

# **СПЕЦИАЛЬНЫЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ПРАКТИКУМ**

## **Инфракрасная спектроскопия наноструктурированных полупроводников и диэлектриков**

**А.И. Ефимова**

**Кафедра общей физики  
и молекулярной электроники**

**Физический факультет МГУ**

**Москва, 2014**

## Цель и содержание работы

Ознакомление с техникой инфракрасной (ИК) фурье-спектроскопии. Изучение назначения и принципов работы ИК-фурье-спектрометров. Регистрация и анализ ИК-спектров тонких пленок, полупроводниковых наноструктур и молекулярных кластеров на поверхности наноструктурированных полупроводников.

## Оборудование

Фурье-спектрометр IFS 66V фирмы Bruker Optics исследовательского класса (спектральный диапазон от  $50 \text{ см}^{-1}$  до  $15000 \text{ см}^{-1}$ , минимальный предел разрешения  $\delta\nu = 0,5 \text{ см}^{-1}$ , точность определения волнового числа – не хуже  $0,01 \text{ см}^{-1}$ ). Фурье-спектрометр построен по классической схеме интерферометра Майкельсона.

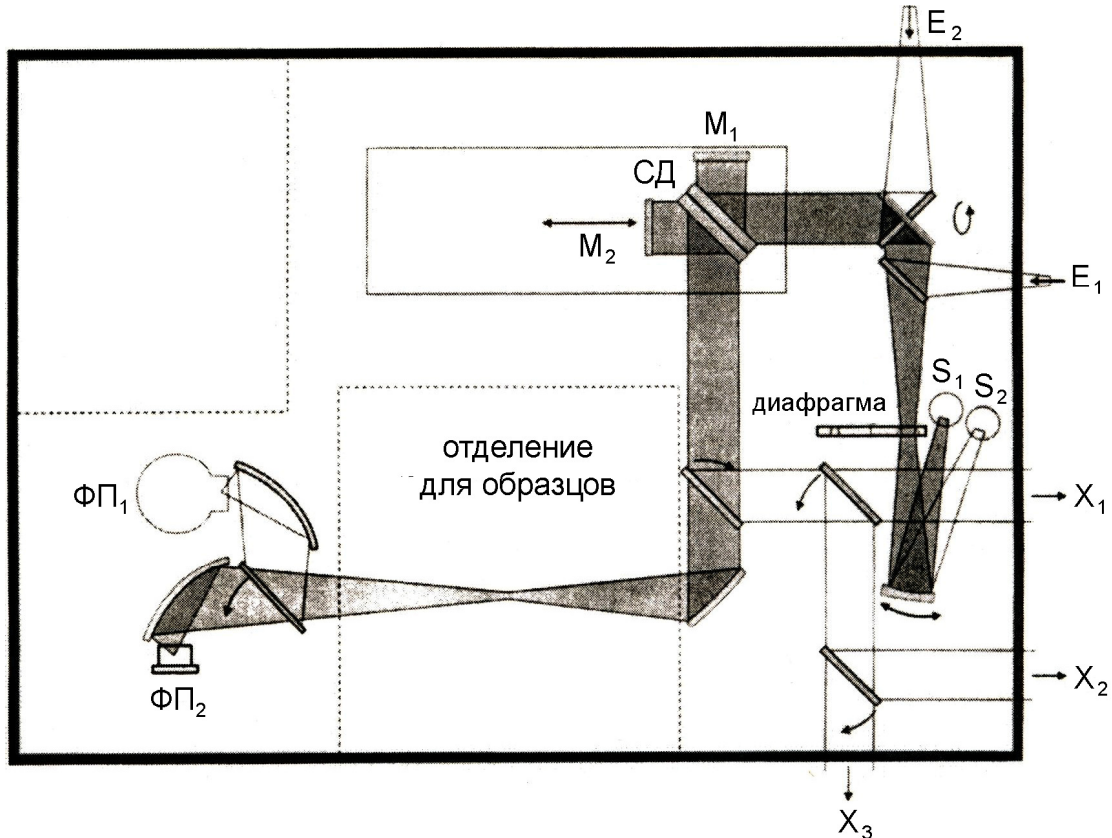


Рис. 1. Принципиальная оптическая схема фурье-спектрометра IFS 66V.

Принципиальная оптическая схема фурье-спектрометра IFS 66V приведена на рисунке. Прибор имеет две фиксированные позиции для источников излучения  $S_1$  и  $S_2$ . Набор диафрагм (апертур) ограничивает расходимость пучка. Диаметр светового пятна на образце, установленном в стандартной позиции в области перетяжки пучка в отделении для образцов равен 1,2 диаметра апертуры. Сколлимированное излучение попадает на расположенную под углом к оптической оси прибора полупрозрачную плоскопараллельную пластинку  $CD$ , называемую светоделителем. Светоделитель делит параллельный световой пучок на два: один из них отражается на неподвижное плоское зеркало  $M_1$ , в то время как другой проходит к подвижному плоскому зеркалу  $M_2$ . После отражения от зеркал каждый из пучков возвращается к светоделителю, на котором снова делится на две части, одна из которых направляется на фотоприемник  $ФП_1$  либо  $ФП_2$  в зависимости от выбранного рабочего спектрального диапазона. Плавность перемещения зеркала обеспечивается воздушными подшипниками, работающими от системы подачи сжатого воздуха. Сигнал, регистрируемый фотоприемником, является функцией, порожденной интерференцией двух лучей в воздушном зазоре между поверхностями зеркала  $M_2$  и изображения первого зеркала  $M_1^*$ , формируемого светоделителем. Теоретические основы работы фурье-спектрометров и характеристики их основных элементов подробно рассмотрены в пособии [1]. Фурье-спектрометр полностью управляется компьютером и может быть использован для решения научных и прикладных задач в различных областях науки и техники.

