко уменьшается от 1 до $\mathcal{R} \to 0$ в диапазоне частот от $\omega \approx \omega_p$ до $\omega = \omega_{\min}$. При частоте $\omega = \omega_{\min}$ в спектре коэффициента отражения наблюдается минимум, называемый плазменным. Далее коэффициент отражения полубесконечной среды в вакууме возрастает до величины \mathcal{R}_{∞} , которая определяется высокочастотной диэлектрической проницаемостью (выражение (6.15)).
Таким образом, мы показали (см. выражение (6.15) и рис. 6.1), что из величины коэффициента отражения \mathcal{R}_{∞} легированного полупроводника в области высоких частот (но при $\omega \ll E_g/\hbar$) можно получить значение ε_{∞} . Эту величину можно также определить из спектра отражения собственного полупроводника.

В рамках приближения $\omega_p^2 \tau_c^2 \gg 1$ по положению минимума можно оценить отношение N/m^* , а по величине \mathcal{R}_{\min} — время релаксации квазиимпульса τ_c . Это неравенство выполняется, если концентрация и/или время релаксации квазиимпульса свободных носителей заряда достаточно велики, и/или эффективная масса достаточно мала.

Однако сильнолегированные полупроводники обычно характеризуются малым временем релаксации квазиимпульса СНЗ (вследствие сильного рассеяния). В этом случае минимум в спектре $\mathcal{R}(\omega)$ находится на частоте большей, чем частота ω_{\min} , полученная в (6.17) в приближении $\omega^2 \tau_c^2 \gg 1$. Значит, при оценке концентрации свободных носителей заряда по выражению (6.17) из экспериментальных графиков мы будем получать завышенное значение *N*. В этом случае величины N/m^* и τ_c следует определять непосредственно из системы уравнений (6.9) и (6.10).

В заключение раздела проанализируем, насколько хорошо рассмотренные приближения применимы, например, к кристаллическому кремнию. Вначале оценим характерные значения времен релаксации квазиимпульса в с-Si, в котором при комнатной температуре T_{κ} $\mu_n \le 1400 \text{ cm}^2/(B \cdot c)$ дырок электронов и подвижность И $\mu_p \le 450 \text{ см}^2/(\text{B}\cdot\text{c})$ соответственно — см. рис. 6.2 и 6.3^{6.4)}. Например, в сильнолегированном кремнии при концентрации легирующей приме-~ 1·10¹⁹ см⁻³ подвижности равны $\mu_n \approx 120 \text{ cm}^2/(\text{B}\cdot\text{c})$ си И $\mu_p \approx 60 \text{ см}^2/(\text{B·c})$, а эффективная масса электронов и дырок равна $m_n^* = 0,27m_0$ и $m_p^* = 0,37m_0$ соответственно, где m_0 — масса свободного электрона [83].

^{6.4)} Здесь и далее для самостоятельных расчетов приведены справочные данные по электрофизическим и оптическим параметрам кристаллического кремния, имеющимся в электронных базах [85—88] и справочниках [89].



Рис. 6.2. Зависимость подвижности электронов от концентрации доноров в кремнии, T_{κ} [90]



Рис. 6.3. Зависимость подвижности дырок от концентрации акцепторов в кремнии, T_{κ} [90]

Тогда для электронов и дырок времена релаксации равны

$$\tau_n = \frac{\mu_n m_n^*}{q} = \frac{120 \cdot 10^{-4} \frac{M^2}{B \cdot c} \cdot 0,27 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \text{Kr}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{Kr}} = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{c}, \qquad (6.29)$$

$$\tau_p = \frac{\mu_p m_p^*}{q} = \frac{60 \cdot 10^{-4} \frac{M^2}{B \cdot c} \cdot 0.37 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \text{Kr}}{1.6 \cdot 10^{-19} \text{Kr}} = 1.3 \cdot 10^{-14} \text{c}.$$
(6.30)

Приближение высоких частот $\omega^2 \tau_c^2 \gg 1$ соответствует диапазону волновых чисел $v \gg \frac{1}{2\pi c \tau_c} \approx 290$ см⁻¹ и 410 см⁻¹ для кремния *n*- и *p*типа соответственно, то есть выполняется в среднем ИК-диапазоне спектра вдали от его низкочастотной границы [31].

Выясним, находится ли плазменная частота такого сильно легированного материала в области рассматриваемых высоких частот. Для этого оценим величину плазменной частоты и положение плазменного минимума в спектрах отражения с-Si из выражения (6.17).

В связи с тем, что в ИК-диапазоне принято рассматривать зависимость коэффициента отражения от волнового числа, а не от частоты, преобразуем полученные выше формулы (6.11) и (6.17) к другому виду:

$$v_p = \frac{\omega_p}{2\pi c} = \frac{q}{2\pi c} \sqrt{\frac{N}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*}}, \qquad (6.31)$$

$$v_{\min} = \frac{q}{2\pi c} \sqrt{\frac{N}{(\varepsilon_{\infty} - 1)\varepsilon_0 m^*}}.$$
(6.32)

Высокочастотная диэлектрическая проницаемость кремния $\varepsilon_{\infty} = 11,7$. Для материала с известным удельным сопротивлением ρ и подвижностью носителей μ концентрацию СНЗ можно вычислить по формуле $N = 1/q\mu\rho$ либо определить по литературным данным (см. рис. 6.4).



Рис. 6.4. Зависимость удельного сопротивления монокристаллического кремния *n*-типа, легированного фосфором, и *p*-типа, легированного бором, от концентрации свободных носителей заряда [85]

Рассчитанные параметры сведены в таблицу 6.1.

Таблица 6.1.

Параметры сильнолегированного монокристаллического кремния, указанные в практически используемых единицах

	р, Ом·см	µ, см²/В∙с	$N, {\rm cm}^{-3}$	m^* / m_0	$v_p,$ cm ⁻¹	v_{\min}, cm^{-1}
п-тип	$1 \cdot 10^{-3}$	90	$7 \cdot 10^{19}$	0,27	1400	1460
	$5 \cdot 10^{-3}$	120	$1 \cdot 10^{19}$		530	550
р-тип	$1 \cdot 10^{-3}$	50	$1 \cdot 10^{20}$	0.27	300	310
	$5 \cdot 10^{-3}$	50	$2 \cdot 10^{19}$	0,57	140	150

Из таблицы 6.1 видно, что плазменные частоты (в таблице — соответствующие волновые числа) в сильнолегированном кремнии (как и в других полупроводниках) лежат в дальнем и среднем ИКдиапазонах. Приближение $\omega_p^2 \tau_c^2 \gg 1$, которое эквивалентно неравенству $v_p \gg \frac{1}{2\pi c \tau_c}$, довольно хорошо выполняется в кремнии *n*-типа с удельным сопротивлением $\rho \le 1$ мОм·см. Однако в сильнолегированном кремнии *p*-типа оно выполняется плохо.

Многочисленные примеры спектров отражения легированных моноатомных и бинарных полупроводников приведены в монографиях [4, 8, 91]. На рис. 6.5—6.11 приведены для сравнительного анализа спектры отражения германия, кремния, арсенида галлия и антимонида индия с различными концентрациями легирующей примеси (а также спектры показателя преломления и коэффициента экстинкции). Для закрепления зрительного образа на рис. 6.11 представлен спектр отражения монокристаллического кремния *p*-типа в виде в зависимости от волнового числа.

При рассмотрении рисунков видно, что крутизна плазменного края отражения растет с увеличением концентрации СНЗ. Глубина плазменного минимума зависит от исследуемого материала, а для конкретного материала — от уровня его легирования (концентрации свободных носителей заряда). Например, в легированных германии, кремнии и арсениде галлия отражение в минимуме составляет 10—20 % при концентрациях, указанных на рис. 6.5, 6.7 и 6.9.

Спектры коэффициента отражения антимонида индия *n*-типа (рис. 6.10) при рассматриваемых концентрациях свободных носителей заряда $N \in (3,5 \cdot 10^{17} - 4,0 \cdot 10^{18})$ см⁻³ отличаются глубоким (1—2%) минимумом вследствие большого времени релаксации квазиим-пульса в этом материале [92].

В соответствии с моделью Друде — Лоренца (как видно из рис. 6.6 и 6.10), в области плазменного минимума показатель преломления резко уменьшается с ростом длины волны по сравнению с его величиной в нелегированном материале. При этом уменьшение показателя преломления тем значительнее, чем глубже плазменный минимум (рис. 6.6).



Рис. 6.5. Спектры коэффициента отражения германия *n*-типа, легированного мышьяком (на поле графика указаны концентрации легирующей примеси в см⁻³) [91]



Рис. 6.6. Спектры коэффициента отражения и показателя преломления германия *n*- и *p*-типа (*N* — концентрация основных носителей заряда) [83]



Рис. 6.7. Спектры коэффициента отражения кремния *n*- и *p*-типа (*N* — концентрация основных носителей заряда) [83]



Рис. 6.8. Спектры показателя преломления (*a*) и коэффициента экстинкции (б) кремния *n*-типа, легированного фосфором, полученные из спектра отражения с помощью соотношений Крамерса — Кронига (концентрация свободных носителей заряда $N = 7,5 \cdot 10^{19}$ см⁻³); по работе [93]



Рис. 6.9. Спектры коэффициента отражения арсенида галлия *p*-типа (на поле графика указаны концентрации свободных дырок в см⁻³) [8]



Рис. 6.10. Спектры коэффициента отражения антимонида индия *n*-типа (N — концентрация свободных электронов); показатель преломления приведен для $N = 6,2 \cdot 10^{17}$ см⁻³ [83]



Рис. 6.11. Спектр отражения пластины монокристаллического кремния *p*-типа с удельным сопротивлением 1—3 мОм·см

Отметим, что приведенные спектры коэффициента отражения представляют собой измеренные зависимости, а спектры (дисперсия) показателя преломления и коэффициента экстинкции — рассчитанные по экспериментальным данным. Например, в работе [83] показатель преломления вычисляли по спектрам коэффициента отражения и пропускания. При этом для регистрации спектра коэффициента отражения брался образец толщиной, значительно превышающей обратную величину коэффициента поглощения α. Для регистрации спектра пропускания (который в отсутствие интерференции описывался выражением (2.22)) толщину уменьшали до величин порядка 10 мкм. Толщина полученных пленок определялась по интерференционным экстремумам в области, далекой от поглощения на свободных носителях заряда, а концентрация СНЗ — по эффекту Холла. В работе [93] показатель преломления и коэффициент экстинкции определяли из спектров с использованием преобразований Крамерса — Кронига [3, 4].

6.3. Вклад свободных носителей заряда в спектры поглощения полупроводников

Воспользуемся моделью Друде — Лоренца для того, чтобы получить выражение для коэффициента поглощения на свободных носителях заряда [8, 18]. Заметим, что поглощение на свободных носителях заряда означает увеличение кинетической энергии СНЗ, которая впоследствии переходит в тепловую энергию решетки.

Будем рассматривать средний инфракрасный диапазон, в котором, согласно оценкам, для большинства полупроводников выполняется приближение высоких частот, введенное в разделе 6.2: $\omega^2 \tau_c^2 \gg 1$.

На основании выражения (6.13) для мнимой части диэлектрической проницаемости получим, что

$$\kappa \approx \frac{\varepsilon_{\infty} \omega_p^2}{2n\omega^3} \cdot \frac{1}{\tau_c}.$$
 (6.33)

Вдалеке от плазменной частоты (при $\omega \gg \omega_p$) $\varepsilon_r \approx \varepsilon_{\infty} \gg 1 \gg \varepsilon_i$ и $n = \sqrt{\frac{1}{2}(\varepsilon_r + \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2})} \approx \sqrt{\varepsilon_{\infty}}$ согласно (6.12)—(6.13). Тогда коэффициент

поглощения

$$\alpha \approx \frac{4\pi}{\lambda_0} \frac{\varepsilon_{\infty} \omega_p^2}{2n\omega^3} \left\langle \frac{1}{\tau_c} \right\rangle = \frac{\varepsilon_{\infty} \omega_p^2}{nc\omega^2} \left\langle \frac{1}{\tau_c} \right\rangle \approx \frac{\sqrt{\varepsilon_{\infty}} \omega_p^2}{c} \cdot \left\langle \frac{1}{\tau_c} \right\rangle \cdot \frac{1}{\omega^2} \frac{6.5}{\omega^2}$$
(6.34)

ИЛИ

$$\alpha \approx \frac{\sqrt{\varepsilon_{\infty}}\omega_p^2}{4\pi^2 c^3} \cdot \left\langle \frac{1}{\tau_c} \right\rangle \cdot \lambda_0^2, \qquad (6.35)$$

где скобки обозначают операцию усреднения по энергии носителя.

При меньших частотах, таких что $\omega_p \le \omega < E_g / \hbar$,

$$\alpha \approx \frac{\varepsilon_{\infty} \omega_p^2}{n c \omega^2} \left\langle \frac{1}{\tau_c} \right\rangle = \frac{N q^2}{n c \varepsilon_0 m^*} \left\langle \frac{1}{\tau_c} \right\rangle \cdot \frac{1}{\omega^2}$$
(6.36)

ИЛИ

$$\alpha n \approx \frac{Nq^2}{4\pi^2 c^3 \varepsilon_0 m^*} \left\langle \frac{1}{\tau_c} \right\rangle \cdot \lambda_0^2.$$
(6.37)

^{6.5)} В данном случае для нас принципиально усреднение, о котором упоминалось в конце раздела 6.1.

Отметим, что показатель преломления, присутствующий сомножителем в левой части соотношения (6.37), в этой области уменьшается с увеличением длины волны (см. (6.12) и рис. 6.8, *a*).

Таким образом, модель Друде — Лоренца дает обратную квадратичную зависимость от частоты (и волнового числа) излучения для коэффициента поглощения а вдали от плазменного резонанса (6.34) или для произведения а*n* при приближении к нему (6.36). Перейдя длинам волн, мы получаем прямую квадратичную зависимость в (6.35) и (6.37).

Однако в используемой классической модели остается открытым вопрос об усреднении времени релаксации квазиимпульса по энергии носителей. Величина τ_c в ней является феноменологическим параметром и не имеет ни аналитического выражения, ни какой-либо связи с механизмами релаксации квазиимпульса. Таким образом, зависимость τ_c от частоты неизвестна.

Ранее при рассмотрении спектров отражения мы не интересовались процессом рассеяния. В частности, этому способствовало выбранное для анализа приближение высоких частот, в котором период колебания электрона в поле электромагнитной волны много меньше характерного времени рассеяния. Однако для самой возможности поглощения инфракрасного излучения свободными носителями заряда необходимы акты столкновения, во время которых происходит рассеяние квазиимпульса. Этот процесс удобно представить наглядно применяя квантовую модель. Поглощение света свободными носителями заряда в этом случае рассматривается как взаимодействие кванта света с носителями заряда, находящимися в соответствующей разрешенной зоне энергий, в процессе которого должны выполняться законы сохранения энергии и импульса. Так как импульс фотона мал по сравнению с характерными значениями квазиимпульса СНЗ, то во взаимодействии должны дополнительно участвовать квазичастицы, обладающие достаточным квазиимпульсом, то есть соответствующие объемные и локальные фононы (другими словами, квазиимпульс носителя заряда должен рассеиваться на колебаниях решетки, ионизованных примесях или поверхности). В этом случае в реальном кристалле становятся возможными непрямые оптические переходы носителей в пределах одной зоны, в процессе которых ИК-излучение поглощается. В идеальном кристалле, в котором рассеяние отсутствует, свободные носители заряда не могли бы поглощать электромагнитное излучение.

Схематичное изображение процесса непрямого внутризонного поглощения на свободных носителях заряда (в конкретном случае — электронах) в вырожденном полупроводнике приведено на рис. 6.12. Дисперсионная зависимость энергии фотона в используемом масштабе практически вертикальна. Возбуждение свободного электрона из состояния 1 в незаполненное состояние 2 можно представить комбинацией двух виртуальных переходов — вертикального и горизонтального. В результате второго перехода электрон изменяет квазиимпульс и оказывается на «своей» дисперсионной кривой в состоянии 2. Для выполнения закона сохранения импульса на этом этапе необходим третий участник.



Рис. 6.12. Схематичное изображение процесса внутризонного поглощения на свободных электронах в вырожденном полупроводнике; по работе [4]

Таким образом, механизм рассеяния заряда в кристалле должен оказывать решающее воздействие на частотную зависимость коэффициента поглощения и для ее уточнения необходимо провести операцию усреднения.

Провести такое усреднение в рамках классической физики для рассматриваемого среднего ИК-диапазона и комнатной температуры

регистрации спектра нельзя, так как используемое в ней распределение Больцмана требует, чтобы энергия, передаваемая светом носителю заряда, могла быть сколь угодно малой. На самом деле передача энергии происходит конечными квантами $\hbar\omega$. Считать ее малой можно только тогда, когда энергия светового кванта мала по сравнению с характерной тепловой энергией носителей заряда: $\hbar\omega \ll kT$ [94]. При комнатной температуре это условие означает $v \ll 200$ см⁻¹:

$$v \ll \frac{kT}{\hbar 2\pi c} = \frac{0,0269B}{6,6 \cdot 10^{-16}9B \cdot 2 \cdot 3,14 \cdot 3 \cdot 10^8} = 2 \cdot 10^4 \,\mathrm{m^{-1}} = 200 \,\mathrm{cm^{-1}}$$
(6.38)

Таким образом, модель Друде — Лоренца в рамках классической механики позволяет сделать только качественный анализ поглощения на свободных носителях заряда в полупроводниках.

Квантово-механическая теория позволяет учесть рассеяние как на акустических и оптических фононах, так и на ионизованных примесях и более сложных дефектах. Ее результатом является различная степенная зависимость произведения коэффициента поглощения на показатель преломления от длины волны падающего излучения $\alpha n \sim \lambda^{\beta}$ при разных механизмах рассеяния: $\beta \in [1, 5-3, 5]$.

В общем случае все типы рассеяния реализуются одновременно и коэффициент поглощения света свободными носителями представляет собой сумму слагаемых, каждый их которых пропорционален длине волны в соответствующей степени. Структура кристаллической решетки, структура энергетических зон, концентрация примесей, температура наблюдения определяют, какой механизм рассеяния будет доминирующим. Обзор квантовых приближений и экспериментальных результатов для различных полупроводников приведен в монографиях [8, 95]

В кремнии вдали от плазменной частоты хорошо выполняется квадратичная зависимость коэффициента внутризонного поглощения на СНЗ от длины волны падающего излучения $\alpha \sim \lambda^2$ (рис. 6.13 и 6.14 для с-Si *n*- и *p*-типа соответственно). Изменение наклона кривой в области 2—5 мкм на рис. 6.13 связано с появлением дополнительного поглощения, обусловленного особенностями структуры зоны проводимости кремния [8].

157



Рис. 6.13. Зависимость коэффициента поглощения на свободных носителях заряда в *n*-Si от длины волны при различных уровнях легирования, T_{κ} . Концентрация электронов: 1 — 1,4·10¹⁶ см⁻³, 2 — 8·10¹⁶ см⁻³, 3 — 1,7·10¹⁷ см⁻³, 4 — 3,2·10¹⁷ см⁻³, 5 — 6,1·10¹⁸ см⁻³, 6 — 1·10¹⁹ см⁻³ [85, 92]



Рис. 6.14. Зависимость коэффициента поглощения на свободных носителях заряда в *p*-Si от длины волны при различных уровнях легирования, T_{κ} . Концентрация дырок: 1 — 4,6·10¹⁷ см⁻³; 2 — 1,4·10¹⁸ см⁻³; 3 — 2,5·10¹⁸ см⁻³; 4 — 1,68·10¹⁹ см⁻³ [85, 96]

Для сравнения на рис. 6.15 приведен спектр коэффициента поглощения нелегированного (собственного) кристаллического кремния в ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном диапазонах.



Рис. 6.15. Спектр коэффициента поглощения нелегированного кристаллического кремния, *T_к* [86]

Помимо внутризонного поглощения в инфракрасной области спектра может проявляться поглощение на свободных носителях заряда между подзонами одного типа, если они частично заполнены и отделены от незаполненных энергетическим интервалом, много меньшим ширины запрещенной зоны. В частности, такой механизм может проявляться при спин-отщеплении дырочной зоны от зон легких и тяжелых дырок в полупроводниках с решеткой типа алмаза и цинковой обманки и *p*-типом легирования [4]. Для исследования вклада СНЗ в процессы поглощения света в полупроводниках важно правильно выбирать толщины анализируемых пластин (пленок). При малых толщинах эффективность поглощения мала, но при больших может приводить к значительному уменьшению пропускания. Например, характерные толщины пленок кремния, которые целесообразно использовать для наблюдения поглощение на свободных носителях заряда концентрацией 10^{18} — 10^{19} см⁻³, составляют десятки микрон.