### **Образцы для измерений**

Образцы полупроводниковых кристаллов Si разной степени легирования в виде кристаллических пластин; тонкие наноструктурированные пленки кремния и окисленного кремния. Образец полимерного материала.

## Теоретическая подготовка к работе<sup>1</sup>

Методика ИК-спектроскопии позволяет проводить измерения по определению структурных и оптических свойств твердотельных наноматериалов. Инфракрасные фурье-спектрометры имеют существенные преимущества в спектральном разрешении, быстродействии, светосиле и, в результате, в информативности по сравнению со спектральными приборами, в которых реализованы традиционные схемы регистрации оптических спектров с применением диспергирующих элементов. Интерференционный фурье-спектрометр это не что иное как интерферометр Майкельсона, на выходе которого при линейном изменении оптической разности хода двух пучков каждое монохроматическое излучение модулируется с частотой, пропорциональной волновому числу. Регистрируемый фотоприемником сигнал представляет собой фурье-образ исследуемого оптического спектра. Спектральный состав излучения воссоздается путем обратного преобразования Фурье этого сигнала на ЭВМ.

ИК-спектроскопия является неразрушающим бесконтактным способом получения информации о химическом составе и структуре предельно малых количеств вещества в любых его агрегатных состояниях (вплоть до атомных кластеров и мономолекулярных слоев, адсорбированных на поверхности твердого тела, биомолекул).

ИК-спектроскопия позволяет исследовать фононную и электронную подсистемы объема и поверхности твердых тел, оптиче-

---

<sup>1</sup> Для теоретической подготовки к работе рекомендуется учебное пособие [1], а также учебники [2-6] из списка рекомендованной литературы.

ские свойств тонких пленок и наноструктур, а также молекулярных систем. Резонансное поглощение ИК-излучения происходит на индуцированных световой волной колебаниях либо вращательных движениях, в процессе которых изменяется дипольный момент структуры. Помимо этого в инфракрасном диапазоне реализуется поглощение на свободных носителях заряда в полупроводниковых структурах. В случае тонких пленок интерференционные ИК-спектры несут в себе информацию об анизотропии материала и позволяют определить показатель преломления

В химии, традиционно широко использующей метод ИК-спектроскопии (абсорбционной молекулярной спектроскопии), основным объектом анализа являются спектры молекул, обусловленные переходами между состояниями, связанными с колебаниями ядер внутри молекул и вращением молекул, которые располагаются в ИК-области спектра.

- В физике твердого тела ИК-спектроскопия может быть применена также для определения оптических свойств тонких пленок, а именно – исследования дисперсии показателя преломления  $n$  в области прозрачности материала. Показатель преломления можно определить из анализа интерференционных экстремумов в спектрах пропускания или отражения тонких ( $2dn \sim \lambda$ , где  $d$  – толщина пленки,  $\lambda$  – длина волны излучения) пленок на участках, свободных от поглощения на локальных колебаниях. При этом нужно учитывать два обстоятельства. Во-первых, контраст интерференционной картины зависит от соотношения амплитуд интерферирующих волн. Следовательно, для определения показателя

преломления в широком спектральном диапазоне целесообразно регистрировать спектры отражения. Во-вторых, для корректного определения показателя преломления из интерференционного спектра необходим учет дисперсии.

В идеальном случае отсутствия дисперсии, когда  $n = \text{const}$ , показатель преломления  $n$  можно рассчитать по простой формуле:

$$n = (2d \cdot \Delta\nu)^{-1}, \quad (1)$$

где  $\Delta\nu$  – разность между волновыми числами, соответствующими двум соседним максимумам или минимумам в спектре. Однако наличие дисперсии приводит к завышению реальной величины показателя преломления при его вычислении по формуле (1).

С другой стороны, положение интерференционного максимума, наблюдаемого в проходящем свете, задается соотношением, которое не зависит от величины дисперсии:

$$2dn = m/\nu, \quad (2)$$

где  $m$  – порядок максимума, а  $\nu$  – соответствующее ему волновое число. В случае незначительной дисперсии, например, при исследовании пленок пористого кремния толщиной 10 – 20 мкм в среднем ИК-диапазоне в области прозрачности, вначале по формуле (1) можно оценить величину показателя преломления, которая при подстановке в формулу (2) даст завышенный порядок интерференции. Целая часть полученного значения  $m$  даст точный порядок интерференции, а правильное значение показателя преломления далее рассчитывается по формуле (2).

Если характеристики пленки позволяют сделать её настолько тонкой, что возможно наблюдение первого интерференционно-

го максимума (при  $\nu = 1/2dn$ ), проблема определения порядка интерференционного максимума упрощается.

Особый интерес представляет исследование анизотропных пленок, оптическая ось которых лежит в плоскости поверхности. При падении естественного света на такую пленку в ней возникают две волны: обыкновенная (о) и необыкновенная (е), – поляризованные во взаимно перпендикулярных направлениях и не когерентные между собой. При аналогичном условии наблюдения интерференции ( $2dn_{o,e} \sim \lambda$ ) каждая из волн порождает свой интерференционный спектр, регистрируемый фурье-спектрометром. Результирующий регистрируемый спектр представляет собой сумму двух косинусоид (интерференционных спектров) с близкими частотами, то есть имеет вид биений. Подчеркнем, что из-за некогерентности волн результирующий спектр не есть результат сложения взаимно перпендикулярных колебаний, а результат сложения двух зависимостей интенсивности излучения от волнового числа, которые имеют вид интерференционных спектров. Фурье-преобразование вышеупомянутого спектра позволяет определить показатели преломления обыкновенной и необыкновенной волн [1]. Для оценки параметров пленок можно воспользоваться формулами малого и большого «периодов» биений:

$$\Delta \nu_1 = \frac{1}{dn_1 + dn_2} \quad (3)$$

$$\Delta \nu_1 = \frac{1}{2(dn_1 - dn_2)} \quad (4)$$



- Поглощение света полупроводником, связанное с возбуждением колебаний кристаллической решетки, называют решеточным поглощением. С классической точки зрения кристаллы, имеющие ионную составляющую химической связи, можно представлять состоящими из электрических диполей. При взаимодействии электромагнитной волны с частотой, равной частоте собственных колебаний диполей, с этими диполями будет происходить резонансное поглощение света, которое индуцирует колебания кристаллической решетки.