Отметим также, что вид экспериментальных спектров пропускания тонких и ультратонких пленок определяется частотной зависимостью не только коэффициента поглощения, но и показателя преломления и коэффициента отражения — вспомним выражения (2.16)—(2.24), — которые резко изменяются вблизи ω_n .

Для примера вернемся к рис. 3.7 раздела 3.1. Уменьшение пропускания (увеличение поглощения пленки) с уменьшением волнового числа в диапазоне от 4000 до 1000 см⁻¹ (от 2,5 до 10 мкм) определяется ростом коэффициента поглощения α в этом диапазоне — см. рис. 6.4 и 6.8. Однако далее, при меньших волновых числах, в экспериментальном спектре пропускания «неожиданно» начинает наблюдаться увеличение пропускания. Оно связано с дальнейшим ростом коэффициента поглощения α и с одновременным уменьшением величин показателя преломления n и энергетического коэффициента отражения \mathcal{R} при приближении к плазменной частоте, которые вносят свой вклад в выражение (2.18) для наблюдаемого спектра пропускания пленки.

6.4. Особенности поглощения на свободных носителях заряда в наноструктурированных полупроводниках

В спектрах пропускания и отражения наноразмерных и наноструктурированных полупроводников тоже могут наблюдаться особенности, связанные с наличием свободных носителей заряда. Так, например, о присутствии СНЗ в пленке мезопористого кремния свидетельствует спектр пропускания (рис. 6.16), в котором отчетливо видно уменьшение пропускания при уменьшении волнового числа, вызванное поглощением излучения на свободных носителях заряда. Толщина плёнки и концентрация свободных носителей заряда в данном случае достаточно малы для регистрации качественного спектра пропускания (пропускание исходной пластины кремния толщиной 300 мкм близко нулю). Оптическая толщина пленки настолько велика (или поверхности пленки не плоскопараллельны), что интерференционная картина отсутствует.



Рис. 6.16. Спектр пропускания свежеприготовленной пленки мезопористого кремния толщиной 80 мкм, сформированной из с-Si(100) с удельным сопротивлением 5 мОм·см

Отличие спектров поглощения на свободных носителях заряда в тонких пленках от аналогичных спектров объемных материалов заключается в следующем.

Во-первых, при определенных условиях интерференционная картина в спектре поглощения наноструктурированных пленок (как и любых пленок) может превалировать над особенностями, связанными с наличием СНЗ в образце (см. рис. 3.7, на котором приведены спектры пропускания и отражения пленки мезопористого кремния толщиной 33 мкм).

Во-вторых, в низкоразмерных и наноструктурированных материалах следует ожидать дополнительной релаксации квазиимпульса свободных носителей заряда при рассеянии на поверхности нанокристаллитов, например, при отражении от поверхности. Эта релаксация будет заметна тогда, когда амплитуда осцилляций СНЗ сравнима с характерными размерами нанокристаллитов l_{xap} или превышает их.

Амплитуду осцилляции свободного носителя заряда в слабом электрическом поле в классическом приближении можно аппроксимировать произведением тепловой скорости носителя V_T на период колебаний T.

Рассеяние на поверхности будет заметно при $v_T T = v_T \cdot 2\pi\omega^{-1} \ge l_{xap}$. Влияние рассеяния (в качестве первого приближения) можно описать введением дополнительного параметра рассеяния, как было предложено в работах [3, 93].

Например, можно выразить время релаксации СНЗ следующим образом:

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_{c0}} \left(1 + \frac{1}{\tau_1 \omega} \right). \tag{6.39}$$

Здесь τ_{c0} — составляющая времени релаксации квазиимпульса свободных носителей заряда, не зависящая от размеров нанокристаллита. Константа τ_1 учитывает взаимодействие с его поверхностью. Присутствие частоты ω в качестве сомножителя в знаменателе обусловлено уменьшением вклада взаимодействия с поверхностью с ростом частоты (уменьшением периода).

Время релаксации квазиимпульса СНЗ в сильно легированных (вырожденных) нанокристаллитах можно оценить также с позиций квантовой теории [91, 93]. При наличии дополнительного рассеяния на поверхности меняется длина свободного пробега носителя l, которую можно оценить через произведение скорости носителя с энергией уровня Ферми V_F , на время релаксации квазиимпульса СНЗ: $l = V_F \tau_c$. При этом должно соблюдаться следующее равенство между величинами, обратными длинам свободного пробега СНЗ в нанокристаллите l и в объеме материала l_0 и характерным размером нанокристаллита l_{xap} :

$$l^{-1} = l_0^{-1} + l_{\rm xap}^{-1}.$$
 (6.40)

Увеличение рассеяния приводит к сглаживанию минимума в спектре отражения наноструктурированного материала по сравнению со спектром протяженного материала.

В-третьих, в оптически анизотропных наноструктурированных пленках коэффициент поглощения может по-разному зависеть от поляризации падающей световой волны (рис. 6.17). В этом случае на-

162

блюдается анизотропия поглощения, или дихроизм. Это явление связано с анизотропией формы нанокристаллитов, которая обуславливает зависимость вероятности поглощения и времени релаксации квазиимпульса носителя заряда и, значит, константы τ_1 от направления колебания вектора \vec{E} .



Рис. 6.17. Спектры пропускания свежеприготовленной пленки пористого кремния, сформированной из с-Si(110) с удельным сопротивлением 5 мОм·см, зарегистрированные при разных направлениях колебания вектора напряженности падающей световой волны

В-четвертых, вследствие квантового размерного эффекта [3] эффективная масса носителей заряда в низкоразмерных структурах может отличаться от ее значения в объеме или быть, в свою очередь, анизотропной.

В-пятых, наноструктурированные полупроводники представляют собой гетеросистемы, состоящие из полупроводниковых нанокристаллитов и пустот (промежутков), заполненных воздухом или какойто другой средой. Следовательно, их оптические свойства в ИК-диапазоне характеризуются эффективной диэлектрической проницаемостью $\hat{\varepsilon}_{eff}$, в выражении для которой один из компонентов (полупроводниковый) описывается моделью Друде — Лоренца.

Например, согласно формуле Бруггемана для изотропных сред (1.84), эффективная диэлектрическая проницаемость $\hat{\varepsilon}_{eff}$ пористого

полупроводника, поры которого заполнены воздухом, определяется выражением

$$p\frac{\hat{\varepsilon}_{eff}-1}{1+2\hat{\varepsilon}_{eff}} + (1-p)\frac{\hat{\varepsilon}_{eff}-\hat{\varepsilon}(v)}{\hat{\varepsilon}(v)+2\hat{\varepsilon}_{eff}} = 0, \qquad (6.41)$$

где p — пористость, $\hat{\epsilon}(v)$ — диэлектрическая проницаемость полупроводникового компонента.

Решение уравнения (6.41) относительно $\hat{\varepsilon}_{eff}$ имеет следующий вид:

$$\hat{\varepsilon}_{eff} = \frac{3p - 1 + (2 - 3p)\hat{\varepsilon}(v) + \sqrt{\left(1 - 2\hat{\varepsilon}(v) - 3p + 3p\hat{\varepsilon}(v)\right)^2 + 8\hat{\varepsilon}(v)}}{4}.$$
 (6.42)

В случае заполнения пор диэлектриком с $\hat{\varepsilon}_p$ выражение (6.42) переходит в выражение

$$\hat{\varepsilon}_{eff} = \frac{(3p-1)\hat{\varepsilon}_p + (2-3p)\hat{\varepsilon}(v) + \sqrt{\left[(3p-1)\hat{\varepsilon}_p + (2-3p)\hat{\varepsilon}(v)\right]^2 + 8\hat{\varepsilon}_p\hat{\varepsilon}(v)}}{4}.$$
 (6.43)

Выражение для диэлектрической проницаемости полупроводникового компонента $\hat{\epsilon}(v)$ получается из выражения (6.8) заменой частоты на волновое число:

$$\hat{\varepsilon}(\mathbf{v}) = \varepsilon_{\infty} - \frac{q^2 N}{m^* 2\pi \mathbf{v} c \varepsilon_0 (2\pi c \mathbf{v} + i \tau_c^{-1})}.$$
(6.44)

Для учета дополнительного рассеяния в кристаллитах воспользуемся выражением (6.39), в котором перейдем от времен релаксации τ_0 и τ_1 к коэффициентам затухания γ_0 и γ_1 :

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_{c0}} \left(1 + \frac{1}{\tau_1 \omega} \right) = \gamma_0 \left(1 + \frac{\gamma_1}{\omega} \right).$$
(6.45)

Далее введем новые параметры рассеяния, удобные для анализа спектров в инфракрасном диапазоне и имеющие размерность обратной длины:

$$g_0 = \frac{\gamma_0}{2\pi c}, \ g_1 = \frac{\gamma_1}{2\pi c}.$$
 (6.46)

Тогда выражение (6.44) можно преобразовать к виду

$$\hat{\varepsilon}(v) = \varepsilon_{\infty} - \frac{q^2 N}{m^* \varepsilon_0 (2\pi c)^2 v \left(v + ig_0 (1 + \frac{g_1}{v})\right)}$$
(6.47)

На основе выражений (6.43) и (6.47) мы можем моделировать спектры поглощения и отражения наноструктурированных полупроводников.

6.5. Взаимодействие световой волны с плазмон-фононными модами в низкоразмерных объектах

В рамках рассматриваемых квазиклассических моделей можно одновременно учесть вклады в диэлектрическую проницаемость упругой поляризации решетки, валентных и свободных электронов. Согласно (5.13), (6.8) и (6.11), диэлектрическая проницаемость в этом случае будет иметь следующий вид:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left[1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2) - i\omega\tau_l^{-1}} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\tau_c^{-1}} \right].$$
(6.48)

Например, на рис. 6.18 приведены спектры отражения пластин монокристаллического α -политипа карбида кремния 6H-SiC с разными концентрациями свободных носителей заряда. Теоретические зависимости (сплошные линии) получены на основании выражения (6.48) [98]. Видно, что на двух верхних графиках экспериментальные точки ложатся на теоретическую кривую. Однако с повышением концентрации CH3 до 2,8 · 10¹⁹ см⁻³ сплошная линия на нижнем спектре начинает отходить от последовательности экспериментальных точек.

Различия между экспериментальными и теоретическими результатами при больших концентрациях СНЗ обусловлены взаимодействием между плазмонами и фононами в объеме материала. Суть его состоит в том, что в полярных полупроводниках, содержащих свободные носители заряда, плазмоны и длинноволновые продольные оптические *LO*-фононы взаимодействуют через волну поляризации (она порождается колебаниями вектора поляризации), которая связана с обоими типами возбуждений. В результате появляются смешанные (связанные) плазмон-*LO*-фононные моды колебаний, которые носят одновременно плазмонный и фононный характер. Такое взаимодействие, очевидно, особенно сильно, когда частота плазменных колебаний близка к частоте продольного оптического фонона, что и наблюдается на нижнем графике рис. 6.18.



Рис. 6.18. Спектры отражения пластин монокристаллического αкарбида кремния 6H-SiC *n*-типа с разными концентрациями CH3. Точки — экспериментальные результаты, сплошные линии — теоретические кривые [98]

Получим выражения для нормальных частот объемных плазмон-LO-фононных мод колебаний. Для этого рассмотрим выражение (6.48) при отсутствии затухания и приравняем диэлектрическую проницаемость нулю (см. аналогичное введение частоты ω_{LO} в разделе 5.3). Решение получившегося уравнения относительно частоты дает зависимости квадратов двух частот связанных плазмон-LO-фононных мод ω_{\pm} от плазменной частоты или от концентрации свободных носителей заряда (см, например, [8]):

$$\omega_{\pm}^{2} = \frac{1}{2} \bigg\{ \omega_{LO}^{2} + \omega_{p}^{2} \pm \bigg[(\omega_{LO}^{2} + \omega_{p}^{2})^{2} - 4\omega_{p}^{2} \omega_{TO}^{2} \bigg]^{1/2} \bigg\}.$$
(6.49)

На рис. 6.19 схематично приведена зависимость частот ω_+ и ω_- высокочастотной и низкочастотной плазмон-фононных мод от концентрации свободных носителей заряда N.



Рис. 6.19. Зависимость частот связанных плазмон-*LO*-фононных мод ω_{\pm} от концентрации свободных носителей заряда (*B* — область объемных мод, *S* — область поверхностных мод); по [99]

Две кривые на рисунке 6.19 никогда не пересекаются. Верхняя кривая соответствует синфазному колебанию ионной и электронной составляющих моды, а частота ω_+ стремится к величине ω_{LO} при малых концентрациях СНЗ, что, по сути, означает отсутствие взаимодействия при отсутствии плазмона. Нижняя кривая соответствует противофазному колебанию ионной и электронной составляющих моды, частота ω_- асимптотически стремится к ω_{TO} больших N (и ω_p). Это означает, что при большой концентрации свободные носители заряда полностью экранируют кулоновскую возвращающую силу, индуцированную смещениями продольных поперечных колебаний рассматриваемых мод становится равной частоте поперечных оптических фононов [4].

Плазмон-фононное взаимодействие имеет, по меньшей мере, два проявления в ИК-спектрах систем пониженной размерности.

Во-первых, поскольку возникающие связанные моды являются продольными, их можно зарегистрировать в спектрах поглощения ультратонких пленок при наклонном падении излучения (раздел 5.5). При этом для лучшего разрешения этих мод в ИК-спектре измерения следует проводить при низких температурах.

Для примера на рис. 6.20 представлены спектры эпитаксиальных слоев (толщиной около 500 нм) сильнолегированного тройного раствора n-In_{0.53}Ga_{0.47}As [70]. Видно, что с увеличением концентрации свободных электронов N наблюдается сдвиг высокочастотной плазмон-фононной моды (обозначена как ω_+) в область больших волновых чисел. Врезка на рис. 6.20 свидетельствует о продольности данной моды, так как при нормальном падении излучения на пленку она отсутствует в спектре.



Рис. 6.20. Спектры пропускания образцов сильнолегированного тройного раствора $n-In_{0.53}Ga_{0.47}As$ с разной концентрацией свободных электронов $N: 1 - 4,7 \cdot 10^{18}$ см⁻³, $2 - 1,0 \cdot 10^{19}$ см⁻³, $3 - 1,4 \cdot 10^{19}$ см⁻³, $4 - 3,4 \cdot 10^{19}$ см⁻³, - 3арегистрированные при T = 5 К при наклонном падении излучения на эпитаксиальную пленку под углом 45°; на врезке приведены спектры пропускания образца 3 при наклонном и нормальном (штриховая линия) падении излучения (по [70])

Плазмонные и связанные плазмон-фононные поверхностные моды могут также наблюдаться в спектрах НПВО [100]. Стандартной проблемой, возникающей при использовании данного метода, является необходимость иметь кристалл НПВО, который одновременно прозрачен в требуемом диапазоне и обладает необходимым показателем преломления (см. (2.33)).

Во-вторых, продольные поверхностные моды могут наблюдаться в спектрах отражения ультратонких пленок.

В разделе 5.5 мы анализировали проявление решеточных мод в спектрах отражения ультратонких пленок. Так как электромагнитная волна взаимодействует в ультратонких пленках с колебаниями, осуществляющимися на объемных продольных оптических фононах, то она также будет взаимодействовать со связанными плазмон-*LO*-фононными модами. Значит, в спектре коэффициента отражения ультратонкой пленки (и в экспериментальном спектре отражения) могут присутствовать максимумы (минимумы) на частотах ω_{\pm} .



Рис. 6.21. Спектр отражения ультратонкой легированной пленки GaAs (толщиной 1,2 мкм), зарегистрированный в *p*-поляризованном излучении при наклонном падении излучения на эпитаксиальную пленку под углом 70°, T_{κ} (сплошная линия) [80]; параметры теоретической кривой (штриховая линия) приведены в тексте

На рис. 6.21 приведены экспериментальный и теоретический спектры отражения ультратонкой (толщиной 1,2 мкм) легированной эпитаксиальной пленки GaAs на подложке из GaAs. Экспериментальный спектр зарегистрирован в *p*-поляризованном излучении при угле падения 70° при комнатной температуре. В нем довольно отчетливо наблюдается максимум на волновом числе v_+ , который соответствует максимуму на теоретической кривой, рассчитанной с параметрами $v_{TO} = 274$, $v_{LO} = 297$ см⁻¹, $g_l = 3$ см⁻¹, $g_e = 30$ см⁻¹ [80]. Здесь, как и в (6.46), $g = \gamma/2\pi c$.

Говоря о связанных плазмон-LO-фононных модах в ультратонких пленках и малых частицах, интересно по-другому проанализировать выражение (6.49) и рис. 6.19 [99]. Две продольные плазмонфононные моды и поперечный оптический фонон делят диапазон частот на 4 участка. В двух из них ($\omega < \omega_{-}$ и $\omega_{TO} < \omega < \omega_{+}$) при отсутствии затухания, согласно (6.48), диэлектрическая проницаемость является отрицательной действительной величиной, а в остальных двух положительной. Области отрицательной и положительной диэлектрической проницаемости имеют разный «физический смысл», так как волновое число $\hat{k} = \sqrt{\hat{\epsilon}} \cdot (\omega/c)$ является действительным или мнимым в зависимости от знака є. В области с отрицательной диэлектрической проницаемостью волны в объеме материала распространяться не могут, но существуют поверхностные моды, которые затухают по экспоненте в объеме кристалла. Области объемных мод на рис. 6.19 обозначены латинской буквой В (Bulk), поверхностных мод — буквой S (Surface).

6.6. Плазменная частота и плазменные колебания в полупроводниках

На протяжении всего раздела 6 мы использовали результаты одноэлектронной модели Друде и введенную в нем плазменную частоту. С другой стороны, в разделе 6.1 было упомянуто, что данная частота характеризует коллективное явление, когда все свободные носители заряда в кристалле осциллируют вместе (возникают так называемые плазменные колебания). Рассмотрим подробнее условие их возникновения.

Как было показано в разделе 1, из решения системы уравнений Максвелла следует общее условие существования плоских монохроматических волн вида (1.8) в однородной немагнитной среде в отсутствие объемных зарядов, то есть при равенстве нулю их средней плотности. Из дифференциального уравнения (1.1, в) и материального уравнения (1.2) следует, что в этом случае для рассматриваемой нами волны

$$(\vec{k}, \vec{E})\hat{\varepsilon} = 0. \tag{6.50}$$

Равенство нулю первого сомножителя (\vec{k}, \vec{E}) означает распространение обычных поперечных электромагнитных волн.

При равенстве нулю второго сомножителя $\hat{\epsilon}$ в среде, содержащей свободные носители заряда, могут также распространяться продольные волны, порожденные переменным электрическим полем. Можно показать, что у таких продольных волн отсутствует переменное магнитное поле.

Действительно, запишем уравнения Максвелла и уравнение непрерывности в отсутствие переменного магнитного поля:

$$\begin{cases} \operatorname{rot} \vec{E} = 0\\ \operatorname{div} \vec{D} = \rho\\ \partial \rho / \partial t + \operatorname{div} \vec{j} = 0 \end{cases}$$
(6.51)

Будем искать решение системы уравнений в виде плоской волны $\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_0 \exp(i(\vec{k}\vec{r} - \omega t))$ (аналогично (6.2)). Тогда с учетом того, что $\vec{D} = \varepsilon_0 \hat{\epsilon} \vec{E}$, получим, что

$$\operatorname{rot}\vec{E}(\vec{r},t) = i[\vec{k},\vec{E}(\vec{r},t)],$$
 (6.52)

$$\operatorname{div}\vec{D}(\vec{r},t) = i\varepsilon_0\hat{\varepsilon}(\vec{k},\vec{E}(\vec{r},t)). \tag{6.53}$$

Подставляя выражения (6.52) и (6.53) в соответствующие уравнения системы (6.51), при равенстве нулю объемной средней плотности заряда получим два уравнения для амплитуды поля \vec{E}_0 :

$$[\vec{k}, \vec{E}_0] = 0,$$
 (6.54)

$$\hat{\varepsilon}(\vec{k}, \vec{E}_0) = 0. \tag{6.55}$$

При $\hat{\varepsilon} \neq 0$ уравнения (6.54) и (6.55) имеют единственное общее решение $\vec{E}_0 = 0$, которое означает отсутствие электромагнитных волн при отсутствии магнитного поля. При $\hat{\varepsilon} = 0$ второе уравнение превращается в тождество, а из первого следует лишь, что $\vec{E}_0 \parallel \vec{k}$, то есть что рассматриваемые волны должны быть продольными.