В рамках квантово-механического описания взаимодействия света с колебаниями решетки вводится понятие фононов как квантов колебания решетки – особого вида квазичастиц. Если поглощение можно представить как взаимодействие фотона и одного фонона, которое реализуется с соблюдением законов сохранения энергии и импульса, то оно называется однофононным поглощением или однофононным резонансом.

В кристаллах, элементарная ячейка которых содержит одинаковые атомы, статический дипольный момент равен нулю. Однако колебания решетки многоатомных полупроводников могут привести к созданию электрического дипольного момента первого порядка. Этот момент порожден динамическим эффективным зарядом, который возникает в связи с перераспределением зарядов, которое индуцировано смещениями. Необходимым и достаточным условием возникновения однофононного поглощения в моноатомных кристаллах является число атомов в элементарной ячейке не менее трех.

Кристаллы чистого Si с идеальной кристаллической решеткой содержат два одинаковых атома в элементарной решетке.

Связь полностью ковалентная, поэтому дипольный электрический момент первого порядка равен нулю, и процессы поглощения света с участием одного фонона запрещены.

Однако для полупроводниковых кристаллов с решёткой типа алмаза возможно взаимодействие фотона одновременно с двумя и более фононами. При этом один из фононов индуцирует эффективные заряды на атомах, а второй одновременно заставляет эти заряды колебаться, создавая таким образом электрический дипольный момент, способный взаимодействовать со светом. В полупроводниковых кристаллах Si и Ge многофононные процессы определяют характер взаимодействия света с решеткой.

В общем случае взаимодействие фотона одновременно с несколькими фононами значительно менее вероятно, чем однофононный резонанс, поэтому многофононное поглощение тем слабее, чем большее число фононов участвует в процессе взаимодействия кванта излучения с кристаллической решёткой. Однако это слабое по отношению к однофононному поглощению представляет большую ценность, потому что спектр многофононного поглощения содержит достаточно чёткие полосы, которые позволяют с большой точностью определять энергию фононов в разных точках зоны Бриллюэна, т.е. изучать закон дисперсии фононного спектра.

Подробный анализ законов сохранения и правил отбора для многофононного поглощения, а также соответствующие спектры многофононного поглощения приведены в [2-4].

**Таблица 1а.** Отнесение полос многофононного поглощения в кремнии [2].

Волновое число, см <sup>-1</sup>	Отнесение к типу фононов
610	LO+TA
689	TO+TA
740	LO+LA
819	TO+LA
896	TO+LO
964	2TO
1302	2TO+LO
1378	2TO+LO
1448	3TO

**Таблица 1б.** Отнесение полос многофононного поглощения в кремнии [7].

Экспериментальная полоса поглощения	Отнесение к типу фононов
567	TO+TA
610	TO+TA
680	LO+2TA
739	2TA+TO
790	TA+TO
839	TO+LO
887	TO+LO
968	LA+TA+TO
1107	2TO+TA
1300	2TO+LA
1385	2TO+LTO
1444	2LTO+TO

Помимо поглощения света на колебаниях регулярных атомов кристаллической решетки, в твердом теле возможен процесс поглощения на локальных колебаниях, связанных с дефектами и примесями.

Электромагнитная волна может индуцировать значительные колебания атома (иона) примеси, более легкого, чем атомы, обра-

зующие кристаллическую решетку. Кристаллическая решетка вблизи такого отклонения от идеальности будет деформироваться в процессе движения примесного атома, но величина деформации быстро уменьшается с увеличением расстояния от примеси. Такой тип колебаний называется локальным фононом.

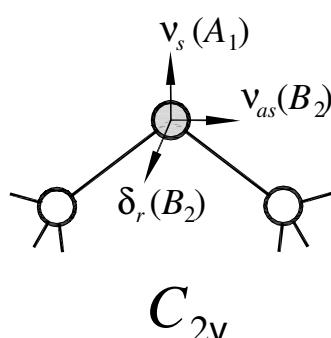
Колебательные свойства примесного атома в твердом теле определяются следующими факторами: симметрией позиции, занятой атомом примеси, отношением массы атома примеси к массе атома решетки и различием между силами связи ближнего порядка в узле, занятом атомом примеси, и такими же силами в исходной решетке.

Рассмотрим колебания примесных атомов в кристаллической решетке на примере кремния.

Кислород в кристаллическом кремнии располагается в междоузлии и является электрически нейтральной примесью внедрения. В зависимости от условий выращивания кристалла концентрация кислорода может широко варьироваться (от  $10^{15}$  до  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>). В междоузлии атом кислорода занимает так называемое мостиковое положение, образуя структуру с локальной симметрией  $C_{2v}$ , а ось симметрии второго порядка  $C_2$  является биссектрисой угла между связями Si-O-Si. Три поступательные степени свободы изолированного атома переходят в три его колебания в матрице решетки. Колебание вдоль направления биссектрисы угла Si-O-Si обычно называют симметричным валентным  $\nu_s(\text{SiO})$  или «изгибным» (от английского «bending») деформационным  $\delta_b(\text{SiOSi})$ , потому что в процессе колебания происходит как синфазное изменение длин связей, так и изменение валентного угла. Колебание под прямым углом к оси  $C_2$  в направлении, параллель-

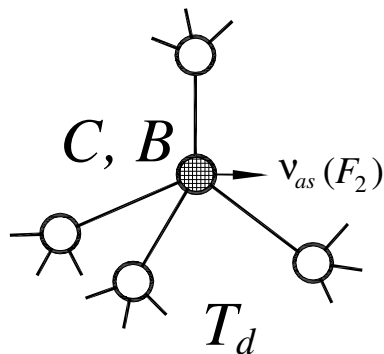
ном линии, соединяющей два атома кремния, называют антисимметричным валентным колебанием  $\nu_{as}(\text{SiO})$  (атомы Si смещаются в противофазе). Третье колебание атома кислорода происходит в направлении, перпендикулярном плоскости Si-O-Si; это колебание называют маятниковым деформационным колебанием  $\delta_r$  (подстрочный индекс происходит от английского слова «rocking»). Подробная классификация нормальных колебаний по типам симметрии и их основная символика приведены в [5].

Полосы поглощения  $1205$ ,  $1106$  и  $515 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах кристаллического кремния связаны с находящимся в кремнии кислородом.



Конфигурация локальных связей примесных атомов кислорода в матрице Si. Указаны смещения атома примеси и соответствующая симметрия локальной нормальной моды колебаний.

Углерод в кристаллическом кремнии (типичная концентрация  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-1}$ ) является электрически нейтральной, а бор – легирующей примесью замещения. Конфигурация связей в обоих случаях характеризуется  $T_d$  симметрией. В ИК-спектрах активно одно антисимметричное валентное (трижды-вырожденное) колебание, частота которого составляет  $605 \text{ см}^{-1}$  в случае атома углерода и  $621 \text{ см}^{-1}$  для примеси бора.



Конфигурация и симметрия локальных связей примесных атомов замещения в матрице Si и симметрия локальной нормальной моды колебаний.

Водород, в основном, образует химические связи со свободными  $sp^3$ -орбиталями структурных дефектов в кремнии либо располагается в междоузлиях в виде молекул. Водород может также встраиваться в кристаллическую решётку в окрестности мелких акцепторов и доноров, замещающих и междоузельных примесей, различных комплексов дефектов. К полосам поглощения, соответствующим колебаниям Si-H в кристаллическом кремнии, относят полосы в валентной области: 2210, 2191, 2178, 2123, 2048, 1994, 1950, 1946  $\text{см}^{-1}$  – и в деформационной: 812 и 791  $\text{см}^{-1}$ .

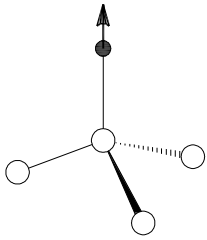
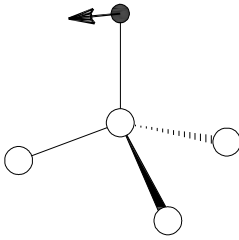
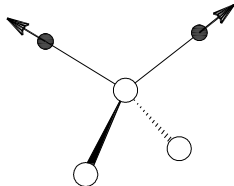
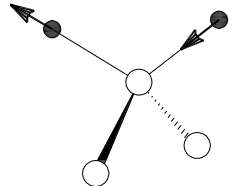
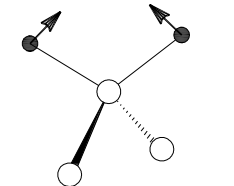
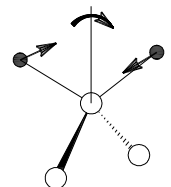
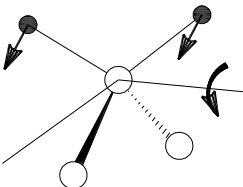
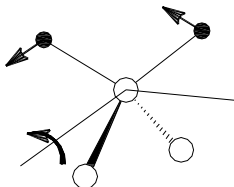
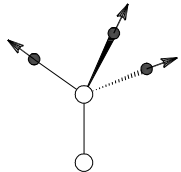
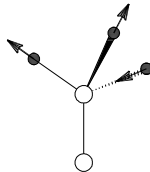
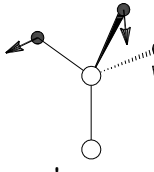
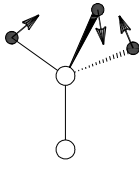
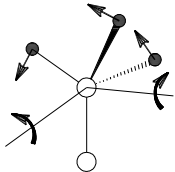
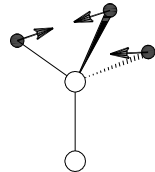
- К локальным колебаниям относят также колебания поверхностных и приповерхностных групп, а также адсорбционных комплексов. В случае кристаллического и пористого кремния это, в основном, гидридные группы  $\text{SiH}_x$  и  $\text{Si-CH}_x$  ( $x = 1,2,3$ ), присутствие которых диагностируют по присутствию в ИК-спектрах полос их валентных и деформационных колебаний. При окислении кремния (естественном в атмосфере воздуха или специальном под действием повышенных температур) на его поверхности образуются гидроксильные группы Si-OH, а в приповерхностном

слое – группы  $\text{SiO}_x$ . Наличие гидроксильных групп приводит, далее, к адсорбции атмосферной влаги и соответствующим изменениям в спектрах образцов.

Особо информативной является ИК-спектроскопия наноструктурированного пористого кремния. При определенных режимах формирования пористый кремний представляет собой набор кремниевых остатков (нанокристаллов), разделенных пустотами (порами), и характеризуется огромной удельной площадью поверхности до  $\sim 10^4$   $\text{см}^2/\text{г}$ . Поверхность пористого кремния (por-Si), который формируют электрохимическим или химическим травлением пластин монокристаллического Si в растворах плавиковой и других кислот, пассивирована водородом. На ней присутствуют группы SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>, а также напряженные пятичленные циклы из атомов кремния со связями Si-H, обращенными к поверхности (называемые «димерами» кремний-кремний с атомами водорода на концах: H-Si-Si-H). Такие димеры представляют собой структуры, возникающие при объединении двух оборванных связей соседних атомов кремния.