Таким образом, уравнение

$$\hat{\varepsilon}(\vec{k},\omega) = 0 \tag{6.56}$$

определяет частоту, при которой оказывается возможным распространение в среде продольных волн напряженности электрического поля и объемной плотности заряда. Физический механизм их распространения состоит в том, что колебания плотности заряда и напряженности поля взаимно поддерживают друг друга. Такие колебания и волны называют плазменными.

Рассматриваемые плазменные колебания в полупроводнике это колебания газа свободных носителей заряда относительно хаотически расположенных в кристаллической решетке ионизованных донорных или акцепторных примесных центров. Такие плазменные колебания могут возбуждаться термически.

Рассмотрим трехмерный газ свободных носителей заряда плотностью *N*, погруженный в однородную систему таких же зарядов противоположного знака. Согласно (6.8), диэлектрическая проницаемость такого электронного газа при отсутствии затухания

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\infty} m^* \omega^2} \right) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right).$$
(6.57)

На частоте $\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*}$ диэлектрическая проницаемость будет

равна нулю. Значит, можно сказать, что эта плазменная частота соответствует собственной частоте коллективных колебаний газа носителей электронного или дырочного (или того и другого) типа при отсутствии затухания.

Затухание плазменных колебаний происходит из-за рассеяния носителей заряда на примесях, фононах и т. д., сбивающего коллективный характер их движения. Поэтому дополнительным условием их существования является неравенство

$$\omega_p \tau_c \gg 1. \tag{6.58}$$

Это условие ограничивает снизу концентрации носителей, при которых могут существовать плазменные колебания. При низких концентрациях носителей, когда $\omega_p \tau_c \leq 1$, начальное отклонение от электронейтральности не приводит к плазменным колебаниям, а апериодически затухает за время максвелловской релаксации τ_M (время, за которое рассасывается флуктуация заряда в проводнике). Неравенство (6.58) выполняется при $\tau_M \ll \tau_c$.

Совокупность свободных носителей заряда в полупроводнике ведет себя как континуум, если длина волны возбуждающего излучения больше дебаевского радиуса экранирования. Отклик на коротковолновые возмущения аналогичен отклику невзаимодействующих частиц. Как показано, например, в [101], в легированных полупроводниках величина дебаевского радиуса экранирования находится в диапазоне 10^{-4} — 10^{-6} см. Плазма СНЗ отражает продольные и поперечные электромагнитные волны с частотами, ниже плазменной.

Плазменные колебания возникают благодаря кулоновскому притяжению между свободными носителями заряда и системой неподвижных зарядов противоположного знака, приводящему к возникновению возвращающих сил. Собственную частоту таких колебаний можно получить также из следующего наглядного примера. Пусть слой электронов небольшой толщины Δx смещается на расстояние $\zeta \ll \Delta x$ относительно более массивных неподвижных ионов. При этом образуется структура типа плоского конденсатора, обкладками которого являются два заряженных слоя толщиной ζ и площадью ΔS каждый.

Поверхностная плотность заряда такого конденсатора

$$\sigma_q = eN\zeta. \tag{6.59}$$

Напряженность электрического поля E внутри конденсатора в случае однородной изотропной среды с диэлектрической проницаемостью $\epsilon^{6.6)}$ будет равна

$$E = \sigma_q / \varepsilon_0 \varepsilon = q N \zeta / \varepsilon_0 \varepsilon , \qquad (6.60)$$

а уравнение движения слоя запишется в следующем виде:

$$m_{\rm chos}\ddot{\zeta} = F, \qquad (6.61)$$

$$mN\Delta x\Delta S\ddot{\zeta} = -qN\zeta eN\Delta x\Delta S/\varepsilon_0\varepsilon, \qquad (6.62)$$

то есть

$$\ddot{\zeta} + \omega_p^2 \zeta = 0, \qquad (6.63)$$

где величина

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m\varepsilon}} \tag{6.64}$$

играет роль собственной частоты.

 $^{^{6.6)}}$ В рассматриваемом интервале частот в полупроводниковой среде эта ди-электрическая проницаемость есть ϵ_{∞} .

7. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ С ЛОКАЛЬНЫМИ ФОНОНАМИ

7.1. Симметрия и формы нормальных колебаний

Помимо поглощения света на колебаниях регулярных атомов кристаллической решетки (то есть кристаллической решетки в целом) возможен также процесс поглощения на локальных колебаниях, то есть на так называемых локальных и квазилокальных фононных модах, связанных с присутствием дефектов и примесей в объеме твердого тела или на его поверхности.

Указанные моды будут подробно обсуждены в разделе 7.2. Цель данного раздела состоит в том, чтобы сформулировать основные понятия и ввести обозначения, используемые для описания локальных фононных мод, которые основаны на понятийном аппарате колебательной спектроскопии молекул [102]. В связи с этим особое внимание в нем будет уделено рассмотрению симметрии и форм нормальных колебаний.

Основной задачей колебательной спектроскопии является идентификация соединения (или примеси) путем отнесения спектральных полос, то есть установления соответствия каждой из наблюдаемых экспериментально полос поглощения определенной форме нормального колебания: изменению длин межатомных связей, углов между ними (так называемых валентных углов), двугранных углов и т.д. Интерпретацию спектров проводят на основании концепции характеристических частот колебаний, то есть в предположении, что одинаковые фрагменты в любом окружении имеют близкие частоты колебаний, а также путем сравнения экспериментально полученных частот колебаний с рассчитанными в том или ином приближении теоретическими величинами. Отметим, что современный уровень развития квантовой химии и вычислительной техники позволяет с хорошей точностью рассчитать частоты нормальных колебаний (и интенсивности полос) практически любой молекулярной системы. Отметим также, что в колебательной молекулярной спектроскопии иногда «жаргонно» используется выражение «частота колебаний» тогда, когда речь идет о волновых числах.

Предварительное отнесение спектров проводят с использованием симметрийных соображений, то есть посредством определения типа симметрии (а значит, частично, и формы) данного колебания.

Подробное рассмотрение теории симметрии и её математического аппарата — теории групп (см., например, [11]) — не входит в задачу настоящего пособия. Отметим лишь, что под симметрией какого-либо объекта понимается совокупность имеющихся у него элементов симметрии. Элементам симметрии соответствуют операции симметрии, переводящие предмет сам в себя. Совокупность операций образует группу симметрии. Совокупность операций симметрии, оставляющая неподвижной хотя бы одну точку (в частности, центр масс системы) называется точечной группой симметрии.

К элементам и операциям точечных групп симметрии относятся: 1) E — тождественный элемент симметрии; соответствующая операция симметрии — операция тождественного преобразования — переводит объект сам в себя;

2) **о** — плоскость симметрии; соответствующая ей операция симметрии — отражение в плоскости;

3) *I* — центр симметрии; операция симметрии — инверсия в центре (отражение в точке);

4) C_n — поворотная ось симметрии порядка *n*; соответствующие ей операции симметрии — повороты на угол $p(2\pi/n)$, где *p* может принимать целые значения от 1 до n-1, *n* в реальных системах не превышает шести;

5) S_n — зеркально-поворотная ось симметрии порядка *n*; операции симметрии — повороты на угол $p(2\pi/n)$ с одновременным отражением в плоскости, перпендикулярной оси.

Определим точечную группу симметрии нелинейной трехатомной молекулы XY₂, например, молекулы воды. Модель молекулы и элементы ее симметрии изображены на рис. 7.1.



Рис. 7.1. Элементы симметрии нелинейной трехатомной молекулы

Единственная поворотная ось второго порядка C_2 лежит в плоскости молекулы вдоль биссектрисы валентного угла. Зададим ее как вертикальную ось *z* декартовой системы координат, начало которой совпадает с центром масс молекулы, ось *y* расположена в плоскости молекулы, а ось *x* перпендикулярна последней. Плоскости (*xz*) и (*yz*) также являются элементами симметрии молекулы и обозначаются как $\sigma_v(xz) = \sigma_v$ и $\sigma_v(yz) = \sigma'_v$ соответственно, где индекс *v* указывает на вертикальную ориентацию плоскости. Операции симметрии, соответствующие рассмотренным трем элементам симметрии (C_2 , σ_v , и σ'_v) и дополненные операцией тождественного преобразования *E*, составляют точечную группу симметрии C_{2v} . В этом случае говорят, что нелинейная трехатомная молекула XY₂ принадлежит к точечной группе симметрии C_{2v} .

Для определения симметрии колебания нужно проанализировать, претерпевают ли изменения смещения атомов при выполнении той или иной операции симметрии. Колебание симметрично по отношению к данной операции симметрии, если при ее выполнении все векторы смещений атомов из положения равновесия не меняют направления и абсолютного значения; колебание антисимметрично относительно операции симметрии, если при ее действии направление смещений изменяется на противоположное. Колебание, симметричное относительно всех операций симметрии, образующих точечную группу, называется полносимметричным.

Тип симметрии колебания определяется его отношением ко всем операциям симметрии данной точечной группы. Для этого используются так называемые таблицы характеров точечных групп симметрии, в которых представлены все возможные комбинации результатов действия операций симметрии на смещения атомов для каждого типа симметрии.

Таблица характеров точечной группы C_{2v} представлена в таблице 7.1. В первом столбце перечислены типы симметрии колебаний, в соответствующих им строчках указан их характер — результат действия на них операций симметрии группы (строго говоря, след матрицы, то есть сумма диагональных элементов матрицы соответствующего преобразования координат). В последнем столбце таблицы характеров указывают обычно активность (возможность проявления) колебания данного типа симметрии в спектрах ИК-поглощения и в спектрах комбинационного рассеяния (КР). Напомним, что колебание активно в ИК- или КР-спектрах, если при данном смещении ядер из-

меняются дипольный момент или поляризуемость системы соответственно, а значит, активность колебаний в спектрах можно предсказать исходя из симметрии молекулы и типа симметрии колебания.

Заметим также, что у конкретной молекулы, принадлежащей к какой-либо точечной группе, не обязательно имеются колебания всех типов симметрии. И, наоборот, несколько колебаний молекулы могут принадлежать к одному и тому же типу симметрии.

Таблица 7.1.

Таблица характеров точечной группы С_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz) = \sigma_v$	$\sigma_v(yz) = \sigma'_v$	акт.
A_1	1	1	1	1	ИК
A_2	1	1	-1	-1	КР
B_1	1	-1	1	-1	ИК, КР
B_2	1	-1	-1	1	ИК, КР

Обозначения типов симметрии колебаний включают в себя заглавную букву латинского алфавита с подстрочными и надстрочными индексами. Буквами A и B обозначают колебания, которые симметричны и антисимметричны относительно (главной) оси симметрии точечной группы соответственно. Цифровыми индексами обозначают симметричные и антисимметричные колебания по отношению к операциям отражения в плоскостях или по отношению к операциям поворота относительно других осей. (В группе симметрии C_s , содержащей единственную — кроме тождественного преобразования — операцию отражения в плоскости, симметричные и антисимметричные колебания обозначаются штрихами как A' и A''). Буквенными подстрочными индексами g и u обозначают симметричные и антисимметричные колебания по отношению к операции инверсии (от немецких gerade 'четный' и ungerade 'нечетный').

Значение характера, равное единице, означает, что при выполнении данной операции симметрии все векторы смещений атомов из положения равновесия не меняют направления и абсолютного значения. Изменение направления смещений на противоположное соответствует характеру –1.

Из таблицы 7.1 следует, что возможны всего 4 комбинации результатов действия операций симметрии на векторы смещений атомов при колебаниях молекулы, принадлежащей точечной группе C_{2v} , то есть всего 4 типа симметрии ее колебаний. Два из них симметричны относительно оси C_2 (A_1 и A_2), причем первый из них симметричен также по отношению к отражению в обеих плоскостях симметрии молекулы, а второй — антисимметричен относительно этих операций. Два других типа симметрии группы C_{2v} (B_1 и B_2) антисимметричны относительно оси второго порядка и по-разному преобразуются при операциях отражения в плоскостях симметрии $\sigma_v(xz)$ и $\sigma_v(yz)$ (если точечная группа содержит операции отражения в нескольких плоскостях, то они штрихуются, как показано в таблице 7.1).

При исследовании локальных фононов в кремнии и пористом кремнии мы будем иметь дело также с группой симметрии C_{3v} с осью симметрии 3-го порядка и вертикальными плоскостями симметрии (к которой принадлежит, например, молекула хлороформа CHCl₃) и кубической группой симметрии T_d с четырьмя осями симметрии 3-го порядка (такой симметрией обладает, например, молекула метана CH₄), таблицы характеров которых приведены ниже.

Таблица 7.2.

Таблица характеров точечной группы C_{3n}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	акт.
A_1	1	1	1	ИК
A_2	1	1	-1	КР
E	2	-1	0	ИК, КР

Таблица 7.3.

Таблица характеров точечной группы T_d

T_d	E	$8C_3$	$3C_{2}$	$6S_4$	$3\sigma_v$	акт.
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	
F_1	3	0	-1	1	-1	КР
F_2	3	0	-1	-1	1	ИК

Последние две группы относятся к так называемым группам высокой симметрии, то есть к тем, которые содержат хотя бы одну ось симметрии порядка выше 2-го. Для этих групп при выполнении некоторых операций симметрии возможен случай, когда одна из форм колебаний переходит в другую, т.е. два (или несколько) колебаний имеют одну и ту же частоту. Такие колебания называются вырожденными. Дважды, трижды, четырежды и пятикратно-вырожденные колебания обозначаются буквами E, F, G и H соответственно и также снабжаются в случае необходимости цифровыми и буквенными индексами.

Для конкретизации форм колебаний используют греческие буквы: v (в случае валентных колебаний, т.е. отвечающих растяжениям химических связей), δ или ρ (для деформационных колебаний, т.е. сопровождающихся изменением валентных углов в некоторой выбранной плоскости или вне ее) и τ (для крутильных колебаний, связанных с изменением двугранных углов, или — что то же самое — с вращением группы атомов относительно остова молекулы). В англоязычной литературе валентные колебания — «stretching vibrations», деформационные — «bending», крутильные — «torsion».

Для дальнейшей детализации форм колебаний используют англоязычные сокращения. С помощью подстрочных символов *s* и *as* указывают симметрию или антисимметрию колебания по отношению к определенным операциям симметрии. Отметим, что, как правило, при этом имеют в виду так называемую локальную симметрию данной группы атомов, но не операции точечной группы симметрии молекулы в целом.

Рассмотрим формы и симметрию валентных и деформационных колебаний нелинейных трехатомных молекул XY₂ и тетраэдрических групп —CX, —CX₂ — и —CX₃.

Перед анализом форм колебаний определим количество колебательных мод многоатомной молекулы, воспользовавшись таблицей 7.4.

Таблица 7.4.

Степени свободы многоатомной молекулы

Тип степени свободы	Линейная молекула	Нелинейная молекула
Поступательная	3	3
Вращательная	2	3
Колебательная	3N-5	$3\mathcal{N}-6$
Всего	3N	3N

Число колебательных степеней свободы дается общим выражением $3\mathcal{N} - \mathcal{K}$, где \mathcal{N} — число атомов в молекуле, а второе слагаемое \mathcal{K} представляет собой сумму поступательных и вращательных степеней свободы молекулы (5 и 6 в случае линейной и нелинейной молекулы соответственно).

Молекула воды принадлежит к точечной группе C_{2v} , имеет $3 \cdot 3 - 6 = 3$ колебательные степени свободы, которые соответствуют двум валентным колебаниям (по числу связей) и одному деформационному. Одно валентное колебание представляет собой одновременное растяжение/сокращение связей (обозначается как v_s(OH)); оно является полносимметричным, тип симметрии A_1 . В другом растяжение одной связи происходит одновременно с сокращением другой (обозначается как v_{as}(OH)); это колебание антисимметрично относительно оси C_2 и плоскости σ_v , но симметрично относительно плоскости σ'_v , т.е. имеет тип симметрии B_2 . Деформационное колебание молекулы воды δ (HOH) является также полносимметричным.

В таблице 7.5 приведено отнесение волновых чисел колебаний молекулы H₂O (в скобках указана активность в ИК- или КР-спектрах). Согласно принятой в молекулярной спектроскопии традиции [102], колебания перечислены по типам симметрии в порядке уменьшения симметрии, а внутри каждого типа — в порядке убывания волновых чисел.

Тип симметрии	Частоты ко	олебаний (см ⁻¹)	Условное отнесе- ние
A_1	ν_1	3650 (ИК)	$v_s(OH)$
A_1	v_2	1595 (ИК)	δ(HOH)
B_2	V3	3755 (ИК, КР)	$v_{as}(OH)$

Таблица 7.5. Частоты и формы колебаний молекулы H₂O

Условным (см. последний столбец таблицы) отнесение называют потому, что в действительности при любом колебании многоатомной молекулы вследствие условия неподвижности центра масс в той или иной степени происходит одновременное изменение всех естественных координат (длин связей, валентных и двугранных углов). Поэтому выделить «чистые» формы колебаний можно лишь условно.
Отметим также, что проявление колебаний в спектрах определяется так называемыми правилами отбора по квантовому числу, суть отличием от нуля матричного элемента электрического дипольного момента соответствующего перехода (ср. раздел 5.2). В случае приближения гармонического осциллятора разрешены лишь переходы между соседними уровнями ($\Delta v' = \pm 1$, где v' — колебательное квантовое число). В ангармоническом приближении это ограничение снимается и в наблюдаемых колебательных спектрах проявляются так называемые обертоны ($\Delta v'$ — любое целое число) и составные частоты (соответствуют переходам в многоатомных молекулах, когда частоты разных колебаний складываются или вычитаются). Интенсивности этих полос определяются не только значением матричного элемента перехода, но — в первую очередь — заселенностью соответствующих уровней. Поэтому они малы и понижаются примерно на порядок с ростом v' на единицу. В этом случае говорят о «нестрогих» правилах отбора по интенсивности [103]. Например, в ИК-спектре поглощения водяного пара наблюдаются слабые полосы обертона $2v_2$ при 3151 см⁻¹ и составного колебания $v_2 + v_3$ при 5344 см⁻¹ и др. Существенно, что частота (волновое число) последнего, составного, колебания не равна сумме частот составляющих, но всегда меньше их суммы, что также является следствием ангармоничности.

Реальные смещения атомов при нормальных колебаниях определяются их массами, расстоянием между ними и силами, связывающими их в молекулу. Зная эти величины, формы нормальных колебаний можно рассчитать в рамках так называемой прямой колебательной задачи, то есть путем нахождения собственных значений и собственных векторов матрицы произведения матрицы силовых постоянных (вторых производных энергии молекул по смещениям ядер) на матрицу кинематических коэффициентов (которые определяются массами атомов и геометрическими параметрами молекулы):

$$GFL = L\Lambda, \tag{7.1}$$

где G — матрица кинематических коэффициентов, F — матрица силовых постоянных, Λ — диагональная матрица квадратов частот колебаний, L — матрица форм нормальных колебаний. Собственными значениями произведения матриц GF будут квадраты частот колебаний, а собственными векторами — формы нормальных колебаний [102].

181

На рис. 7.2 приведены в качестве примера формы нормальных колебаний нескольких нелинейных молекул XY₂ с разными геометрическими параметрами, массами составляющих молекулу атомов и значениями силовых постоянных. Длины и направления стрелок смещений атомов отвечают условию неподвижности центра масс.



Рис. 7.2. Формы нормальных колебаний молекул H_2O , SO_2 и Cl_2O [104]

Для полного описания внутреннего движения атомов в группе СХ достаточно одного (локально-полносимметричного) валентного v(CX) колебания и двух деформационных $\delta_s(CX)$ и $\delta_{as}(CX)$ колебаний, происходящих во взаимно-перпендикулярных плоскостях (в случае высокой симметрии они вырождены). Иногда вместо индексов *s* и *as* в данном случае используют обозначения *«ip»* (*in-plane* — 'в плоскости') и *«oop»* (*out of plane* — 'вне плоскости').