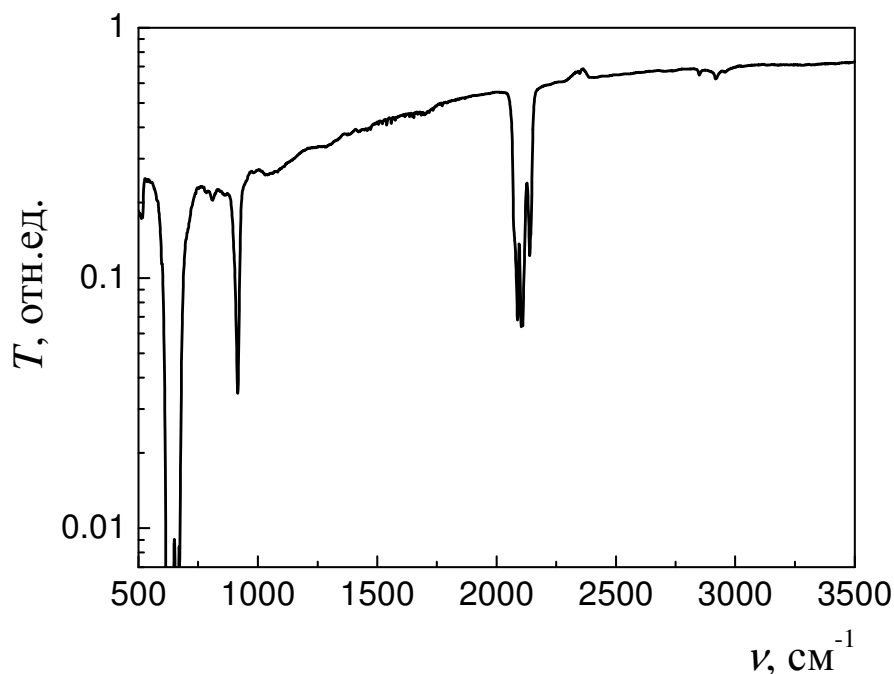
При обозначении поверхностных групп атомы, расположенные внутри кристалла, заключаются в скобки, т.е. символика  $(\text{Si}_{4-x})\text{Si-H}_x$  (или, кратко, SiH<sub>x</sub>) означает, что рассматриваются колебания атомов водорода, связанных с атомом кремния, находящимся на поверхности образца. В таблице 3 приведены формы колебаний групп SiH<sub>x</sub> (атомы кремния также смещаются при колебаниях, но в силу малости их смещения не указаны на рисунках).

Таблица 3. Гидридные группы на поверхности кремния.

Поверхностная группа	Форма и обозначение типа колебания			• - H o - Si	
SiH					
	$\nu(\text{SiH})$	$\delta(\text{SiH})$			
SiH <sub>2</sub>					
	$\nu_s(\text{SiH}_2)$	$\nu_{as}(\text{SiH}_2)$	$sciss(\text{SiH}_2)$ или $\delta_{sciss}(\text{SiH}_2)$		
					
$tw(\text{SiH}_2)$	$wag(\text{SiH}_2)$ или $\rho_{wag}(\text{SiH}_2)$		$rock(\text{SiH}_2)$ или $\rho_{rock}(\text{SiH}_2)$		
SiH <sub>3</sub>			 <p>стрелки!</p>	 <p>Еще картинку</p>	
	$\nu_s(\text{SiH}_3)$	$\nu_{as}(\text{SiH}_3)$	$\delta_s(\text{SiH}_3)$ или $\delta_s(\text{SiH}_3)$	$\delta_{as}(\text{SiH}_3)$	
					
$rock(\text{SiH}_3)$ или $\rho_{rock}(\text{SiH}_3)$	$\tau(\text{SiH}_3)$ или $tors(\text{SiH}_3)$				



## Пример ИК-спектра наноструктурированного пористого кремния



В спектрах свежеприготовленного пористого кремния наблюдаются следующие основные группы полос поглощения: 1) в области  $600 - 700 \text{ см}^{-1}$  – полосы деформационных колебаний  $\text{SiH}_x$ -групп, а также упоминавшиеся выше полосы многофононного поглощения монокристаллов кремния ( $610 \text{ см}^{-1}$ ) и колебаний примесей углерода ( $605 \text{ см}^{-1}$ ) и бора ( $621 \text{ см}^{-1}$ ); 2) в области  $900 - 920 \text{ см}^{-1}$  – полоса ножничных колебаний группы  $\text{SiH}_2$ ; 3) в области  $2050 - 2200 \text{ см}^{-1}$  – полосы валентных симметричных  $\nu_s$  и антисимметричных  $\nu_{as}$  колебаний групп  $\text{SiH}_x$  и  $\text{H-Si-Si-H}$ .

Наблюдаемые в спектрах различных образцов por-Si полосы при  $615$ ,  $625 - 628$  и  $642 - 647 \text{ см}^{-1}$  относят либо к деформационному колебанию групп  $\text{SiH}$ , имеющих различное локальное окружение, либо к маятниковому колебанию группы  $\text{SiH}_2$ . Наиболее

достоверно отнесение полосы  $665\text{ см}^{-1}$  к веерному колебанию группы  $\text{SiH}_2$ , а полос в области  $910 - 918\text{ см}^{-1}$  – к ножничным колебаниям этих групп, расположенных в непосредственной близости или на удалении друг от друга.

Для анализа (разделения на составляющие) сложной полосы валентных колебаний  $\text{SiH}$  используют двойное дифференцирование кривой поглощения, т.к. абсциссам максимумов функции (спектра поглощения) отвечают абсциссы (волновые числа) минимумов ее второй производной, а в точках перегиба графика функции ее вторая производная равна нулю (меняет знак). Далее, задаваясь установленными положениями максимумов составляющих сложный контур полос, выбирая их аналитический вид (лоренцевский, гауссовый, фойгтовский и пр.) и варьируя полуширину, с помощью математических процедур проводят разложение контура на составляющие. Таким способом в области  $\text{Si-H}$  валентных колебаний выделяют полосы с максимумами  $2072, 2089, 2102, 2111, 2119, 2140$  и  $2145\text{ см}^{-1}$  (с точностью  $\pm 1\text{ см}^{-1}$ ), относительная интенсивность которых зависит от локальной морфологии образца.

Окисление пористого кремния начинается со встраивания атомов кислорода по связям кремний-кремний, обращенным внутрь кристалла (эти связи называются также «обратными» – по кальке с английского «backbonds»). Происходит это потому, что энергия связи кремний-водород, равная  $323\text{ кДж/моль}$ , превышает энергию связи кремний-кремний  $215 - 250\text{ кДж/моль}$ , и последние рвутся в первую очередь (энергия связи кремний – кислород составляет  $425\text{ кДж/моль}$ ). В результате «под» гидрированной кремниевой поверхностью образуются структуры, в которых в обрат-

ных связях поверхностного атома кремния могут оказаться один, два или три атома кислорода. Так, например, если с атомом кремния связан один атом водорода, возможно возникновение структур типа  $(O_ySi_{3-y})Si-H$  ( $y = 1,2,3$ ), если два - то  $(O_ySi_{2-y})Si-H_2$  ( $y = 1,2$ ).

Внедрение более электроотрицательных атомов в обратные связи кремния вызывает уменьшение длины связи Si-H, так как электроотрицательный атом оттягивает на себя электронную плотность от кремния и водорода. Это приводит к увеличению силы связи Si-H, что проявляется в увеличении частоты валентных колебаний Si-H<sub>x</sub>. В результате в спектрах пористого кремния на начальной стадии окисления вблизи рассмотренной выше валентной полосы, в области больших волновых чисел, появляются дополнительные несколько более широкие полосы поглощения, а интенсивность исходных полос колебаний Si-H<sub>x</sub> уменьшается. Аналогичный эффект наблюдается и для полос деформационных колебаний гидридных групп. Однако отнесение данных полос не всегда однозначно, поскольку при окислении в этой же области наблюдаются полосы, связанные с присутствием нестехиометрических оксидов и гидроксильных групп.

При дальнейшем окислении на поверхности пористого кремния образуются сначала нестехиометрические оксиды кремния SiO<sub>x</sub>, а затем – диоксид кремния SiO<sub>2</sub>. Из-за разброса размеров и сложной морфологии нанокристаллов процесс окисления пористого кремния идет неравномерно, и в пленке естественно-окисленного пористого кремния могут одновременно присутствовать островки как частично, так и полностью окисленной поверхности, различные оксидные модификации, что приводит к услож-

нению спектров поглощения. Отметим, что при длительном хранении на воздухе поверхность кремния покрывается тонким ( $\sim 1 - 2$  нм) слоем естественного оксида, и его образованием обусловлена полоса поглощения  $1085 \text{ см}^{-1}$ .

Отнесение полос в спектрах окисленного пористого кремния базируется на исследованиях, выполненных на диоксиде кремния и его нестехиометрических оксидах. Так, слои термического диоксида кремния имеют три полосы поглощения: низкочастотную полосу при  $460 \text{ см}^{-1}$ , слабую полосу  $800 \text{ см}^{-1}$  и интенсивную широкую полосу с максимумом при  $1075 \text{ см}^{-1}$ . Эти полосы относят, соответственно, к маятниковым, симметричным валентным и антисимметричным валентным колебаниям Si-O-Si групп. В зависимости от рыхлости оксида последняя полоса может иметь полуширину от  $70 \text{ см}^{-1}$  для совершенно плотного оксида до  $\approx 100 \text{ см}^{-1}$ .

При исследовании нестехиометрических оксидов кремния  $\text{SiO}_x$  ( $x = 1 \div 2$ ), сформированных при напылении с последующим отжигом, показано, что с уменьшением  $x$  максимум полосы  $\nu_{\text{as}}(\text{SiOSi})$  смещается в область меньших волновых чисел (от  $1080 \text{ см}^{-1}$  при  $x = 2$  до  $980 \text{ см}^{-1}$  при  $x = 1$ ), а частота  $\nu_{\text{s}}(\text{SiOSi})$ , наоборот, возрастает с  $800$  до  $875 \text{ см}^{-1}$ ; частота маятниковых колебаний растет с увеличением  $x$ . Смещения максимумов полос поглощения в нестехиометрических оксидах  $\text{SiO}_x$  объясняются в рамках модели неупорядоченно связанных тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , из которых построены все кристаллические или аморфные модификации  $\text{SiO}_2$ .

Окисление образцов por-Si приводит также к образованию на поверхности групп Si-OH, что изменяет свойства поверхности с

гидрофобных на гидрофильные и приводит к адсорбции атмосферной влаги.

О свойствах поверхностных гидроксильных групп в пористом кремнии известно меньше, чем о гидридных группах. Узкую (полушириной  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ ) полосу  $3736 \text{ см}^{-1}$  относят к колебаниям  $\nu(\text{OH})$  изолированных SiOH-групп на поверхности неокисленного пористого кремния, а валентные колебания ассоциированных (расположенных на соседних атомах кремния) SiOH-групп проявляются при меньшем волновом числе  $3701 \text{ см}^{-1}$  из-за образования между ними водородных связей. К валентным колебаниям одиночных групп на окисленных поверхностях относят полосу  $3750 \text{ см}^{-1}$ , а к колебаниям ассоциированных групп - широкую слабую полосу с максимумом при  $\sim 3660 \text{ см}^{-1}$ . Деформационные колебания  $\delta(\text{SiOH})$  проявляются в области  $800 - 900 \text{ см}^{-1}$ .

При анализе воды в пористом кремнии по инфракрасным спектрам нужно иметь в виду, что молекулы воды могут быть в большей или меньшей степени связаны с поверхностными атомами (физическая, химическая адсорбция, координационно-связанная вода) и друг с другом (водородная связь).