Форму и симметрию колебаний групп CX_2 и CX_3 рассмотрим на примере молекулы пропана, C_3H_8 , принадлежащей, как и молекула воды, к точечной группе $C_{2\nu}$ (рис. 7.3). Всего молекула пропана имеет $3 \cdot 11 - 6 = 27$ колебательных степеней свободы, из них — по числу связей — 10 являются валентными, а остальные 17 — деформационными колебаниями.



Рис. 7.3. Модель молекулы пропана C₃H₈ с указанием плоскостей симметрии

Начнем с рассмотрения валентных колебаний.

В метильной СН₃-группе возможны 3 валентных колебания: одно из них представляет собой одновременное растяжение/сокращение всех С–Н связей, а при двух других (v_{as} (CH₃)) одна из связей С–Н растягивается, а две другие сокращаются (заметим, что в группе симметрии C_{3v} последние вырождены). При наличии в молекуле двух метильных групп (у которых всего 6 СН-валентных колебаний) для первого колебания (v_s (CH₃)) возможны случаи, когда фазы растяжения/сокращения связей обеих групп совпадают между собой (такое колебание будет полносимметричным в рамках молекулы) или противоположны друг другу (такое колебание будет антисимметричным относительно оси C_2 и плоскости σ_v , но симметрично относительно плоскости σ'_v , которая совпадает с плоскостью молекулы, т.е. иметь тип симметрии B_2). Для четырех колебаний v_{as} (CH₃) в молекуле пропана также возможны случаи совпадающих и противоположных фаз, всего — 4 комбинации, попадающие в типы симметрии A_1, A_2, B_1 и B_2 .

В метиленовой CH₂-группе два валентных колебания: одно из них — $v_s(CH_2)$ — полносимметрично, другое — $v_{as}(CH_2)$ — антисимметрично относительно оси C_2 и плоскости σ'_v , но симметрично относительно плоскости σ_v и поэтому относится к типу симметрии B_1 . Переходя к описанию деформационных колебаний, отметим, что в любом тетраэдрическом узле |

 $(CX_4, -CX_3, -CX_2, -CX_-)$

их число равно пяти.

Деформационные колебания группы CH₃ можно условно подразделить по формам на «внутренние», сопровождающиеся, в основном, изменением углов HCH, и «внешние», связанные с изменением углов HCC. Для первых — аналогично случаю валентных колебаний — возможны случаи одновременного увеличения/уменьшения всех трех углов HCH (одно δ_s (CH₃)-колебание), либо увеличение одного из углов при уменьшении двух других (два δ_{as} (CH₃)-колебания, которые в группе симметрии C_{3v} также вырождены). При различном комбинировании фаз двух δ_s (CH₃) и четырех δ_{as} (CH₃)-колебаний получаем в целом в молекуле пропана шесть внутренних деформационных колебаний метильных групп типов симметрии A_1 и B_2 , а также A_1 , A_2 , B_1 и B_2 соответственно.

Внешние деформационные колебания группы CH₃ обозначают обычно буквой р, иногда с индексами *s* и *as*. При этих колебаниях метильной группы, связанной связью C–C с центральным атомом углерода, один из углов H–C–C уменьшается (увеличивается), а два других увеличиваются (уменьшаются). В группе CH₃ всего два (независимых) внешних деформационных колебания, и в группе симметрии C_{3v} , где нет различий между атомами водорода, они были бы вырождены. Однако в молекуле пропана один из атомов H лежит в плоскости молекулы и эти два колебания имеют разную симметрию относительно плоскости σ'_v , а именно: ρ_s (CH₃) при изменении угла H–C–C для атома водорода, лежащего в этой плоскости, и ρ_{as} (CH₃) для любого из двух других. Комбинация фаз двух ρ_s (CH₃) колебаний двух метильных групп в молекуле пропана приводят к типам симметрии A_1 и B_2 соответствующих колебаний и к типам симметрии A_2 и B_1 для колебаний ρ_{as} (CH₃).

Для наглядного описания форм деформационных колебаний их обозначают также буквами или индексами латинского алфавита. Так, $\delta_s(CH_3)$ -колебание называют зонтичным и обозначают как $\delta_u(CH_3)$ — от английского *umbrella* 'зонт'. Колебания $\rho_s(CH_3)$ по аналогии с движением веера называют веерными и обозначают как $\rho_{wag}(CH_3)$, колебания $\rho_{as}(CH_3)$ — маятниковыми и обозначают как $\rho_{rock}(CH_3)$.

В центральном узле одно из деформационных колебаний отвечает изменению угла С-С-С. Иногда такие колебания, называемые скелетными, обозначают буквой γ. Очевидно, колебание γ(ССС) полносимметрично.

Для конкретизации форм четырех оставшихся колебаний собственно группы CH₂ опять применяют англоязычные сокращения либо, реже, символы δ или ρ с подстрочными англоязычными индексами.

В СН₂-группах выделяют «ножничные» колебания — *sciss*(CH₂) (от английского *scissoring*) или, редко, δ_{sc} . Форма ножничных колебаний соответствует движению ножниц. Колебания ρ_s (CH₂), симметричные относительно плоскости молекулы σ'_v , по аналогии с движением веера называют веерными и обозначают как *wag*(CH₂) или ρ_{wag} (CH₂) от английского *wagging*. Колебания ρ_{as} (CH₂), антисимметричные относительно плоскости молекулы σ'_v , то есть аналогичные движению маятника перпендикулярно плоскости страницы, называют маятниковыми и обозначают как *rock*(CH₂) или ρ_{rock} (CH₂) от английского *rocking*. Колебательно-вращательное движение CH₂-группы называется крутильно-деформационным колебанием *tw*(CH₂) или ρ_{tw} (CH₂) (от английского *twisting*).

Рассмотренные sciss(CH₂), tw(CH₂), wag(CH₂) и rock(CH₂)колебания в молекуле пропана относятся к типам симметрии A_1 , A_2 , B_2 и B_1 соответственно. Напомним, что в данной группе симметрии C_{2v} для выбора цифрового индекса, то есть рассмотрения симметричности/антисимметричности относительно плоскости в качестве таковой берется плоскость σ_p , т.е. плоскость группы CH₂.

Ясно, что два валентных колебания С–С в молекуле пропана (то есть $v_s(CC)$), отвечающее одновременному удлинению связей, и $v_{as}(CC)$, когда их длины меняются в противофазе) имеют типы симметрии A_1 и B_2 .

Внутреннему вращению метильных групп относительно связей С–С отвечают так называемые крутильные колебания, обозначаемые как τ (CH₃) (или *tors*(CH₃) от английского *torsion*). Комбинация фаз (направлений вращения) двух метильных групп приводит к двум крутильным колебаниям в молекуле пропана, имеющим типы симметрии A_2 и B_1 .

В качестве иллюстрации в таблице 7.6 приведены формы всех колебаний аналога молекулы пропана — молекулы октафторпропана C_3F_8 , показано их распределение по типам симметрии, на основании чего (а также с привлечением расчетных данных) проведено полное отнесение колебательных спектров молекулы.

Таблица 7.6. Частоты и формы колебаний молекулы C₃F₈

Тип	Частоты колебаний (см ⁻¹)		Условное отне-
симметрии	эксперимент	расчет	сение
A 1	1370	1368	$v_{c}(CF_{2})$
1	1298	1297	$v_{ac}(CF_3)$
	1155	1154	$v_{s}(CF_{2})$
	780	772	$v_{s}(CC)$
	665	665	$sciss(CF_2)$
	547	547	$\delta_{as}(CF_3)$
	383	384	$wag(CF_3)$
	315	310	$\delta_s(CF_3)$
	151	141	γ(CCC)
A_2	1247	1247	$v_{as}(CF_3)$
		546	$\delta_{as}(CF_3)$
	347	347	$tw(CF_2)$
	257	258	$rock(CF_3)$
		40	$\tau(CF_3)$
B_1	1315	1315	$v_{as}(CF_3)$
	1265	1259	$v_{as}(CF_2)$
	623	620	$\delta_{as}(CF_3)$
	461	462	$rock(CF_2)$
	276	273	$rock(CF_3)$
		40	$\tau(CF_3)$
B_2	1350	1351	$v_s(CF_3)$
	1210	1214	$v_{as}(CF_3)$
	1008	1006	$v_{as}(CC)$
	732	735	$\delta_s(CF_3)$
	538	539	$\delta_{as}(CF_3)$
	337	336	$wag(CF_2)$
	217	218	$wag(CF_3)$

В заключение раздела отметим, что, как правило, асимметричные валентных колебания происходят на больших частотах, чем симметричные валентные колебания, а частоты валентных колебаний значительно превышают частоты деформационных колебаний [105]. Данная зависимость прослеживается в таблицах 7.5 и 7.6.

7.2. Локальные и квазилокальные фононы; характерные локальные моды на примере решетки типа алмаза

Перейдем к рассмотрению локальных колебаний в твердых телах. Очевидно, что при появлении в регулярной решетке дефектов (в частности — атомов примеси) фононный спектр кристалла будет искажаться. В самом простом случае можно проанализировать систему уравнений движения линейной (одномерной) цепочки атомов, в которой один из атомов замещен на примесный, в предположении неизменности упругих постоянных. Это проделано, например, в [9]. Под влиянием колебаний дефектного атома соседние атомы решетки несколько меняют характер своих колебаний. Так как при удалении от примесного атома величина деформации резко уменьшается, решение системы будет иметь вид затухающей функции, которая в пределе равенства масс дефектного и регулярного атомов должна переходить в нормальное колебание решетки. Если масса чужеродного атома много меньше массы атомов решетки, частота локального колебания может стать больше, чем максимальная частота колебаний ненарушенной исходной решетки, то есть больше предельной частоты акустических фононов (или оптических в случае нескольких атомов в элементарной ячейке). Такому колебанию можно поставить в соответствие квант энергии, называемый локальным фононом [9].

Определенные виды примесей, особенно очень тяжелые, могут приводить к локализованным колебаниям, обладающим узким диапазоном частот в области разрешенных фононных частот исходного кристалла. Их взаимодействие с решеткой носит более сложный характер, колебания характеризуются сильно увеличивающейся амплитудой колебания примесного атома, с увеличением концентрации примеси при перекрытии деформированных областей фононы приобретают способность перемещаться по решетке, т. е. возникает квазилокализованное состояние. Такие возмущения называют квазилокальными фононами.

Таким образом, колебательные свойства примесного атома в твердом теле определяются следующими факторами: 1) массой атома примеси и силами его взаимодействия с окружением, которые в совокупности определяют частоту колебания; 2) положением примеси в кристаллической решетке или локальной координацией в аморфной матрице, которые определяют симметрию позиции, занятой атомом примеси, а значит, и правила отбора для соответствующих переходов. Локальные и квазилокальные фононы могут возникать в объеме, на границе раздела или на поверхности твердых тел. В данном разделе мы рассмотрим их проявление в ИК-спектрах объемного материала на примере кремния.

Кристаллическая решётка кремния является кубической гранецентрированной решеткой типа алмаза (рис 7.4). Она представляет собой две кубические гранецентрированные решётки Бравэ, сдвинутые на четверть длины пространственной диагонали куба. Такой же решёткой обладает германий. Постоянная решетки кремния равна a = 0,54307 нм.



Рис. 7.4. Кристаллическая решетка кремния. Этапы построения (*а*—*г*); кубическая гранецентрированная решетка типа алмаза (*д*)

Основными технологическими примесными атомами в кристаллической решетке кремния являются кислород, углерод, азот и водород; наиболее часто используемыми атомами легирующей примеси — бор (Ш группа), фосфор, мышьяк, сурьма (V группа). Рассмотрим, как они проявляются в инфракрасных спектрах.

Кислород в кристаллическом кремнии располагается в междоузлиях и представляет собой электрически нейтральную примесь внедрения. В зависимости от условий выращивания кристалла концентрация кислорода варьируется от 10^{15} до 10^{18} ат см⁻³ [106]. В междоузлии атом кислорода занимает так называемое мостиковое положение между двумя атомами Si, образуя структуру с локальной симметрией С_{2v} (рис. 7.5). Три поступательные степени свободы изолированного атома переходят в три его колебания в матрице решетки. Колебание вдоль направления биссектрисы угла Si-O-Si называют симметричным валентным $v_s(SiO)$ или деформационным $\delta_h(SiOSi)$, потому что в процессе колебания происходит как синфазное изменение длин связей, так и изменение валентного угла (концевые атомы закреплены, поэтому разделение колебаний на валентные и деформационные по большому счету теряет смысл). Колебание под прямым углом к оси C₂ в плоскости Si-O-Si называют антисимметричным валентным колебанием v_{as}(SiO) (длины связей Si-O меняются в противофазе). Третье колебание атома кислорода происходит в направлении, перпендикулярном плоскости Si-O-Si; это колебание называют маятниковым деформационным колебанием δ_r (хотя логичнее было бы назвать его веерным).



Рис. 7.5. Положение примесных атомов кислорода в матрице Si. Указаны направления смещений атома примеси, обозначения и типы симметрии соответствующих колебаний

Анализ изотопных сдвигов частот при замене O^{16} на O^{17} и O^{18} , а также измерения относительных интенсивностей полос валентных колебаний Si– O^{16} и Si– O^{18} показали, что линии в ИК-спектрах при 1205, 1106 и 515 см⁻¹ обусловлены колебаниями находящегося в кремнии кислорода, а именно — $v_{as}(SiO)$, $v_s(SiO)$ и δ_r -колебаниями.

При повышении концентрации примесных атомов кислорода в кремнии в структуре образуется дефект вакансия плюс атом кислорода. Считается, что полосы при 830 и 889 см⁻¹ в образцах с-Si связаны с колебаниями кислорода вблизи вакансии [106, 107].

Углерод в кристаллическом кремнии (типичная концентрация ~ 10^{18} ат·см⁻³) является электрически нейтральной, а бор — легирующей примесями замещения (рис. 7.6), то есть замещают в решетке один из атомов кремния. Образующиеся структуры относятся к точечной группе T_d . В ИК-спектрах активно одно антисимметричное валентное (трижды-вырожденное) колебание типа симметрии F_2 , частота которого составляет 607 см⁻¹ в случае примесного атома углерода и 621 см⁻¹ для примесного атома бора [106, 107].



Рис. 7.6. Положение примесных атомов замещения в матрице Si и обозначение и тип симметрии соответствующего колебания (на примере углерода)

С присутствием азота в кристаллах Si связывают полосы поглощения при 963 и 764 (766) см⁻¹, локальная структура которых требует уточнения [106, 107].

Водород образует химические связи с оборванными на дефектах связями атомов кремния либо располагается в междоузлиях в молекулярной форме. Атомы и молекулы водорода могут также встраиваться в кристаллическую решетку вблизи замещающих и междоузельных примесей и других дефектов. К колебаниям связей Si–H в объеме кристаллического кремния относят полосы при 2210, 2191, 2178, 2123, 2048, 1994, 1950, 1946 см⁻¹, к деформационным колебаниям фрагментов с участием атомов водорода — полосы 812 и 791 см⁻¹.

На рис. 7.7, а приведены спектры оптической плотности монокристаллов кремния в области многофононного решеточного поглощения кремния для двух образцов, выращенных по методу зонной плавки и по методу Чохральского. Из рисунка видно, что в спектре, изображенном сплошной линией, помимо полос, относящихся к многофононному поглощению (ср. рис. 5.8 и 5.9), наблюдаются дополнительные хорошо выраженные полосы поглощения на волновых числах 1107 и 515 см⁻¹. Эти полосы наблюдаются в кремнии, выращенном методом Чохральского, в котором в большом количестве присутствуют технологические примеси кислорода (а также может содержаться большое количество примеси углерода).



Рис. 7.7. Спектры оптической плотности высокочистого монокристаллического кремния, выращенного методом зонной плавки (штриховая линия) и полученного методом Чохральского (сплошная линия) (*a*) и разностный спектр данных оптических плотностей (*б*)

На рис. 7.7, *б* приведен разностный спектр оптических плотностей двух рассмотренных выше образцов. Помимо полос, относящихся к колебаниям междоузельного кислорода (включая слабые полосы, незаметные на рис. 7.7, *a*), на спектре видна узкая полоса на 607 см⁻¹, относящаяся к колебаниям атомов углерода. На эту полосу всегда накладывается сильная полоса двухфононного поглощения на 610 см⁻¹ (см. рис. 7.7, *a*)Таким образом, мы видим, что в случае небольшого отличия масс атомов примеси от масс атомов регулярной решетки, локальные фононы проявляются в области, характерной для решеточного поглощения.

7.3. Поглощение на поверхностных локальных фононах в наноструктурах на основе кремния

Локальные колебания возникают не только вблизи дефектов кристаллической решетки или примесей, находящихся в объеме материала, но и вблизи дефектов и химических групп, расположенных на его поверхности, а также адсорбционных комплексов. Такие колебания с точки зрения физики твердого тела можно также рассматривать как локализованные на поверхности (мы можем назвать их локальными поверхностными) фононы, в то время как с точки зрения аналитической химии мы имеем дело с колебаниями «поверхностных» групп. К локализации фононов могут приводить и дефекты поверхности, например, протяженные дефекты типа ступенек [108]. Отметим, что в данном разделе мы не рассматриваем фононы, связанные с возбуждением колебаний на всей поверхности кристалла, которая сама по себе является огромным дефектом по отношению к кристаллической решетке, будучи ее границей.

Для изучения особенностей поглощения на локализованных на поверхности фононах нам следует выбрать материал, который, вопервых, имеет высокую концентрацию инфракрасно-активных поверхностных групп. При этом интерес может представлять материал с достаточно исследованными поверхностными группами, которые видоизменяются под воздействием простых факторов, например, при выдержке в атмосфере воздуха. Во-вторых, этот материал должен быть прозрачен в большом диапазоне спектра для возможности наблюдения как валентных, так и деформационных локальных колебаний. В этом плане большой методический интерес представляет неоднократно упоминавшийся в пособии пористый кремний (будем обозначать его для краткости por-Si). На его примере мы сможем рассмотреть структуру поверхностных групп, их номенклатуру (наименование и обозначение) и классификацию, симметрию соответствующих колебаний и характеристические области частот.

Для дальнейшего анализа отметим, что при обозначении групп, находящихся на поверхности, атомы, расположенные «внутри» кристалла, заключаются в скобки. Так, обозначение (Si_{4-x})–SiH_x (x = 1—3) подразумевает, что атомы водорода связаны с атомом кремния, расположенном в верхнем слое кристалла. Однако чаще при описании расположенных на поверхности групп (и рассмотрении их колебаний) применяют краткие обозначения, то есть —SiH_x или SiH_x.

Поверхность монокристаллического кремния, обозначаемого обычно как с-Si, полученного в различных условиях (за исключением свежего скола в сверхвысоком вакууме), всегда покрыта какими-либо группами. Это могут быть гидридные SiH_x и галоген-содержащие SiX_x-группы (x = 1, 2, 3), метильные Si–CH₃, метиленовые Si–CH₂ и метиновые Si–CH-группы, группы Si–CR_x, где R — органический радикал, а также различные кислород- и водородсодержащие группы.

Аналогично поверхность пористого кремния вследствие технологии его формирования (см. Приложение) пассивирована атомами водорода (то есть на его поверхности находятся гидридные SiH_xгруппы), а также может содержать SiF_x-группы. При хранении por-Si на воздухе его поверхность активно сорбирует органические загрязнения и окисляется, то есть в приповерхностном слое возникают различные кислородсодержащие группы, которые постепенно трансформируются в островки оксида кремния различной стехиометрии; при этом на поверхности также образуются гидроксильные группы Si–OH. Наличие последних изменяет свойства поверхности с гидрофобных на гидрофильные, что приводит к активной адсорбции воды из атмосферы.

7.3.1. Поверхностные структуры в кристаллах с решет-кой типа алмаза

Так как в кремниевом компоненте por-Si сохраняется кристаллическая структура кремния (см. Приложение), предварим анализ локальных колебаний в пористом материале рассмотрением поверхностных структур кремния, которые характерны и для других материалов, имеющих кристаллическую решетку типа алмаза (алмаз, германий). Локальные участки поверхности свежеприготовленного (*asprepared*) por-Si по своей структуре и составу сходны с гидрированной, то есть покрытой гидридными группами, поверхностью кристалов с решеткой типа алмаза. Поэтому рассмотрим возможное расположение гидридных групп на поверхностях различной кристаллографической ориентации у кристаллов указанного типа. Под поверхностью будем подразумевать переходный поверхностный слой в несколько атомных монослоев, структура которого отличается от структуры объема кристалла.