Частоты колебаний адсорбированных молекул воды зависят от степени ее ассоциации (образования водородных связей). Известно, что для изолированной молекулы (в газообразном состоянии или в разбавленных растворах в неполярных растворителях) частоты  $\nu_{\text{as}}(\text{OH})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{OH})$  и  $\delta(\text{HOH})$  составляют примерно  $3750$ ,  $3650$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$ . При образовании водородных связей полосы валентных колебаний сильно уширяются (вплоть до сотен обратных сантиметров) и сдвигаются в низкочастотную область на  $300 - 400 \text{ см}^{-1}$ , а частота деформационного колебания повышается на  $20-40$

см<sup>-1</sup>. Вода в жидкой фазе, когда вращательные степени свободы молекул H<sub>2</sub>O заморожены, имеет в спектре полосы  $\nu_{as}(OH) = 3450 - 3445$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_s(OH) = 3220 - 3215$  см<sup>-1</sup> и  $\delta(HOH) = 1630 - 1625$  см<sup>-1</sup>.

Присутствие адсорбированной воды приводит к появлению в спектрах пористого кремния на начальной стадии окисления. слабых бесструктурных полос с максимумами около 3630 и 1620 см<sup>-1</sup>. На спектре сильноокисленного пористого кремния видна широкая интенсивная полоса с максимумом при 3420 см<sup>-1</sup> и плечом 3660 см<sup>-1</sup>, обусловленными, соответственно, валентными колебаниями ассоциированных молекул воды (связанных водородными связями с поверхностными гидроксильными группами и адсорбированными молекулами воды) и колебаниями преимущественно одиночных молекул. Большая полуширина полосы связана, как уже говорилось, с различной степенью связывания молекул воды друг с другом и с поверхностью. На эту широкую полосу накладывается также узкая линия колебаний свободных OH-групп.

Присутствие на поверхности por-Si SiCH<sub>x</sub>-групп обуславливает появление в спектрах полос, характерных для углеводородов. В области 2850 – 2950 см<sup>-1</sup> проявляются полосы симметричных и антисимметричных валентных колебаний метильных и метиленовых групп с максимумами при 2856, 2927 и 2958 см<sup>-1</sup>. В области деформационных колебаний полосы с максимумами около 1460 и 1377 см<sup>-1</sup> относят, соответственно, к  $\delta_{as}(CH_3)$  и  $\delta_s(CH_3)$  колебаниям; полосу при 1410 см<sup>-1</sup> - к ножничным колебаниям метиленовой группы; полосы при 1230 и 1182 см<sup>-1</sup> - к веерным и маятниковым колебаниям метильной группы. Наконец, полосу при 761 см<sup>-1</sup> относят к валентному колебанию Si-C. В случае окисленной поверхно-

сти кремния полосы 1069 или 1086  $\text{см}^{-1}$  относят к колебаниям фрагмента Si-O-C (валентному колебанию  $\nu(\text{CO})$ ).

- Монотонное изменение пропускания во всем рассматриваемом среднем ИК-диапазоне может быть связано как с проявлением поглощения на свободных носителях заряда, так и с рассеянием на неоднородностях поверхности пленок либо на объемных включениях. Уменьшение пропускания при уменьшении волнового числа связано с поглощением на свободных носителях заряда. Уменьшение поглощения с ростом волнового числа является результатом рассеяния.

## **Порядок выполнения работы**

### **Упражнение 1.**

**Включение фурье-спектрометра IFS 66V,  
ознакомление с программой OPUS и параметрами,  
задающими рабочий режим фурье-спектрометра  
(проводить только под наблюдением преподавателя!)**

1. Ознакомиться с принципиальной оптической схемой фурье-спектрометра (рис. 1 данного описания) и параметрами, определяющими рабочий режим регистрации спектров (раздел 5.3 учебного пособия [1]).

2. С участием преподавателя ознакомиться с оптической схемой и расположением основных элементов и блоков фурье-спектрометра IFS 66V.

3. С участием преподавателя включить систему охлаждения источника среднего ИК-диапазона – глобара, систему подачи сжатого воздуха, основной блок управления фурье-спектрометром и источник, установить светоделитель среднего ИК-диапазона. **ВНИМАНИЕ!** Основой работающего в среднем ИК-диапазоне светоделителя является бромид калия, обладающий высокой гигроскопичностью. В нерабочем состоянии данный светоделитель хранится в специальном осушаемом боксе.

4. С участием преподавателя запустить программу регистрации и обработки спектров “OPUS”, изучить набор команд, установки основных параметров, запустить установочный файл среднего ИК-диапазона MIR.xpt и провести автоматическую юстировку положения светоделителя.



## Упражнение 2.

### Регистрация фоновых спектров с разным пределом разрешения

1. Установить предел разрешения в спектре  $4 \text{ см}^{-1}$ , число сканов – 6 по умолчанию. Просмотреть предлагаемые программой установки числа сканов, величины диафрагмы, способа сбора данных, способа корректировки фазы и разрешения в фазовом спектре, функции аподизации, величины заполнения нулями.

2. Сформировать рабочую папку на диске D, папка Users. Во вкладке Предварительные настройки (Advanced settings) в соответствующем окне записать название рабочего файла, указав тип: фоновый (Bg), предел разрешения (res4), число сканов (sc6), величину диафрагмы (d\_), способ сбора данных, способ корректировки фазы, функцию аподизации, величину заполнения нулями (zf\_).

3. Провести регистрацию фонового спектра, нажав клавишу Background Single Channel в закладке Основная (Basic).

4. После окончания регистрации (исчезновения отсчета числа сканирований на зеленом фоне внизу экрана) войти в закладку Background и нажать клавишу Save Background. Данная операция сохраняет фоновый спектр и осуществляет вывод сохраненного фонового спектра на экран.