Пусть поверхность формируется за счет раскола кристалла, в результате которого у атомов, расположенных на поверхности, возникает ненасыщенная валентность (иначе говоря, «оборванная» ненасыщенная химическая связь или неспаренный электрон). Если на поверхности нет посторонних атомов, то у атомов наружной кристаллографической плоскости остается единственная возможность насыщения связей — образование связей между соседними атомами. При этом происходит некоторое смещение поверхностной плоскости в направлении объема кристалла по нормали к поверхности, которое называется релаксацией, и смещение атомов параллельно поверхности, которое называется реконструкцией.

Атомы верхнего слоя поверхностей (001) и кристаллографически эквивалентных им поверхностей (100) имеют по 2 оборванные связи (рис. 7.8, *a*).



Рис. 7.8. Схематичное изображение вида сверху двух верхних слоев идеальной 1×1 (*a*) и реконструированной по типу 2×1 (*б*) поверхности Si(001). Крупные светлые кружки — атомы первого слоя, мелкие черные — второго. Изогнутые линии — оборванные связи атомов первого слоя (по работе [109])

В простейшем случае реконструкции соседние атомы поверхностного слоя объединяются в пары с образованием ковалентной химической связи, параллельной поверхности, которые называются димерами.

В димере атомы кремния сближаются друг с другом, одновременно удаляясь от соседних атомов, образовавших другие димеры. При этом период решетки на поверхности в одном направлении удваивается, а в другом не изменяется, так как не изменяется расстояние между атомами (рис. 7.8, δ). Такая реконструированная поверхность обозначается как Si(001)2×1 или просто 2×1. Димер, у которого атомы расположены на одном уровне относительно кристаллографической поверхности, называется симметричным. В некоторых случаях атомы, образующие димер, находятся на разных расстояниях от атомов второго слоя, то есть связь в димере наклонена относительно поверхности (рис. 7.9, ∂ и 7.10). Такие димеры называются асимметричными или наклонными (*buckled*, *tilted*).



Рис. 7.9. Схематичное изображение вида сверху (*a*) и сбоку (*б*) верхних слоев реконструированной по типу 2×1 поверхности Si(001) в предположении двойной связи. Возможный вид связи в димерах: двойная ковалентная (*в*), одинарная бирадикальная (*г*), частично ионная (*д*) [110]. Уменьшение размеров кружков соответствует удалению атомов от поверхности

Образование одной химической связи между атомами кремния на поверхности оставляет открытым вопрос о том, что происходит со второй ненасыщенной валентностью атомов. Проще всего было бы считать связь в димере двойной (рис. 7.9, a - b), однако имеются основания считать, что вторая связь (π -связь) очень слаба. Это делает возможным образование бирадикалов (т.е. структур, валентность которых так и остается ненасыщенной), рис. 7.8, *г*, или так называемых цвиттер-ионов с частично ионным характером связи [110], рис. 7.9, *д*. Последнее и приводит, вероятно, к образованию наклонных димеров.

Соотношение между числом симметричных и асимметричных димеров на поверхности зависит от температуры, а взаимодействие между соседними рядами димеров может приводить к упорядочению их расположения. Так, соседние димеры могут быть повернуты в одну или разные стороны в пределах ряда или в соседних рядах. Например, может возникнуть структура с- (4×2) , в которой ближайшие в ряду и в соседних рядах димеры наклонены в противоположных направлениях (рис. 7.10) [111—113].



Рис. 7.10. Димеры на реконструированной поверхности Si(100)с- (4×2) : вид сверху, на котором белые и черные большие кружки обозначают верхние и нижние атомы димеров соответственно, а мелкие черные кружки соответствуют атомам следующего слоя [113] (*a*) и шаростержневая модель трех верхних слоев поверхности [112] (*б*)

Реконструкция 2×1 и с-(4×2) является типичной для атомночистых поверхностей (001) кристаллов с решеткой типа алмаза. Релаксация и реконструкция поверхности имеет место не только при сколе в сверхвысоком вакууме, формирующем атомно-чистую поверхность, но и в процессах физической и химической адсорбции. Например, поверхность монокристаллического кремния, подвергнутого электрохимическому травлению в плавиковой кислоте (то есть поверхность пористого кремния), также реконструирована [114]. В этом случае ненасыщенные связи поверхностных атомов кремния насыщаются атомами водорода и, возможно, фтора.

На рис. 7.11 приведены схематичные изображения групп, которые могут находиться на перестроенной (100)2×1 поверхности кристаллической решетки типа алмаза: симметричного димера (*a*) и симметричного димера, атомы которого связаны с атомами водорода (δ). Показано также возможное относительное расположение дигидридных (SiH₂) групп, которые могут находиться как рядом с димерными структурами (*в*), так и рядом друг с другом (*neighbouring dihydrides*) (*г*). В случае соседствующего (смежного) расположения дигидридных групп возникает ван-дер-ваальсово взаимодействие между атомами водорода, порождающее силы отталкивания, которые могут быть уменьшены за счет наклона или поворота групп (рис. 7.11, *д*, *e*) [115].

Согласно расчетам, проведенным в рамках несамосогласованного варианта метода жесткой связи с параметрами, полученными в приближении локальной плотности [116], а также методом молекулярной динамики с использованием полуэмпирических авторских потенциалов [117], наименьшую энергию из приведенных на рис. 7.11 конфигураций имеет вариант (*в*).

На реконструированной поверхности Si(001)2×1 могут также располагаться тригидридные SiH₃-группы, однако такая конфигурация менее устойчива [118].

Помимо рассмотренных выше «атомно-гладких» поверхностей большой интерес представляют так называемые вицинальные поверхности получаемые скалыванием под небольшим углом к основным граням кристалла. Они представляют собой плоские террасы, разделенные одноатомными ступенями, имеющими изломы и выступы. На террасах соблюдаются общие правила реконструкции поверхности. Например, на вицинальной поверхности Si(001) будут присутствовать террасы с реконструкцией по типу 2×1 и упоминавшиеся выше SiH_x-группы.



Рис. 7.11. Схематичные изображения различных поверхностных групп на реконструированной поверхности $(100)2\times1$ кристаллической решетки типа алмаза: (*a*) симметричный димер, (*б*) симметричный димер, терминированный водородом, (*в*) смежные дигидридная группа, (*г*) смежные дигидридные группы, (*д*) смежные наклоненные дигидридные группы, (*е*) смежные повернутые дигиридные группы. Черные кружки обозначают атомы элемента решетки, белые кружки — атомы водорода. Диаметр черных кружков уменьшается при удалении от поверхности кристалла. При виде сбоку часть атомов заслоняется. По работе [115]

На террасах вицинальной поверхности Si(111) могут присутствовать моногидридные и — менее устойчивые — тригидридные группы кремния, на краях и углах-выступах ступеней — горизонтальные моногидриды (связь Si-H параллельна поверхности), а также вертикально и горизонтально расположенные, называемые иногда напряженными, дигидридные группы, в которых значения валентных углов H–Si–H отличаются от идеальных (рис. 7.12) [119].

В данном разделе были рассмотрены преимущественно структуры, знание которые понадобится для анализа локальных колебаний и ИК-спектров пористого кремния. Для дополнительного изучения состава и структуры поверхности кремния можно рекомендовать, например, [120].



Рис. 7.12. Атомарная структура поверхности Si(111), терминированной водородом (черные шарики обозначают атомы кремния, белые — водорода) [119]

7.3.2. Свежеприготовленный пористый кремний: структура поверхности, локальные колебания, ИК-спектры

Локальные участки поверхности пористого кремния похожи на вицинальные поверхности кристалла с большим количеством точечных и протяженных дефектов, зависящим от условий формирования материала (см. Приложение).

В таблице 7.7 приведены формы и типы симметрии колебаний поверхностных групп SiH_x.

Таблица 7.7. Формы колебаний SiH_x-групп, присутствующих на поверхности кремния



^{7.1)} Устаревшее — $\delta_u(SiH_3)$.

Смещения атомов кремния при этих колебаниях малы и не указаны на рисунках. Следует отметить, что при расположении на дефектной локально-неоднородной поверхности группы SiH_x могут не принадлежать к точечным группам симметрии, указанным в таблице, а колебания — не обладать соответствующими типами симметрии. Наблюдаемые частоты колебаний этих групп зависят от их локального окружения, а оно, в свою очередь, определяется той позицией, которую занимает группа.

Отнесение полос поглощения к колебаниям SiH_x-групп на поверхности монокристаллического кремния основывается на результатах ИК-спектроскопии с использованием поляризованного излучения. Поляризация излучения играет принципиальную роль при отнесении полос в спектрах кристаллов, так как интенсивность полос ИК-поглощения пропорциональна квадрату производной индуцированного дипольного момента по смещениям атомов, а значит, зависит от ориентации вектора \vec{E} световой волны относительно дипольного момента рассматриваемого осциллятора (поверхностной группы). Отметим, что валентные колебания гидридных групп на поверхности с-Si изучены намного детальнее, чем деформационные (за исключением ножничных колебаний дигидридной группы). Это связано с невозможностью использования в низкочастотной спектральной области метода НПВО, так как кристалл приставки НПВО должен иметь показатель преломления, обеспечивающий условие наблюдения полного внутреннего отражения (выражение (2.33)) при высоком показателе преломления кремния (равном 3,4), и одновременно быть прозрачным в исследуемом спектральном диапазоне.

Состав поверхностных групп исследуют также методами массспектроскопии, дифракции низкоэнергетичных электронов, фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением, электронной и зондовой микроскопии и др.

Отнесение наблюдаемых полос в ИК-спектрах пористого кремния к тем или иным группам на его поверхности остается неоднозначным [45, 54, 121]. Причиной этого является разнообразие состава и локальных конфигураций поверхностных групп вследствие высокой шероховатости микрорельефа и возможности расположения группы на том или ином поверхностном дефекте, что приводит, в свою очередь, к смещению, уширению и перекрыванию полос поглощения (см., например, [122]). Так, стерическое взаимодействие поверхностных групп влияет на частоты их колебаний: например, частоты колебаний смежных и изолированных дигидридов отличаются на 10—20 см⁻¹ [123].

В спектрах свежеприготовленного пористого кремния (рис. 7.13) можно выделить три области полос поглощения: (A) — область 550— 750 см⁻¹ низкочастотных деформационных колебаний SiH_x-групп и полос многофононного поглощения и примесей углерода и бора в кремнии (см. разделы 5.4 и 7.2); (Б) — область 890—930 см⁻¹ ножничных колебаний группы SiH₂ и (C) — область 2050—2170 см⁻¹ Si–H-валентных колебаний (групп SiH_x и димеров, терминированных водородом).

a



Рис. 7.13. Спектр пропускания свежеприготовленного пористого кремния в широком диапазоне (*a*) и области низкочастотных деформационных колебаний (б)

В области (А) (рис. 7.13) наблюдается полоса сложного контура, максимумы которой, в зависимости от локальной морфологии образца рог-Si, лежат вблизи 616 или 622—628 и 662—665 см⁻¹. В литературе первые две полосы относят к деформационному колебанию групп SiH, имеющих различное локальное окружение [124], или, без четкой дифференциации, к деформационным колебаниям групп SiH и SiH₂ [124—126]. Полосу при 616 см⁻¹ также относят к искаженной многофононной моде кремния [127]. Отнесение соседней полосы при 665 см⁻¹ к веерному колебанию группы SiH₂ [45, 124] подтверждено исследованием анизотропии поглощения на локальных колебаниях [54], то есть зависимости интенсивности полос от поляризации падающего излучения. Кроме того известно, что частоты деформационных колебаний тетраэдрических групп CX₂ увеличиваются при переходе от маятниковых к веерным и далее к ножничным [105].

Отнесение полосы при 910—918 см⁻¹ в области (Б) к ножничным колебаниям смежных или расположенных на удалении друг от друга SiH₂-групп является общепринятым [45, 54, 123].

В области (С) наблюдается полоса с несколькими максимумами. С использованием математических процедур разделения контура на составляющие (рис. 7.14) можно выделить полосы валентных колебаний SiH_x-групп с максимумами при 2072, 2089, 2102, 2111, 2119, 2140 и 2145 см⁻¹ [54], относительная интенсивность которых также зависит от локальной морфологии образца. Из-за локальной неоднородности поверхности пористого кремния эти полосы в несколько раз (и даже на порядок) шире полос валентных SiH_x-колебаний в монокристаллическом кремнии: например, на гидрированной поверхности с-Si(111) полуширины линий составляют менее одного обратного сантиметра [114], а в пористом кремнии они достигают 10 см⁻¹ и более.

Отметим, что для выделения лоренцевых составляющих используют двойное дифференцирование кривой, так как абсциссам максимумов функции (спектра коэффициента поглощения) отвечают абсциссы (волновые числа) минимумов ее второй производной, а в точках перегиба графика функции ее вторая производная равна нулю (меняет знак).

Уточнить отнесение некоторых полос позволяет исследование спектров поглощения анизотропных пленок пористого кремния (формируются из с-Si с ориентацией поверхности (110)) в поляризованном излучении. В разделе 3 введено обозначение таких пленок как por-Si(110).



Рис. 7.14. Спектр коэффициента поглощения для образца por-Si(110) в области валентных SiH_x-колебаний с разложением полосы на лоренцевы составляющие (*a*); вторая производная коэффициента поглощения (δ)

В работе [54] полоса с максимумом при 2072 см⁻¹ отнесена к валентным колебаниям группы SiH; полосы при 2089 и 2102 см⁻¹ — к симметричным и антисимметричным колебаниям таких связей в димерах, терминированных водородом; полосы при 2111 и 2119 см⁻¹ к колебаниям $v_{s,as}$ (SiH₂), а полосы при 2140 и 2145 см⁻¹ — к колебаниям напряженных дигидридных групп, которые присоединены к соседним атомам кремния либо находятся на краях ступеней или соседствуют с SiH-группами [54, 119]. Последние полосы относят также к колебаниям SiH₃-групп [45, 114].

Литература о фторсодержащих группах в пористом кремнии не столь многочисленна. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов свидетельствует, что поверхность кремния, обработанная плавиковой кислотой, покрыта преимущественно SiH_x-группами с небольшим количеством SiF_x-групп [128] (однако результаты термодесорбции [129] не подтверждают наличия на ней последних). При наличии на поверхности por-Si фторированных участков можно ожидать присутствия в спектрах полос поглощения валентных (в диапазоне 930—810 см⁻¹) и деформационных (около и ниже 300 см⁻¹) колебаний групп SiF_x [130, 131].

7.3.3. Выдержанный на воздухе пористый кремний: структура поверхности, локальные колебания, ИКспектры

Вследствие высокой удельной площади поверхности пористый кремний активно адсорбирует органические загрязнения из окружающей среды, которые могут разлагаться на его поверхности в процессе формирования и хранения. Образующиеся при этом на поверхности рог-Si Si–CH_x-группы обуславливают появление в ИК-спектрах полос, характерных для углеводородов. В области 2830—3000 см⁻¹ наблюдается частично разрешенная полоса, относящаяся к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям метильных Si–CH₃, метиленовых Si–CH₂ и метиновых Si–CH-групп с максимумами при 2856, 2927 и 2958 см⁻¹ (рис. 7.15). Напомним, что в чистых углеводородах валентным колебаниям метильной группы (v_{as} (CH₃)) отвечают полосы при 2962 и 2872 см⁻¹, метиленовой группы (v_{as} (CH₂) и v_s (CH₂)) — при 2926 и 2853 см⁻¹ и метиновой — слабая полоса около 2890 см⁻¹ [132].



Рис. 7.15. Спектр оптической плотности пористого кремния, выдержанного на воздухе, в области валентных колебаний Si–CH_x-групп

При анализе интенсивности полос в спектрах следует учитывать, что, согласно теоретическим расчетам [133, 134], абсолютные интенсивности ИК-полос, относящихся к С– H_x -валентным колебаниям, в 2—4 раза меньше, чем полос, относящихся к аналогичным Si– H_x -колебаниям. Поэтому относительное количество CH_x- и SiH_x-групп на поверхности необходимо оценивать с учетом этого соотношения.

Слабые полосы с максимумами вблизи 1460 и 1380 см⁻¹ в ИКспектрах образцов пористого кремния относят к δ_{as} (CH₃) и δ_{s} (CH₃) колебаниям [121, 132, 135, 136], полосу при 1410 см⁻¹ — к ножничным δ_{sc} колебаниям метиленовой группы [121] (рис. 7.16). Полоса при 761 см⁻¹ может быть отнесена к валентному колебанию Si–C [137]. Заметим, что относительная интенсивность и положение полос, отнесенных к колебаниям Si–CH_x-групп, также зависят от морфологии пористого материала и их взаимодействия (см. стр. 203).



Рис. 7.16. Спектр пропускания пористого кремния, выдержанного на воздухе, в области деформационных колебаний Si-CH_x-групп

На рис. 7.17 приведен спектр пористого кремния, подвергнувшегося длительной (6 лет) выдержке в атмосфере окружающей среды, в котором ярко проявляются обсужденные выше полосы.

Полоса при 1460 см⁻¹ отвечает антисимметричному деформационному колебанию метильных групп F_{as} . Симметричное колебание δ_s проявляется при 1380 см⁻¹. Расщепление этой полосы в дублет может служить признаком наличия соседствующих метильных групп [132].

Полоса поглощения, отвечающая ножничным колебаниям метиленовых групп, находится при 1467 см⁻¹. Полосы 1467 см⁻¹ метиленовой группы и 1460 см⁻¹ метильной накладываются друг на друга и в спектрах разветвленных углеводородов трудно различимы.

При длительной выдержке на воздухе por-Si в его ИК-спектрах могут также возникать полосы, относящиеся к колебанию карбонильной группы >C=O [132] вблизи 1710 см⁻¹ (рис. 7.17).



Рис. 7.17. Спектр пропускания пористого кремния, длительно выдержанного на воздухе, в области колебаний Si–CH_x-групп

Для понимания причин появления новых линий при окислении por-Si обсудим вначале свойства формирующейся в естественных условиях оксидной пленки на поверхности кристаллического кремния, обработанного плавиковой кислотой. Согласно общепринятой модели [138], при взаимодействии кремния с кислородом воздуха и атмосферной влагой атомы кислорода внедряются в приповерхностные связи кремний-кремний (по кальке с английского *back bonds* эти связи называются 'обратными') и располагаются в междоузельном мостиковом положении, аналогичном тому, которое занимает примесный атом кислорода в объемной решетке (рис. 7.18).



Рис. 7.18. Внедрение кислорода в поверхность кремния [138]

Встраивание кислорода по обратным связям подтверждается, в частности, экспериментами по дифракции низкоэнергетичных электронов, которые свидетельствуют о сохранении структуры поверхности (типа ее реконструкции) на начальной стадии окисления [139] как на атомарно-чистых, так и на гидрированных поверхностях кремния.

В ИК-спектрах оксидной пленки, сформированной в естественных условиях на поверхности кремния, наличие связей Si–O проявляется линиями поглощения при 1085 и 460 см⁻¹ (рис. 7.19).



Рис. 7.19. Спектр пропускания монокристаллического кремния, выдержанного в атмосфере окружающего воздуха (a) и сразу после споласкивания в плавиковой кислоте (δ)

В случае por-Si, обладающего разветвленной гидрированной поверхностью, взаимодействие с воздухом также начинается со встраивания атомов кислорода по приповерхностным обратным связям кремний-кремний. В результате на поверхности por-Si образуются структуры, у которых в обратных связях поверхностного атома кремния могут оказаться один, два или три атома кислорода. Так, например, если с атомом кремния связан один атом водорода, возможно образование структур (O_ySi_{3-y})–SiH (y = 1, 2, 3), если два — (O_ySi_{2-y})– SiH₂ (y = 1, 2), если три — (OSi₃)–SiH₃. Внедрение более электроотрицательных (по сравнению с кремнием) атомов в обратные связи вызывает уменьшение длины связи Si–H, так как электроотрицательный атом оттягивает на себя электронную плотность от атома кремния. Это приводит к увеличению силовой постоянной связи Si–H, что приводит к возрастанию частоты валентных колебаний в группах SH_x. В результате в спектрах por-Si на начальной стадии окисления вблизи перечисленных в разделе 7.3.1 полос появляются дополнительные полосы в области бо́льших волновых чисел (рис. 7.20, полосы в области 2150—2300 см⁻¹), а интенсивность исходных полос колебаний Si–H_x уменьшается. Подчеркнем, что на данном этапе окисления количество SiH_x-связей не изменяется. Новые полосы относятся к колебаниям части присутствующих на поверхности SiH_x-групп, оказавшихся в измененном локальном окружении.



Рис. 7.20. Спектр коэффициента поглощения por-Si(110) на начальной стадии выдержки в атмосфере окружающего воздуха. Полоса $v_{as}(SiO_x)$ относится к антисимметричным колебаниям оксидов кремния (по работе [54])

Аналогичный эффект наблюдается и для полос деформационных колебаний гидридных групп. Так, например, по мнению авторов [140], полоса ножничных колебаний сдвигается от 915 к 840 см⁻¹, а, по мнению авторов [137], полоса при 665 см⁻¹ сдвигается к 775 см⁻¹.

Однако подобное отнесение не столь однозначно, особенно для полосы 665 см⁻¹, поскольку при окислении кремния в этой же области проявляются полосы деформационных колебаний нестехиометрических оксидов кремния и гидроксильных групп.

В процессе окисления атом кислорода может не только внедряться в междоузельное мостиковое положение, но и формировать более сложные конфигурации. В частности, предполагается, что могут формироваться приповерхностные группы Si=O с двойной связью между атомами кремния и кислорода [141, 142]. Согласно квантовомеханическим расчетам [143], полоса валентного колебания этой группы расположена вблизи 1230 см⁻¹; диапазон частот колебаний этой связи в силанолах находится в пределах от 1125 до 1247 см⁻¹ [144]. По мнению авторов [145], основанному на экспериментах с пленками оксида кремния разной толщины и разной стехиометрии, к валентному колебанию группы Si=O относится полоса 1180 см⁻¹ (1176 см⁻¹ по [146]). Однако экспериментально (методом ИКспектроскопии) эту группу обнаружить не удается, вероятно оттого, что относящаяся к ней полоса поглощения перекрывается с интенсивной полосой поглощения оксидов кремния, всегда присутствующих в окисленных образцах.

При дальнейшем окислении на поверхности por-Si образуются сначала нестехиометрические оксиды SiO_x, а затем — диоксид кремния SiO₂. Из-за сложной локальной морфологии в пленке естественно-окисленного пористого кремния они могут присутствовать одновременно.

Структурной основой кристаллических и аморфных модификаций диоксида кремния и нестехиометрических оксидов SiO_x является кремний-кислородный тетраэдр SiO_4 . На рис. 7.21 изображены два соединенных тетраэдра (пунктиром показаны химические связи Si–O, сплошными линиями — воображаемый тетраэдр O_4). В аморфных пленках сохраняется ближний порядок кристалла, практически не изменяются от тетраэдра к тетраэдру длины связей и валентные углы O–Si–O, но варьируются углы сочленения между основаниями тетраэдров (углы Si–O–Si) [147]. Изменение угла между тетраэдрами в диапазоне от 120 до 180° в аморфных модификациях SiO₂ возможно благодаря специфике гибридизации электронов атома кремния [148].

Аморфные пленки диоксида кремния, образующиеся на поверхности монокристаллов Si, имеют кольцеобразные структуры, ориентированные параллельно поверхности [147] — см. рис. 7.22, б.



Рис. 7.21. Сочленение кремний-кислородных тетраэдров. Черные кружки — атомы кремния, серые — кислорода



Рис. 7.22. Схематичное двумерное изображение кристаллического кварца (*a*) и аморфного диоксида кремния (*б*). Трехмерные тетраэдры заменены двумерными ячейками (четвертый атом кислорода тетраэдра выходит из плоскости рисунка). Черные кружки — атомы кремния, серые — кислорода

Отнесение полос в ИК-спектрах выдержанного на воздухе por-Si базируется на исследованиях, выполненных на диоксиде и нестехиометрических оксидах кремния. При этом необходимо помнить, что вследствие различной ориентации участков окисленной поверхности относительно падающего излучения, в спектрах могут проявляться как поперечные, так и продольные оптические моды. В ИК-спектрах аморфных пленок диоксида кремния [149, 150 и др.] наблюдаются три полосы, относящиеся к объемным поперечным оптическим (*TO*) модам колебаний (рис. 7.23). Это низкочастотная полоса маятникового колебания *rock*(OSi₂) (здесь интерпретация форм идет в терминах смещений атома кислорода при фиксированных атомах кремния) вблизи 460 см⁻¹, слабая полоса симметричного валентного колебания $v_s(OSi_2)$ при 800—810 см⁻¹ и полоса антисимметричного валентного колебания $v_{as1}(OSi_2)$ около 1076 см⁻¹. При этих колебаниях атом кислорода смещается аналогично его колебанию в примесном мостиковом состоянии в кристаллах кремния. Высокочастотное плечо последней полосы в районе ~ 1200 см⁻¹ приписывают антисимметричному валентному колебанию $v_{as2}(OSi_2)$, интенсивность которого низка.



Рис. 7.23. Спектр поглощения аморфной пленки a-SiO₂ толщиной 100 нм на подложке с-Si(100). На поле графика изображены формы колебаний соответствующих мод — маятникового (*rock*) и симметричного (*s*) и антисимметричного (*as*) валентных колебаний [149]

При колебании $v_{as1}(OSi_2)$ соседние атомы кислорода движутся в фазе, а при $v_{as2}(OSi_2)$ — в противофазе [149]. Помимо указанных четырех мод в спектрах аморфных пленок диоксида кремния могут также присутствовать полосы, относящиеся к полносимметричным валентным колебаниям колец, образованных связями Si–O [151] (см.

рис. 7.22, б), которые часто называются дыхательными модами.Частоты полос поглощения в спектрах аморфного диоксида кремния зависят от его плотности и от толщины слоя пленки, которые, в свою очередь, могут быть связаны между собой. Например, если в объемном образце оксида частота антисимметричной валентной *TO*моды составляет 1090 см⁻¹, то в тонком (~ 50 нм) слое она смещается до 1065 см⁻¹ [149, 152]. В зависимости от рыхлости оксида данная полоса может иметь полуширину от 70 см⁻¹ (для плотного оксида) до ≈ 100 см⁻¹ (для рыхлого).

Как было показано в разделе 5.5, в ультратонких пленках при наклонном падении *p*-поляризованного излучения могут наблюдаться не только поперечные, но и продольные оптические моды. В ультратонких пленках диоксида кремния некоторые авторы выделяют несколько поверхностных *TO*- и *LO*-мод, не анализируя возможные формы колебаний [149, 153]. К паре из *TO*- и *LO*-мод $v_{as1}(OSi_2)$ относят наиболее интенсивные в спектрах полосы при 1076 и 1256 см⁻¹ соответственно (рис. 7.23) [149].

На рис. 7.24, *а* видно, что спектр, зарегистрированный при наклонном падении на пленку *p*-поляризованного излучения, содержит новую интенсивную полосу (при 1256 см⁻¹) по сравнению со спектром, полученным при нормальном падении света (рис. 7.23). Спектр на рис. 7.24, *б* представляет собой результат вычитания спектра, полученного при нормальном падении света (для наглядности повторен на рис. 7.24, *в*), из спектра, зарегистрированного в случае наклонного падения (шкалы ординат нормированы).

Положение LO-моды $v_{as1}(OSi_2)$ с уменьшением толщины оксида смещается к большим частотам в отличие от поведения TOмод [145].

В работе [145] экспериментально показано, что при увеличении угла падения *p*-поляризованного излучения на пленку термического диоксида кремния SiO₂ толщиной 288 нм, выращенную на кремниевой подложке с-Si(111), не только увеличивается интенсивности поглощения на частоте продольных оптических фононов в области антисимметричного валентного колебания $v_{as1}(OSi_2)$, но также проявляется *LO*-мода на 814 см⁻¹ в области симметричной валентной моды, заметная как небольшой сдвиг исходной полосы 810 см⁻¹, и *LO*-мода на 507 см⁻¹ в области маятникового колебания (рис. 7.25).

213



Рис. 7.24. Спектр поглощения аморфной пленки a-SiO₂ в области антисимметричных валентных колебаний, зарегистрированный при падении *p*-поляризованного излучения под углом 60° (*a*); полосы *LO*- (б) и *TO*-мод (*в*). Шкалы ординат нормированы [149]



Рис. 7.25. Спектры оптической плотности пленки термического диоксида кремния SiO₂ толщиной 288 нм при нормальном и наклонном падении *p*-поляризованного излучения [145]

Частоты колебаний оксидов кремния SiO_x разной стехиометрии имеют разные значения (см, например, [154]). Так, при уменьшении *x* максимум полосы поглощения антисимметричного валентного колебания $v_{as1}(OSi_2)$ оксида, сформированного напылением с последующим отжигом, смещается в область меньших волновых чисел (от 1082 см⁻¹ при x = 2 до 980 см⁻¹ при x = 1), а частота симметричного $v_s(OSi_2)$ колебания, наоборот, возрастает с 800 до 875 см⁻¹; Частота маятниковых *rock*(OSi₂) колебаний также растет с увеличением *x* (рис. 7.26, 7.27 [155]). При формировании оксидов другой плотности (или толщины) положения полос могут иметь другие значения, однако направление их смещения остается прежним.

Смещение полос поглощения в нестехиометрических оксидах SiO_x относительно их положения в SiO_2 объясняют в рамках модели неупорядоченно связанных тетраэдров SiO_4 . Указанная модель связывает частоты колебаний с изменением геометрических и динамических характеристик нестехиометрических оксидов в предположении, что либо угол Si–O–Si-мостика постоянен, но меняются длины и силовые постоянные связей Si–O [32], либо изменяется угол Si–O–Si [156].



Рис. 7.26. Спектры пропускания свеженапыленных (*as-depo*) и отожженных пленок SiO_x [155]



Рис. 7.27. Связь между положением полосы поглощения и значением *х* в пленках SiO_{*x*}. Черные кружки — свеженапыленные пленки, белые кружки — отожженные пленки [155]
Характерные особенности ИК-спектров выдержанных на воздухе пленок por-Si состоят в следующем. Во-первых, они содержат перекрывающиеся полосы, соответствующие колебаниям оксидов кремния различной стехиометрии. Во-вторых, даже при нормальном падении излучения на поверхность пленки в них могут присутствовать полосы, относящиеся к поперечным и продольным оптическим модам вследствие различной ориентации локальных участков поверхности por-Si.

В процессе гидратации окисленной поверхности por-Si на ней образуются гидроксильные группы. На рис. 7.28 изображены формы колебаний соответствующих фрагментов: (*a*) — валентное колебание гидроксильной группы v(OH), (*б*) — валентное колебание v(SiO), (*в*) — плоское деформационное колебание $\delta(SiOH)$, (*г*) — дважды вырожденное деформационное колебание $\delta(OSiSi)$, (*д*) — крутильное/торсионное колебание SiSiOH.



Рис. 7.28. Формы колебаний фрагмента Si–O–H на поверхности пористого кремния (черные кружки — атомы кремния, серые — кислорода, белые — водорода)

Если с атомом кремния связана одна ОН-группа, то она называется одиночной (изолированной) и свободной (если она не образует водородных связей с другой ОН-группой или молекулой воды). Кроме изолированных гидроксильных групп, на поверхности пористого кремния могут присутствовать геминальные (в случае расположения двух групп на одном атоме кремния) и вицинальные ОН-группы (расположенные на соседних атомах кремния, которые в свою очередь могут быть связаны между собой через другой атом кремния или внедренного кислорода, как показано на рис. 7.29, *в*). При этом любые группы (и их комбинации) могут образовывать между собой водородную связь. Группы, связанные водородными связями, называют ассоциированными. Возможна также ситуация, когда поверхностный атом кремния одновременно несет на себе как гидроксильную группу, так и атом водорода (см., например, [157]).

Гидроксильные группы всегда присутствуют и на поверхности *a*-SiO₂ [158, 159]. В качестве примера на рис. 7.29 приведено возможное расположение гидроксильных групп на поверхности оксида кремния, которое можно определить при совместном изучении ИК- и ЯМР-спектров образцов. Так, частоты колебаний геминальных (3600 см⁻¹) и вицинальных (3200—3600 см⁻¹) гидроксильных групп сдвигаются по сравнению с изолированными (3745 см⁻¹) [158]: первые — вследствие стерического взаимодействия, вторые — из-за образования водородной связи.



Рис. 7.29. Схематичное изображение расположения гидроксильных групп на поверхности аморфного оксида кремния: изолированные (*a*), геминальные (δ) и ассоциированные вицинальные (*в*) [158]

Наличие гидроксильных групп превращает изначально гидрофобную гидрированную поверхность кремния в гидрофильную, что ведет к активной адсорбции атмосферной влаги. Молекулы воды сорбируются на развитой поверхности por-Si, образуя водородные связи с гидроксильными группами. На рис. 7.30 изображены примеры возможных конфигураций образующихся структур.



Рис. 7.30. Два основных варианта ориентации молекулы воды относительно гидроксильной группы на поверхности SiO₂: атом водорода молекулы H₂O связан водородной связью с атомом кислорода Si–OH-группы (I); атом кислорода молекулы H₂O связан водородной связью с атомом водорода Si–OH-группы (II) (*a*). Схематичное расположение монослоя молекул H₂O на гидроксилированной поверхности кремния (*б*). По работе [159]

Таким образом, в области валентных и деформационных колебаний Si–OH-групп должно наблюдаться несколько полос, отвечающих колебаниям как изолированных, так и ассоциированных гидроксильных групп [160]. Валентные колебания изолированных одиночных и геминальных OH-групп, расположенных на поверхности кремния, проявляются в виде узких линий в области больших волновых чисел на фоне широкой полосы колебаний ассоциированных вицинальных групп. В случае оксида кремния к валентным колебаниям изолированных одиночных и геминальных групп относят узкую (полушириной 4—6 см⁻¹) линию с максимумом при 3748—3750 см⁻¹ [161, 162], а к колебаниям ассоциированных групп — широкую слабую полосу с максимумом вблизи 3660 см⁻¹ [147]. Последнюю указанную полосу вблизи 3660 см⁻¹ (полушириной 90 см⁻¹) авторы [162] относят к внутрискелетным, иначе — внутриглобульным, гидроксильным группам, находящимся внутри нанометровых пор, а широкую полосу около 3550 см⁻¹ (полушириной около 200 см⁻¹) — к поверхностным связанным Si–OH-группам.

В частично окисленном пористом кремнии узкую (полушириной ~ 10 см⁻¹) полосу при 3736 см⁻¹ относят к колебаниям v(OH) изолированных Si–OH-групп, а уширенную из-за образования водородных связей полосу при меньшем волновом числе ~ 3701 см⁻¹ — к валентным колебаниям ассоциированных Si–OH-групп, расположенных на соседних атомах кремния [136]. После полного окисления пористого кремния узкая полоса валентных колебаний изолированных Si–OH-групп смещается к 3745 см⁻¹ [136]. Деформационные колебания δ (SiOH) проявляются в области 800—900 см⁻¹.

Что касается воды, то частоты колебаний адсорбированных молекул H₂O также зависят от степени ее ассоциации (образования водородных связей). Известно, что для изолированной молекулы (в газообразном состоянии или в разбавленных растворах в неполярных растворителях) частоты v_{as} (OH), v_s (OH) и δ (HOH) составляют примерно 3750, 3650 и 1600 см⁻¹. При образовании водородных связей полосы валентных колебаний сильно уширяются (до сотен обратных сантиметров) и сдвигаются в низкочастотную область на 300— 400 см⁻¹, а частота деформационного колебания повышается на 20— 40 см⁻¹ [163].

На основании вышесказанного проведем анализ спектров пропускания пористого кремния, выдержанного в окружающей атмосфере (рис. 7.31).

На начальной стадии выдержки (*a*) помимо полос, относящихся к колебаниям связи Si–Si, деформационным и валентным колебаниям SiH_x-групп (618—665 см⁻¹, 910 см⁻¹, 2080—2140 см⁻¹), в спектре присутствуют широкие полосы нестехиометрического оксида кремния при 1035 см⁻¹, слабые полосы валентных колебаний (O_ySi_{4-x-y})–SiH_x- и углеводородных групп.

220



Рис. 7.31. Спектры пропускания пористого кремния, выдержанного на воздухе: начальная стадия (a); заметная адсорбция воды и углеводородов, повышение содержания оксидов кремния (δ); дальнейшее окисление образца, сильная адсорбция воды и углеводородов, внедрение кислорода по связям Si–Si (e)

На стадии (б) в спектре происходит усиление полос, относящихся к валентным колебаниям (O_ySi_{4-x-y})–SiH_x — появляются плечи с высокочастотной стороны полос SiH_x-валентных колебаний. Растет интенсивность полос углеводородных групп. Полоса оксида кремния смещается в область больших волновых чисел, а интенсивность ее увеличивается. Становится заметна широкая полоса с максимумом при ~ 3430 см⁻¹ и плечом на 3630 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями адсорбированных молекул воды и ассоциированных Si–OH-групп.

Анализ ИК-спектров пористого кремния после длительного хранения на воздухе (рис.7.31, *в*) позволяет сделать вывод о росте оксидного покрытия, увеличении количества адсорбированной на его поверхности воды и сорбции углеводородов (в частности, резко увеличивается полоса колебания С=О-группы вблизи 1710 см⁻¹).

В областях валентных и деформационных колебаний SiH_x-групп наблюдаются драматические изменения в спектрах, что, вероятно, связано с изменением их состава и локального окружения. Доминируют в этом спектре полосы поглощения оксидов кремния.

На рис. 7.32 представлен ИК-спектр выдержанной во влажном воздухе анизотропной пленки por-Si(110) и спектры, зарегистрированные при комнатной температуре после прогрева этой пленки в атмосфере воздуха при температурах 350 и 950 °C.

Видно, что окисление кислородом воздуха при 350 °С приводит к резкому изменению локального окружения SiH_x-групп (исходные SiH_x-группы практически исчезли, проявляются лишь колебания в измененных структурах (O_ySi_{4-x-y})–SiH_x) и к исчезновению углеводородных групп; при охлаждении образца интенсивно сорбируется вода. При отжиге до 950 °С образуется пористый оксид кремния, в спектре которого хорошо видна узкая линия колебаний свободных Si–OH-групп около 3747 см⁻¹ (рис. 7.32, *б*).

На рис. 7.33 приведен еще один ИК-спектр окисленного por-Si, выдержанного в атмосфере окружающего воздуха. На фоне широкой полосы при 3420 см⁻¹, относящейся к колебаниям молекул воды, связанных водородными связями между собой и с поверхностными гидроксильными группами, проявляется полоса при 3660 см⁻¹, которая обусловлена колебаниями ассоциированных Si–OH-групп [161]. На эту полосу также накладывается узкая линия колебаний свободных Si–OH-групп при 3748 см⁻¹.



Рис. 7.32. (*a*) Спектры пропускания выдержанной на воздухе пленки por-Si(110) до (1) и после прогрева этой пленки до 350 °C (2) и 950 °C (3). (б) Участок спектров пропускания прогретых пленок до 350 °C (2) и 950 °C (3) в области колебаний свободных Si–OH-групп. Все спектры измерены при комнатной температуре



Рис. 7.33. Спектр пропускания окисленного por-Si, выдержанного в атмосфере окружающего воздуха

Таким образом, инфракрасные спектры пропускания в области частот локальных фононов предоставляют ценную информацию о структуре и составе объемной и приповерхностной областей твердых тел. Анализ ИК-спектров, полученных в различных температурных и адсорбционных режимах, с использованием симметрийных соображений и возможностей математического моделирования (и дополненный масс-спектрометрическими, микроскопическими и другими методами) позволяет определять химический состав и строение содержащихся в них функциональных групп.

приложение

Пористый кремний как модельный материал для исследования оптических характеристик: особенности формирования и морфологии, проявляющиеся в инфракрасных спектрах

Одним из способов создания полупроводниковых наноструктур является электрохимическое травление моно- или поликристаллов соответствующих полупроводников, приводящее к возникновению пор нанометрового размера и формированию нанокристаллических остатков (нанокристаллитов). Формирование пор происходит как в моноатомных полупроводниках (Si, Ge), так и в бинарных полупроводниковых соединениях (GaAs, InP, GaP, CdSe CdTe, SiC и др.).

Пористый кремний, получаемый электрохимическим травлением монокристаллических образцов кремния с-Si в растворах на основе плавиковой кислоты, представляет собой совокупность соединенных между собой кремниевых нанокристаллитов, разделенных пустотами (порами) [164]. Как свидетельствуют результаты экспериментов по дифракции рентгеновских лучей и электронов, формируемая сеть пор не нарушает ближний порядок в расположении атомов кремния, т.е. в слоях рог-Si сохраняется кристаллическая структура с-Si. Получаемый пористый материал подразделяют по характерным размерам пор на микропористый (< 2 нм), мезопористый (2—50 нм) и макропористый (> 50 нм) кремний. Удельная площадь поверхности рог-Si может достигать огромных величин ~10⁴ см ²/г [165].

Для электрохимического травления кремния, как правило, используются электролиты, представляющие собой концентрированную плавиковую кислоту (HF) или ее водно-спиртовые смеси. На пластину с-Si подается положительный потенциал, а катодом является электрод из инертного металла, например, платины. Процесс травления зависит от обмена носителями заряда между полупроводником и электролитом и нуждается в носителях положительного заряда — дырках — для разрыва химических связей в с-Si на границе с электролитом [164]. В результате на поверхности пластины с-Si образуется неоднородная сеть пор, растущих далее вглубь кристалла. Необходимым условием начала порообразования является превышение определенной пороговой величины напряжениях, немногим превосходящих U_c , происходит медленное увеличение количества входных отвер-

стий пор на поверхности кристаллов. Вновь возникающие поры могут группироваться вокруг отдельных, обычно более крупных, исходных пор, которые связаны с выходами на поверхность протяжённых кристаллических дефектов — дислокаций и микротрещин. Расширяющиеся на поверхности участки, занятые порами, часто приобретают геометрическую форму, отражающую кристаллическую симметрию этой поверхности. При приложенных напряжениях, в несколько раз превышающих U_c, плотность входных отверстий пор, появившихся в начальный момент времени, не меняется в ходе дальнейшего процесса, протекающего исключительно в объеме кристалла с-Si. Структурные свойства por-Si, а именно, пористость, размер пор и степень их упорядоченности, определяются плотностью тока травления *j*, составом электролита (концентрацией HF), типом и концентрацией легирующей примеси исходной пластины с-Si. С ростом концентрации легирующей примеси поры увеличиваются в размере, а их расположение становится более упорядоченными и ориентированным вдоль кристаллографических осей с-Si. Сходный эффект производит и увеличение плотности тока травления. Как правило, для формирования por-Si используются концентрации HF от 10 до 50 % и плотности тока травления до 300 мА/см². Толщины слоев por-Si зависят от времени травления и могут составлять от долей до сотен микрометров. Тот факт, что увеличение ј переводит процесс травления из режима формирования пор в режим электрополировки, используется для приготовления свободных плёнок por-Si. Для этого в течение доли секунды осуществляется травление со значительно большей плотностью тока (свыше 500 мА/см²) [164].

Для идентификации свободных пленок пористого кремния часто используются обозначения, принятые в кристаллографии. Напомним, что набор чисел (индексов Миллера) в круглых скобках означает отдельную плоскость или семейство параллельных плоскостей. Поэтому обозначение «пленка por-Si(110)», использующееся в данном пособии и встречающееся в научной литературе, означает пленку пористого кремния, сформированную из пластины с-Si с кристаллографической ориентацией поверхности (110). Аналогично расшифровывается «пленка por-Si(100)» и т.п. обозначения. Плоскости, эквивалентные по характеру симметрии, обозначаются индексами, помещаемыми в фигурные скобки. Так, для кубического кристалла, которым является кремний, эквивалентными будут плоскости граней (100), (010), (001), ($\overline{100}$), (0 $\overline{10}$) и (00 $\overline{1}$), то есть всех граней куба. Все их можно обозначить как {100} или {001} и т.д. Иногда под выражением «плоскости (100)», подразумевают весь набор кристаллографически эквивалентных плоскостей {100} [5].

Для обозначения направлений в кристалле применяются квадратные скобки [5]. Отметим, что в кубическом кристалле направление [hkl] всегда перпендикулярно к плоскости (hkl). Набор чисел в угловых скобках обозначает совокупность симметрично эквивалентных направлений. Так, совокупность ребер куба [100], [010], [001], [100], [010] и [001] выражается общим символом $\langle 100 \rangle$.

На рис. П1, *а*—*в* изображены основные плоскости кубической решетки, а на рис. П1, *г* — основные направления, которые понадобятся далее для понимания структуры пленок por-Si.



г

Рис. П1. Кристаллографические направления и плоскости в объемно-центрированной кубической кристаллической решетке: основные плоскости и их обозначение (*a*—*в*); основные направления и их обозначение (*г*) [5]

Исследование микроструктуры por-Si показало, что в процессе электрохимического травления пластин с-Si рост пор происходит преимущественно в направлениях $\langle 100 \rangle$. Данный факт обусловлен тем, что скорости травления существенным образом зависят от кристаллографического направления. Так, для направлений [100], [110] и [111] скорости травления относятся как 15:10:1 [166]. Подобная анизотропия роста пор характерна для слоев на подложках из сильно легированного кремния *p*-типа проводимости (*p*⁺⁺-Si). В слоях por-Si, полученных на слабо легированном кремнии *p*типа (*p*-Si), распространение пор происходит с большей степенью неупорядоченности, а сама структура носит губчатый или дендритный характер. Поверхность кремниевых нанокристаллов в por-Si обладает большим числом структурных дефектов и локально сходна с вицинальными поверхностями монокристаллов.



Рис. П2. Изображения поперечного сечения границы раздела por-Si/c-Si, полученные с помощью растровой электронной микроскопии, для пластин с-Si(100) *р*-типа при различных концентрациях легирующей примеси и токах травления (электролит HF (50 %):C₂H₅OH=1:1) [166]

На рис. П2 видны различия в морфологии пленок por-Si(100) в зависимости от уровня легирования (концентрации примеси) и плотности тока травления. В частности, наблюдаются такие структуры, как губчатая, дендритная и частично-упорядоченная с порами в виде параллельных каналов.

При использовании в качестве подложек пластин с-Si с ориентацией поверхности (110) анизотропия травления приводит к преимущественному росту пор под углом 45° к поверхности (рис. П3, *a*). На рис. П3, *б* видны выходы пор (черный цвет) на поверхность пленки рог-Si(110), которые имеют форму, вытянутую вдоль направления [1 10].



Рис. ПЗ. Изображения, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, поперечного сечения [167] (*a*) и вида сверху [168] (*б*) пленок por-Si(110), сформированных из пластин с-Si с высоким уровнем легирования

a

б

Для описания оптических свойств por-Si в диапазоне длин волн света много больших характерных поперечных размеров пор и кремниевых остатков данный материал можно рассматривать как совокупность системы параллельных пор и расположенных между ними кремниевых нанокристаллитов. На рис. ПЗ, *а* показано модельное изображение пленки por-Si (110).

Образцы por-Si(110) низкой пористости могут быть представлены в виде пленок, пронизанных редкими цилиндрическими порами, расположенными под углом 45° к поверхности подложки (рис. П4, δ). Выходы пор на поверхности пленки в модельном случае имеют сечения эллипсов. Большая ось эллипсов совпадает с направлением вытянутости следов пор на микрофотографии рис. П3, δ . Однако при высокой пористости происходит разветвление крупных пор на более мелкие, в результате чего более адекватным становится моделирование пленок por-Si(110) совокупностью ориентированных эллипсоидов [50].



Рис. П4. Схематичные изображения пленок por-Si(100) (*a*) и por-Si(110) (*б*), сформированных из пластин с-Si (100) с высоким уровнем легирования [50]

Пленки со структурами пор, изображенными на рис. П4, являются оптически анизотропными средами, так как их компоненты имеют одинаковую форму и упорядоченно расположены в пространстве. Такая анизотропия называется анизотропией формы [50].

Исходя из симметрии структуры, пленки por-Si(100) представляют собой одноосные положительные кристаллы с оптической осью,

параллельной осям пор — цилиндров (см. рис. П4, *a*). Для слоев por-Si(110) симметрийные соображения указывают на признаки отрицательного одноосного кристалла с оптической осью, лежащей в плоскости слоя в кристаллографическом направлении [001] (см. рис. П4, *б*).

Подробную информацию о способах формирования, структуре, свойствах и применении пористого кремния можно получить, например, из справочника [169].

Авторы выражают искреннюю благодарность профессору физического факультета МГУ Андрею Георгиевичу Казанскому, прочитавшему книгу в рукописи и сделавшему многочисленные ценные замечания и советы по изложению материала. Авторы благодарны специалисту по молекулярной спектроскопии компании Шелтек АГ (Германия) Ярославу Валерьевичу Соковикову, а также старшему научному сотруднику Института спектроскопии Российской академии наук Николаю Юрьевичу Болдыреву за полезную информацию по современной приборной базе и новым методам ИК-спектроскопии.

Авторы также признательны студентам 406 и 441 групп физического факультета МГУ за замечания, сделанные в процессе обсуждения рукописи осенью 2014 года, особенно Юлии Безсудновой, Денису Елфимову, Андрею Мананкову, Ульяне Наташиной, Настасье Фантиной. Авторы благодарны Татьяне Ефимовой и Алексею Максимову за помощь в подготовке рисунков к печати.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. 2-е изд. / Пер с англ. под ред. Г.П. Мотулевич. М.: Наука, 1973. 720 с.
- 2. Ахманов С.А., Никитин С.Ю. Физическая оптика: Учебник. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 656 с.
- 3. Кашкаров П.К., Тимошенко В.Ю. Оптика твердого тела и систем пониженной размерности: Учебное пособие. М.: Физический факультет МГУ, 2009. 190 с.
- Ю П., Кардона М. Основы физики полупроводников / Пер. с англ. И.И. Решиной. Под ред. Б.П. Захарчени. 3-е изд.. М.: ФИЗМАТ-ЛИТ, 2002. 560 с.
- 5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с 4-го амер. изд. А.А. Гусева и А.В. Пахнева под общей ред. А.А. Гусева. Учебн. руководство. М.: Наука, 1978. 792 с.
- 6. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. / Пер. с англ. под ред. В.Л. Бонч-Бруевича. М.: Мир, 1969. 647 с.
- 7. Шалимова К.В. Физика полупроводников. Учебник. 4-е изд., стер. СПб.: Лань, 2010. 400 с. (2-е изд., перераб. и доп. М., Энергия, 1976. 416 с.)
- 8. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. Монография. М.: Наука, 1977. 368 с.
- 9. Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 632 с.
- 10. Гроссе П. Свободные электроны в твердых телах / Пер. с нем. Н.Н. Кировой. Под ред. М.И. Каганова. М.: Мир, 1982. 270 с.
- 11. Хохштрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии / Пер. с англ. под ред. М.Е. Дяткиной, М.: Мир, 1968. 384 с.
- 12. Драго Р. Физические методы в химии / Пер. с англ. А.А. Соловьянова. Под ред. О.А. Реутова. М.: Мир, 1981. 422 с.
- Тарасевич Б.Н. Раздел 1 «Инфракрасная спектроскопия» // Практикум по физической химии. Физические методы исследования: Учебн. пособие для студ. учреждений высш. проф. образования / Под ред. М.Я. Мельникова, Е.П. Агеева, В.В. Лунина, М.: Издательский Центр «Академия», 2014. Стр. 6—69.
- 14. Золотарев В.М., Никоноров Н.В., Игнатьев А.И. Современные методы исследования оптических материалов. Часть І. Санкт-Петербург: НИУ ИТМО, 2013. 266 с.

- 15. Новотный Л., Хехт Б. Основы нанооптики / Пер. с англ. Под ред. В.В. Самарцева. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 484 с.
- 16. Виноградов А.П. Электродинамика композитных материалов / Под ред. Б.З. Каценеленбаума. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 208 с.
- 17. Klingshirn C.F. Semiconductor optics. Forth edition. Springer. 2012. 849 p.
- Dresselhaus M.S. Solid state physics. Part II Optical properties of solids. 2001. [Электронный ресурс] URL http://web.mit.edu/course/6/6.732/www/texts.html
- 19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Том 8. Электродинамика сплошных сред. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1982. 621 с.
- 20. Looyenga H. Dielectric constants of heterogeneous mixtures // Physica. 1965. V. 31. No. 3. P. 401–406.
- 21. Стрэттон Дж. А. Теория электромагнетизма. / Пер. с англ. М.С. Рабиновича и В.М. Харитонова. Под ред. С.М. Рытова. М.-Л.: ГИТТЛ, 1948. 539 с.
- 22. Osborn J.A. Demagnetizing factors of the general ellipsoid // Phys. Rev. 1945. V. 67. No. 11. P. 351-357.
- 23. Sihvola A., Ylä-Oijala P., Järvbenpää S., and Avelin J. // Polarizabilities of platonic solids // IEE Transactions on antennas and propagation. – 2004. – V. 52. – N9. – P. 2226–2233.
- 24. Апресян Л.А., Власов Д.В. О факторах деполяризации анизотропных эллипсоидов в анизотропной среде // Журнал теоретической физики. 2014. Т. 84. Вып. 12. С. 23—28.
- 25. Sihvola A. Metamaterials and depolarization factors // Progress in Electromagnetics Research. 2005. V. 51. P. 65–82.
- 26. Garnett J. C. Maxwell. Colours in metal glasses and in metallic films // Phylos. Trans. R. Soc. London. Ser. A. – 1904. – V. 203. – P. 385– 420.
- 27. Spanier J.E., Herman I.P. Use of hybrid phenomenological and statistical effective-medium theories of dielectric functions to model the infrared reflectance of porous SiC films // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. No. 15. P. 10437—10450.
- 28. Венгер Є.Ф., Гончаренко А.В., Дмитрук М.Л. Оптика малих частинок і дисперсних середовищ. Київ.: Наукова думка, 1999. 348 с.
- 29. Bruggeman D.A.G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von eterogenen Substanzen, I. Dielektrizit ätskonstanten und

Leitf "ahigkeiten der Mischk" orper aus sotropen Substanzen // Ann. Phys. – 1935. – Lpz. 24. – P. 636–679.

- 30. Материалы оптические. Методы определения показателей ослабления ГОСТ3520—92, 20 с.
- 31. Ефимова А.И., Зайцев В.Б., Болдырев Н.Ю., Кашкаров П.К. Инфракрасная фурье-спектрометрия: Учебное пособие. М.: Физический факультет МГУ, 2008. 133 с.
- 32. Скрышевский В.А., Толстой В.П. Инфракрасная спектроскопия полупроводниковых структур. Киев.: Лыбидь, 1991. 188 с.
- 33. Palmer J.M. The measurement of transmission, absorption, emission and reflection. Chapter 25 in Handbook on optics. V.II. Devices, measurements and properties / Sponsored by the Optical society of America. 2nd ed.. Bass M. editor in chief. McGRAW-HILL, INC. P. 25.1—25.25.
- 34. Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника / Пер. с англ. А.А. Гиппиуса и А.Н. Ковалева. Под ред. С.А. Медведева. М.: Мир, 1976. 431 с.
- 35. Кочубей В.И., Башкатов А.Н. Спектроскопия рассеивающих сред: Учеб. пособие. – Саратов: Новый ветер, 2014. 87 с.
- 36. Lagendijk Ad, Rivas J.G., Imhof A., Schuurmans F.J.P. and Sprik R. Propagation of light in disordered semiconductor materials in C.M. Soukoulkus (ed.) Photonic crystals and light localization in the 21st century, 447–473, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 2001.
- 37. Muskens O.L., Rivas J.G., Algra R.E., Bakkers E.P.A.M., and Lagendijk Ad. Design of light scattering in nanowire materials for photovoltaic applications // Nanoletters. 2008. V. 8. No. 9. P. 2638—2642.
- 38. Bett A.J., Eisenlohr J., Höhn O., Bläsi B., Benick J., Repo P., Savin H., Goldschmidt J.C., Hermle M. Front side antireflection concepts for silicon solar sells with diffractive rear side structures. Presented at the 29th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, 22—26 September 2014, Amsterdam, The Netherlands.
- 39. Taylor J.L. Reflectance measurements of materials used in the solar industry selecting the appropriate accessories for UV/Vis/NIR measurements. Technical Note. PerkinElmer, Inc. URL http://www.perkinelmer.com

- 40. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения / Пер. с англ. В.М. Золотарева и В.А. Берштейна. Под ред. В.А. Никитина. М.: Мир, 1970. 335 с.
- 41. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. Ч. 1. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во МГУ, 1994. 320 с.
- 42. Герасимов В.В., Князев Б.А. Особенности спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения в терагерцовом диапазоне // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2008. – Т.З. – Вып. 4. – С. 97—112.
- 43. Grdadolnik J. ATR-FTIR spectroscopy: its advantages and limitations // Acta Chim. Slov. – 2002. – No. 49. – P. 631–642.
- 44. Ландсберг Г.С. Оптика. Учеб. Пособие: Для вузов. 6-е изд., стереот. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 848 с.
- 45. Theiss W. Optical properties of porous silicon // Surface Science Reports. 1997. V. 29. P. 91–192.
- 46. Страшникова М.И. Об измерении дисперсии показателя преломления пористого кремния // Оптика и спектроскопия. – 2002. – Т. 93. – №1. – С. 142—145.
- Poelman D. and Smet P.F. Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical Review // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V. 36. P. 1850–1857.
- Tropf W.J. and Thomas M.E. Infrared refractive index and thermooptic coefficient measurement at APL //Johns Hopkins APL Technical Digest. – 1998. – V. 19. – No. 3. – P. 293–297.
- 49. Manifacier J.C., Gasiot J. and Fillard J.P. A simple method for the determination of the optical constants *n*, *h* and the thickness of a weakly absorbing thin film // J. Physics E: Scientific Instruments. 1976. V. 9. P. 1002—1004.
- 50. Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Оптические свойства нанокомпозитов на основе пористых систем // УФН. 2007. Т. 177. №6. С. 619—638.
- 51. Матвеев А.Н. Оптика: Учебн. пособие для физ. спец. вузов. М.: Высш. шк., 1985. 351 с.
- 52. Саржевский А.М. Оптика. Полный курс. 2-е изд. М.: Едиториал УРСС, 2004. 608 с.
- 53. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Курс физики. Т. III. 2-е изд. Учебник. М.: Высш. школа, 1972. 536 с.

- 54. Kashkarov P.K., Golovan L.A., Fedotov A.B., Efimova A.I., Kuznetsova L.P., Timoshenko V.Y., Sidorov-Biryukov D.A., Zheltikov A.M., Haus J.W. Photonic bandgap materials and birefringent layers based on anisotropically nanostructured silicon // J. of the Optical Society of America B: Optical Physics. – 2002. – V. 19. – P. 2273–2281.
- 55. Головань Л.А., Кашкаров П.К., Тимошенко В.Ю. Двулучепреломление формы в пористых полупроводниках и диэлектриках // Кристаллография. – 2007. – Т. 52. – № 4. – С. 697—710.
- 56. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяния света малыми частицами / Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 664 с. (Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and scattering of light by small particles. New York: John Wiley & Sons Inc., 1998. 530 p.)
- 57. Ван де Хюльст Г. Рассеяние света малыми частицами / Пер. с англ. Т.В. Водопьяновой под ред. Соболева. М.: Изд-во Иностранной литературы, 1961. 536 с.
- 58. Карпов С.В. Физика фононов: Учебное пособие. СПб.: СПбГУ, 2006. 129 с.
- 59. Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений III и V групп / Пер. с англ. под ред. Б.И. Болтаксаю. М.: Мир, 1967. 477 с.
- 60. Nakashima S. and Harima H. Spectroscopic analysis of electrical properties in polar semiconductors with over-damped plasmons // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. No. 7. P. 3541–3546.
- 61. Кизель В.А. Отражение света (Серия «Физика и техника спектрального анализа») М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1973. 352 с.
- 62. Смит Р. Полупроводники / Пер. с англ. под ред. Н.А. Пенина.: М.: Мир, 1982. 560 с.
- 63. Pradhan M.M., Garg R.K. and Arora M. Multiphonon infrared absorption in silicon // Infrared Phys. 1987. V.27. No. 1. P. 25–30.
- 64. Fröhlich H. Theory of Dielectrics. Oxford: Clarendon Press. 1949. 180 p.
- 65. Фрёлих Г. Теория диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери / Пер. со 2-го англ. издания проф. Г.И. Сканави. М.: Изд-во Иностранной литературы. 1960. 251 с.
- Englman R. and Ruppin R. Optical lattice vibrations in finite ionic crystals:I // J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.). 1968. Ser. 2. –V. 1. P. 614–629.
- 67. Shaganov I.I., Perova T.S., Melnikov V.A., Dyakov S.A., and Berwick K. Size effect on the infrared spectra of condensed media under condi-

tions of 1D, 2D, and 3D dielectric confinement // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114. – No. 9. – P. 16071—16081.

- 68. Брыксин В.В., Мирлин Д.Н., Фирсов Ю.А. Поверхностные оптические фононы в ионных кристаллах // УФН. – 1974. – Т. 113. – Вып. 1. – С. 29—67.
- Genzel L. and Martin T.P. Infrared Absorption by Surface Phonons and Surface Plasmons in Small Crystals // Surface Science. – 1973. – V. 34. – P. 33–49.
- 70. Ibáñez J., Tarhan E., Ramdas A.K., Hernández S., Cuscó R., Artús L., Melloch M.R., Hopkinson M. Direct observation of LO phononplasmon coupled modes in the infrared transmission spectra of n-GaAs and n-In_xGa_{1-x}As epilayers // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69. – P. 075314-1—075314-8.
- Berreman D.W. Infrared absorption at longitudinal optic frequency in cubic crystal films // Phys. Rev. – 1963. – V. 130. – No. 6. – P.2193– 2198.
- 72. Piro O.E. Optical properties, reflectance and transmittance of anisotropic absorbing crystal plates // Phys. Rev. B. – V. 36. – No. 6. – P. 3427—3435
- 73. Lehmann A. Theory of infrared transmission spectra of thin insulating films // Physica status solidi (b). 1988. V. 148. No. 1. P. 401–405.
- 74. Noda T., Suzuki H., Araki H., Yang W., Ying S. and Tosa M. Microstructures and IR spectra of long amorphous SiO₂/Si nanowires // Appl. Sur. Sci. – 2005. – V. 241. – No. 1–2. – P. 231–235.
- 75. Иванов-Омский В.И., Звонарева Т.К., Фролова Г.С. Аномальное двухфононное поглощение в нанокристаллах алмаза в среде аморфного углерода // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41. – Вып. 2. – С. 319—324.
- 76. Milekhin A.G., Kalagin A.K., Vasilenko A.P., Toropov A.I., Surovtsev N.V., and Zahn D.R.T. Vibrational spectroscopy of InAlAs epitaxial layers // J. Appl. Physics. 2008. V. 104. P. 073516-1—073516-5.
- 77. Milekhin A.G., Ladanov M.Yu., Lundin W.V., Besulkin A.I., Smirnov A.N., Davydov V.Yu., Himcinschi C., Friedrich M. and Zahn D.R.T. IR reflection of optical phonons in GaN/AlGaN superlattices // Phys. Stat. Sol. (c). 2004. V. 1. No. 11. P. 2733–2736.
- 78. Milekhin A., Sveshnikova L., Duda T., Surovtsev N., Adichtchev S., Ding L. and Zahn D.R.T. Vibrational spectra of quantum dots formed

by Langmuir–Blodgett technique // J. Vac. Sci. Technol. – 2010. – V. 28. – No. 4. – P. C5E22–5E24.

- Yamamoto K. and Ishida H. Interpretation of reflection and transmission spectra for thin films: reflection // Applied Spectroscopy. 1994. – V. 48. – No 7. – P. 775–787.
- 80. Пусеп Ю.А., Милехин А.Г., Синюков М.П. Оптические колебательные моды в тонких пленках GaAs и InAs // ФТТ. – 1991. – Т. 33. – №8. – С. 2474—2744.
- MacMillan M.F., Devaty R.P., Choyke W.J., Goldstein D.R., Spanier J.E., and Kurtz A.D. Infrared reflectance of thick p-type porous SiC layers // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. No. 4. P. 2412–2419.
- 82. А.В. Соколов Оптические свойства металлов М.: Гос. Изд-во физ.мат. лит., 1961. 465 с.
- Spitzer W.G. and Fan H.Y. Determination of optical constants and carrier effective mass of semiconductors // Phys. Rev. 1957. V. 106. No. 5. P. 82–890.
- Riffe D.M. Temperature dependence of silicon carrier effective masses with application to femtosecond reflectivity measurements // J. Opt. Soc. Am. B. – 2002. – V. 19. – No. 5. – P. 1092—1100.
- 85. Сайт Физического института им. А.Ф. Иоффе РАН. Тематические базы данных, архивы и каталоги. Новые полупроводниковые материалы. Наноструктуры. Биологические системы. Характеристики и свойства Physical properties of silicon (Si) URL: http://www.matprop.ru/Si
- 86. Сайт Photovoltaic Education Network. General properties of silicon URL: http://pveducation.org/pvcdrom/materials/general-properties-of-silicon и Optical properties of silicon
- URL: http://pveducation.org/pvcdrom/materials/optical-properties-of-silicon 87. URL:

http://www.pvlighthouse.com.au/Resources/Photovoltaic%20materials /Refractive%20index/Refractive%20index.aspx

- 88. URL: http://www.filmetrics.com/refractive-index-database
- Кавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Киев: Наукова Думка, 1987.
 620 с.
- 90. Jacoboni C., Canali C., Ottaviani G., and Quaranta A.A. A review of some charge transport properties of silicon // Solid State Electron. – 1977. – V. 20. – No. 2. – P. 77–89.

- 91. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Пер. с англ. под ред Ж.И. Алферова и В.С. Вавилова. М.: Мир, 1973. 456 с
- 92. Spitzer W.G. and Fan H.Y. Infrared absorption in n-type silicon // Phys. Rev. 1957. V. 108. No. 2. P. 268–271.
- 93. Spitzer W.G. Gobeli G.W. and Trumbore F.A. Effect of heat treatment on the optical properties of heavily doped silicon and germanium // J. Appl. Phys. – 1964. – V. 35. – No. 1. – P. 206—211.
- 94. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 679 с.
- 95. Грибковский В.П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. Минск: Наука и техника, 1975. 464 с.
- 96. Hara H. and Nishi Y. Free carrier absorption in p-type silicon // J. Phys. Soc. Jpn. 1966. V. 21. No. 6. P. 1222.
- 97. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 358 с.
- 98. Narita K., Hijikata Y., Yaguchi H., Yoshida S. and Nakashima S. Characterization of carrier concentration and mobility in n-type SiC wafers using infrared reflectance spectroscopy // Jpn. J. Appl. Phys. – 2004. – V. 43. – No. 8A. – P. 5151–5156.
- 99. Ruppin R. and Nahum J. Phonon-plasmon modes in small GaN crystals // J. Phys. Chem. Solids. – 1974. – V.35. – P.1311—1315.
- 100. Fischer B., Marschall N. and Queisser H.J. Experimental studies of optical surface excitations // Surf. Sci. 1973. V. 34. P. 50–61.
- 101. Перлин Е.Ю., Вартанян Т.А., Федоров А.В. Физика твердого тела. Оптика полупроводников, диэлектриков, металлов. Учебное пособие. СПб: СПбГУ ИТМО, 2008. 216 с.
- 102. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Пер. с англ. Я.С. Бобовича и Б.И. Степанова под ред. М.А. Ельяшевича. М.: ИЛ, 1949. 647 с.
- 103. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. М., Изд-во Моск. ун-та, 1980. 272 с.
- 104. Вильсон Е. Теория колебательных спектров молекул / Пер. с англ. Е. Вильсон, Дж. Дешиус, П. Кросс; под ред. В.М. Татевско-го. М.: Изд-во иностранной лит-ры, 1960. 358 с.
- 105. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Изд. 2-е. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 896 с.
- 106. Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М.: Наука, 1990. 216 с.

- 107. Perkowitz S. Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy. Academic Press. Harcourt Brace & Company, Publishers. 220 p.
- 108. Niu L., Gaspar D.J., Sibener S.J. Phonons localized at step edges: A route to understanding forces at extended surface defects // Science. - 1995. - V. 268. - No. 5212. - P. 847—850.
- 109. Бехштедт Ф., Эндерлайн Р. Поверхности и границы раздела полупроводников / Пер. с англ. под ред. И.П. Звягина. М.: Мир, 1990. 484 с.
- 110. Hamers R.J., Coulter S.K., Ellison M.D., Hovis J.S., Padowitz D.F., Schwartz M.P., Greenlief C.M., Russell J.N. Cycloaddition chemistry of organic molecules with semiconductor surfaces // Acc. Chem. Res. – 2000. – V. 33. – No. 9. – P. 617–624.
- 111. Акципетров О.А., Баранова И.М., Евтюхов К.Н. Нелинейная оптика кремния и кремниевых наноструктур. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. 544 с.
- 112. Northrup J.E. Electronic structure of Si(100)c(4 X 2) calculated within the GW approximation // Phys Rev B. 1993. V. 47. No. 15. P. 10032—10035.
- 113. Garcia A. and Northrup J.E. Stress relief from alternately buckled dimers in Si(100) // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – No. 23. – P. 17350—17353.
- 114. Chabal Y.J., Higashi G.S., Raghavachari K, Burrows V.A. Infrared spectroscopy of Si(111) and Si(100) surfaces after HF treatment: Hydrogen determination and surface morphology // J. Vac. Sci. Technol. – 1989. – V. A7. – No. 3. – P. 2104—2109.
- 115. Hong S. and Chou M.Y. Theoretical study of hydrogen-covered diamond (100) surfaces: A chemical potential analysis // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 55. – No. 15. – P. 9975–9982.
- 116. Yang S.H., Drabold D.A., and Adams J.B. Ab initio study of diamond C(100) surfaces // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. No. 8. P. 5261–5264.
- 117. Skokov S., Carmer C.S., Weiner B., and Frenklach M. Reconstruction of (100) diamond surfaces using molecular dynamics with combined quantum and empirical forces // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. No. 8. P. 5662—5671.
- 118. Von Keudell A. and Abelson J.R. Direct insertion of SiH₃ radicals into strained Si-Si surface bonds during plasma deposition of hydro-

genated amorphous silicon films // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59. – No. 8. – P. 5791—5798.

- 119. Hines M.A. In search of perfection: Understanding the highly defectselective chemistry of anisotropic etching // Annu. Rev. Phys. Chem. – 2003. – V. 54. – P. 29—56.
- 120. Waltenburg H.N. and Yates J.T., Jr. Surface chemistry of silicon // Chem. Rev. 1995. V. 95. No. 5. P. 1589–1673.
- 121. Okada L.A., Dillon A.C., Ott A.W., George S.M. Adsorption and decomposition of 1,4-disilabutane(SiH₃CH₂CH₂SiH₃) on Si(100)2x1 and porous silicon surfaces // Surf. Sci. – 1998. – V. 418. – No. 1—3. – P. 353—366.
- 122. Hollins P., Pritchard J. Infrared studies of chemisorbed layers on single crystals // Progress in Surface Science. – 1985. – V. 19 –. No. 4. – P. 275–350.
- 123. Noda H. and Urusi T. Assignments of bending and stretching vibrational spectra and mechanisms of thermal decomposition of SiH₂ on Si(100) surfaces // Chem. Phys. Letters. – 2000. – V. 326. – No. 1—2. – P. 163—168.
- 124. Tsuboi T., Sakka T., Ogata Y.H. Chemical etching of porous silicon in diluted hydrofluoric acid // Solid State Communications. – 1998. – V.109. – No. 3. – P. 195—199.
- 125. Tsai C., Li K.-H., Sarathy J., Shih S., and Campbell J.C. // Thermal treatment studies of the photoluminescence intensity of porous silicon // Appl. Phys. Lett. – 1991. – V. 59. – No. 22. – P.2814—2816.
- 126. Ogata Y., Niki H., Sakka T., Iwasaki M. Hydrogen in porous silicon: Vibrational analysis of SiH_x species // J. Electrochem. Soc. – 1995. – V. 142. – No. 1. – P. 195–201.
- 127. Gupta P., Colvin V.L., and George S.M. Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37. – No. 14. – P. 8234—8243.
- 128. Grundner M. and Jacob H. Investigations on hydrophilic and hydrophobic silicon (100) wafer surfaces by X-ray photoelectron and high-resolution electron energy loss-spectroscopy // Appl. Phys. A. 1986. V. 39. No. 2. P. 73–82.
- 129. Yabumoto N., Minegishi K., Komine Y., and Sato K., Wateradsorbed states on silicon and silicon oxide surfaces analyzed by using heavy water // Jpn. J. Appl. Phys. – 1990. – V. 29. – Part 2. – No. 3. – P. 490–493.

- 130. Fang C.J., Ley L., Shanks H.R., Gruntz K.J., and Cardona M. Bonding of fluorine in amorphous hydrogenated silicon // Phys. Rev. B. – 1980. – V. 22. – No. 12. – P. 6140–6148.
- 131. Ogata Y.H. Characterization of Porous Silicon by Infrared Spectroscopy in Canham L. (Ed.) Handbook of Porous Silicon. Switzerland: Springer International Publishing, 2014. P. 473—480.
- 132. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. 2-е изд. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1979. 241 с.
- 133. Chong D.P. and Papoušek D. Electric dipole moment derivatives for methane and silane computed by density functional method // Chinese J. Physic-S – 1992. – V. 30. – No. 6. – P. 829–839.
- 134. He Sh.-G., Liu An-W., Lin H., Hu Sh.-M., Zheng J.-J., Hao L.-Y., and Zhu Q.-Sh. Study of the stretching vibrational band intensities of XH₄ molecules employing four-dimensional ab initio (X==C and Sn) and effective (X==C and Si) dipole moment surfaces // J. Chem. Phys. – 2002. – V. 117. – No. 22. – P. 10073—10080.
- 135. Borgesi A., Sassella A., Pavesi L. Characterization of porous silicon inhomogeneities by high spatial resolution infrared spectroscopy // Sol. St Communications. – 1993. – V. 87. – No.1. – P. 1–4.
- 136. Mawhinney D.B., Glass J.A., and Yates J.T. FTIR Study of the oxidation of porous silicon // J. Phys. Chem. – 1997. – V. 101. – No. 7. – P. 1202—1206.
- 137. Glass J.A., Wovchko E.A., Yates J.T. Reaction of methanol with porous silicon // Surf. Sci. 1995. V. 338. No. 1–3. P. 125–137.
- 138. Morita M., Ohmi T., Hasegawa E., Kawakami M., and Ohwada M. Growth of native oxide on a silicon surface // J. Appl. Phys. – 1990. – V. 68. – No. 3. – P. 1272—1281.
- 139. Westermann J., Nienhaus H., Mönch W. Oxidation stages of clean and H-terminated Si(001) surfaces at room temperature // Surf. Sci. – 1994. – V. 311. – No. 1—2. – P. 101—106.
- 140. Астрова Е.В., Ратников В.В., Витман Р.Ф., Лебедев А.А., Ременюк А.Д., Рудь Ю.В. Структура и свойства пористого кремния, полученного фотоанодированием // ФТП. 1997. Т. 31. № 10. С. 1261—1267.
- 141. Wolkin M.V., Jorne J., Fauchet P.M., Allan G. and Delerue C. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: The role of oxygen // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. No. 1. P. 197–200.

- 142. Saar A. Photoluminescence from silicon nanostructures: The mutual role of quantum confinement and surface chemistry // Journal of Nanophotonics. – 2009. – V. 3. – No. 1. 032501. P. 1—42.
- 143. Kageshima H., Shiraishi K. Microscopic mechanism for SiO₂/Si interface passivation: Si=O double bond formation // Surface Science. 1997. – V. 380. – P. 61–65.
- 144. Gole J.L., Dixon D.A. Suggested correlation between the visible photoluminescence and the Fourier transform infrared spectrum of a porous silicon surface // J. Phys. Chem. B. – 1997. – V. 101. – No. 412. – P. 8098—8102.
- 145. Shaganov I.I., Perova T.S., Moore R.A., Berwick K. Spectroscopic characteristics of SiO and SiO₂ solid films: Assignment and local field effect influence // J. of Materials Science: Materials in Electronics. – 2001. – V. 12. – P. 351—355.
- 146. Gole J.L., Dudel F.P., Grantier D. and Dixon D.A. Origin of porous silicon photoluminescence: Evidence for a surface bound oxyhydride-like emitter // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 56. – No. 4. – P. 2137—2153.
- 147. Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Зотеев А.В. Основы физики поверхности твердого тела. М.: Изд-во Моск. ун-та. Физический факультет МГУ, 1999. 284 с.
- 148. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Ленинград: Наука, ленинградское отделение, 1968. 347 с.
- 149. Kirk S.T. Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica // Phys. Rev. B. 1988. V. 35. No. 1. P. 1255—1273.
- 150. Lange P. Evidence for disorder-induced vibrational mode coupling in thin amorphous SiO₂ films // J. Appl. Phys. – 1989. – V. 66. – No. 1. – P. 201—204.
- 151. Galeener F.L., Barrio R.A., Martinez E., Elliott R.J. Vibrational decoupling of rings in amorphous solids // Phys. Rev. Lett. – 1984. – V. 53. – No. 25. – P. 2429—2432.
- 152. Martinet C. and Devine R.A.B. Analysis of the vibrational mode spectra of amorphous SiO₂ films // J. Appl. Phys. – 1995. – V. 77. – No.9. – P. 4343—4348.
- 153. Galeener F.L. and Lucovsky G. Longitudinal optical vibrations in glasses: GeO₂ and SiO₂ // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. No. 22. P. 1474—1478.

154. Tomozeiu N. (2011). Silicon oxide (SiOx, 0<x<2): a challenging material for optoelectronics in Optoelectronics - Materials and Techniques, Prof. P. Predeep (Ed.), P. 55—98. ISBN: 978-953-307-276-0, InTech, Available from: http://www.intechopen.com/books/optoelectronics-materials-and-techniques/silicon-oxide-siox-0-x-2-a-challenging-material-for-

optoelectronics

- 155. Nakamura M., Mochizuki Y., Usami K., Itoh Y., Nozaki T. Infrared absorption spectra and compositions of evaporated silicon oxides (SiO_x) // Sol. St. Com. 1984. V. 50. No. 12. P. 179–1081.
- 156. Lisovskii I.P., Litovchenko V.G., Lozinskii V.B., Melnik V.P. and Frolov S.I. Structure of the modified surface layer by ion bombardment of SiO₂ films // Thin Solid Films. 1994. V. 247. P. 264–270.
- 157. Физика гидрогенизированного аморфного кремния: Вып.2. Электронные и колебательные свойства / Пер. с англ. Под ред. Дж. Джоунопулоса, Дж. Люковски. М.: Мир, 1988. 447 с.
- 158. Shylesh S., Singh A.P. Heterogenized vanadyl cations over modified silica surfaces: A comprehensive understanding toward the structural property and catalytic activity difference over mesoporous and amorphous silica supports // Journal of Catalysis. – 2006. – V. 244. – No. 1. – P. 52—64.
- 159. Zhuravlev L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model // Colloids and surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2000. V. 173. P. 1–38.
- 160. Потапов В.В., Сердан А.А., Гусева О.В. Физико-химические характеристики поверхности кремнезема, осажденного из гидротермального раствора

URL http://www.kscnet.ru/ivs/publication/volc_day/2004/art16.pdf

- 161. Hoffmann P. and Knözinger E. Novel aspects of mid and far IR Fourier spectroscopy applied to surface and adsorption studies on SiO₂ // Surface Science. 1987. V. 188. P. 181–198.
- 162. Давыдов В.Я., Киселев А.В., Киселев С.А. Исследование поверхностных и внутрискелетных гидроксильных групп кремнезема методом инфракрасной спектроскопии // Коллоидный журнал. 1979. Т. XLI. № 2. С. 227—232.
- 163. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 208 с.

- 164. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. 648 с.
- 165. Herino R., Bomchil G., Barla K., Bertrand C., Ginoux J.L. Porosity and pore size distributions of porous silicon layers // J. Electrochem. Soc. – 1987. –V.134. – No. 8. – P. 1994—2000.
- 166. Lehman V., Stengl R., Luigart A. On the morphology and electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon // Mater. Sci. Eng. B. – 2000. – V. 69—70. – P. 11—22.
- 167. Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J. The structural and luminescence properties of porous silicon // J. Appl. Phys. 1997. V.82. No. 3 P. 909—965.
- 168. Künzner N., Kovalev D., Diener J., Gross E., Timoshenko V.Yu., Polisski G., Koch F., Fujii M.. Giant birefringence in anisotropically nanostructured silicon // Optics Letters. – 2001. – No. 16. – V. 26. – P. 1265—1267.
- 169. Canham L. (Ed.) Handbook of Porous Silicon. Switzerland: Springer International Publishing, 2014. 901 p.