5. Последовательно установить меньшие пределы разрешения в спектре: 2; 1 и  $0,5 \text{ см}^{-1}$ . При появлении желтого или красного сигналов в соответствующих позициях программы произвести корректировку: а) величины диафрагмы, б) в случае необходимости – параметров регистрации или параметров фурье-

преобразования, – не забывая отметить соответствующие изменения в названии файлов. Для каждого заданного предела разрешения произвести регистрацию спектра в одноканальном режиме “Background Single Channel”. Если желтые сигналы возникают в начале сканирования, сканирование не прерывается во избежание срыва работы программы, файл регистрируется без сохранения и по его окончании задается новый файл с измененными параметрами.

6. Произвести сохранение спектров в формате `dpt`. В названии файлов указать аналогичную информацию.

7. При подготовке отчета открыть файлы в программе ORIGIN, распечатать ИК-спектры в областях поглощения углекислого газа на одном графике, проанализировать влияние предела разрешения на форму спектров.

## Упражнение 3.

### Регистрация фоновых спектров с разной функцией аподизации

1. Установить предел разрешения в спектре  $2 \text{ см}^{-1}$ . Задать число сканов – 6, величину диафрагмы – 7 мм, способ сбора данных – двусторонний, способ корректировки фазы – Power Spectrum, функцию аподизации – Blackman-Harris 3-Term. Эти установки тождественны предлагаемым программой в предыдущем упражнении для данного предела разрешения.

2. Изменить функцию аподизации на Voxygen, то есть отсутствие аподизации спектра. Проанализировать выплывающий комментарий (либо изменение цвета строки аподизации).

3. Записать название рабочего файла, указав его тип и параметры аналогично упражнению 2.

4. Провести регистрацию фонового спектра, не обращая внимания на желтый сигнал в закладке FT parameters.

3. Произвести сохранение спектра в формате dpt, указав полную информацию о спектре.

4. При подготовке отчета открыть файлы с фоновыми спектрами с пределом разрешения  $2 \text{ см}^{-1}$  в программе ORIGIN. Выбрать для анализа диапазон в  $50 \text{ см}^{-1}$  на краю поглощения водяных паров, который содержит линии, отличающиеся по интенсивности в несколько раз. Распечатать ИК-спектры на одном графике. Проанализировать и объяснить влияние функции аподизации на форму спектров. Сравнить результаты с аподизированным спектром, полученным в упражнении 2 при пределе разрешения

0,5 см<sup>-1</sup>, распечатав идентичные участки спектров. Показать, что дополнительные слабые линии в спектре, зарегистрированном в режиме «boxcar», являются побочными экстремумами, а не истинными линиями поглощения колебательно-вращательной полосы паров воды.

## Упражнение 4.

### Регистрация ИК-спектра монокристаллического кремния

1. Получить у преподавателя образцы пластинок монокристаллического кремния с разным уровнем легирования и разным способом обработки поверхностей (односторонняя-ss или двусторонняя-ds полировка). Стандартные обозначения: (100) – кристаллографическая ориентация поверхности, КДБ – кремний, легированный бором. Число, следующее за типом легирования, обозначает удельное сопротивление подложки, выраженное в Ом·см.

2. Установить в отделении для образцов стандартный магнитный держатель для образцов с диафрагмой.

3. Записать название фонового файла: Bg\_Si\_..., указав необходимые настройки (предел разрешения  $2 \text{ см}^{-1}$ , число сканов – 6, величина диафрагмы – 7 мм, способ сбора данных – двусторонний, способ корректировки фазы – Power Spectrum, функция аподизации – Blackman-Harris 3-Term). Провести регистрацию фонового спектра в одноканальном режиме “Background Single Channel”. Сохранить фоновый спектр.

4. Закрепить в держателе образец (100)КДБ12ss с односторонней полировкой поверхности. Установить держатель в отделение для образцов.

5. Установить тип сохраняемого файла в закладке Предварительные настройки – Transmission. Записать название рабочего файла cSi\_..., указав тип материала и необходимые настройки.

**6.** Провести регистрацию спектра образца в одноканальном режиме “Sample Single Channel”, нажав клавишу Background Single Channel в закладке Основная (Basic).

**7.** Получить спектры пропускания образцов (100)КДБ12ds с двусторонней полировкой поверхности и (100)КДБ0.01ss с односторонней полировкой поверхности, повторив пункты 4 – 6. В качестве фонового использовать фоновый спектр из п. 3.

**8.** Объяснить отличия в спектрах.

**9.** Произвести сохранение спектров пропускания в формате dpt. В названии файлов указать тип (c-Si) и полную информацию о спектре.

**10.** При подготовке отчета открыть файлы в программе ORIGIN, распечатать ИК-спектры, объяснить характерные особенности в спектрах.

## Упражнение 5.

### Измерение ИК-спектра наноструктурированного пористого кремния

1. Записать название рабочего файла: porSi\_..., указав необходимые настройки (предел разрешения  $2 \text{ см}^{-1}$ , число сканов – 6, величина диафрагмы – 7 мм, способ сбора данных – двусторонний, способ корректировки фазы – Power Spectrum, функция аподизации – Blackman-Harris 3-Term).

2. С помощью преподавателя установить в отделении для образцов держатель с пленкой пористого кремния.

3. Установить тип сохраняемого файла в закладке Предварительные настройки – Transmission. Провести регистрацию спектра образца в одноканальном режиме “Sample Single Channel”. В качестве фонового используется фоновый спектр из упражнения 5.

4. Произвести сохранение спектра пропускания в формате dpt. В названии файла указать тип (porSi) и полную информацию о спектре.

5. Проанализировать полученный спектр пропускания.

6. При подготовке отчета открыть файл в программе ORIGIN, распечатать ИК-спектр, провести отнесение наблюдаемых полос.

## **Упражнение 6.**

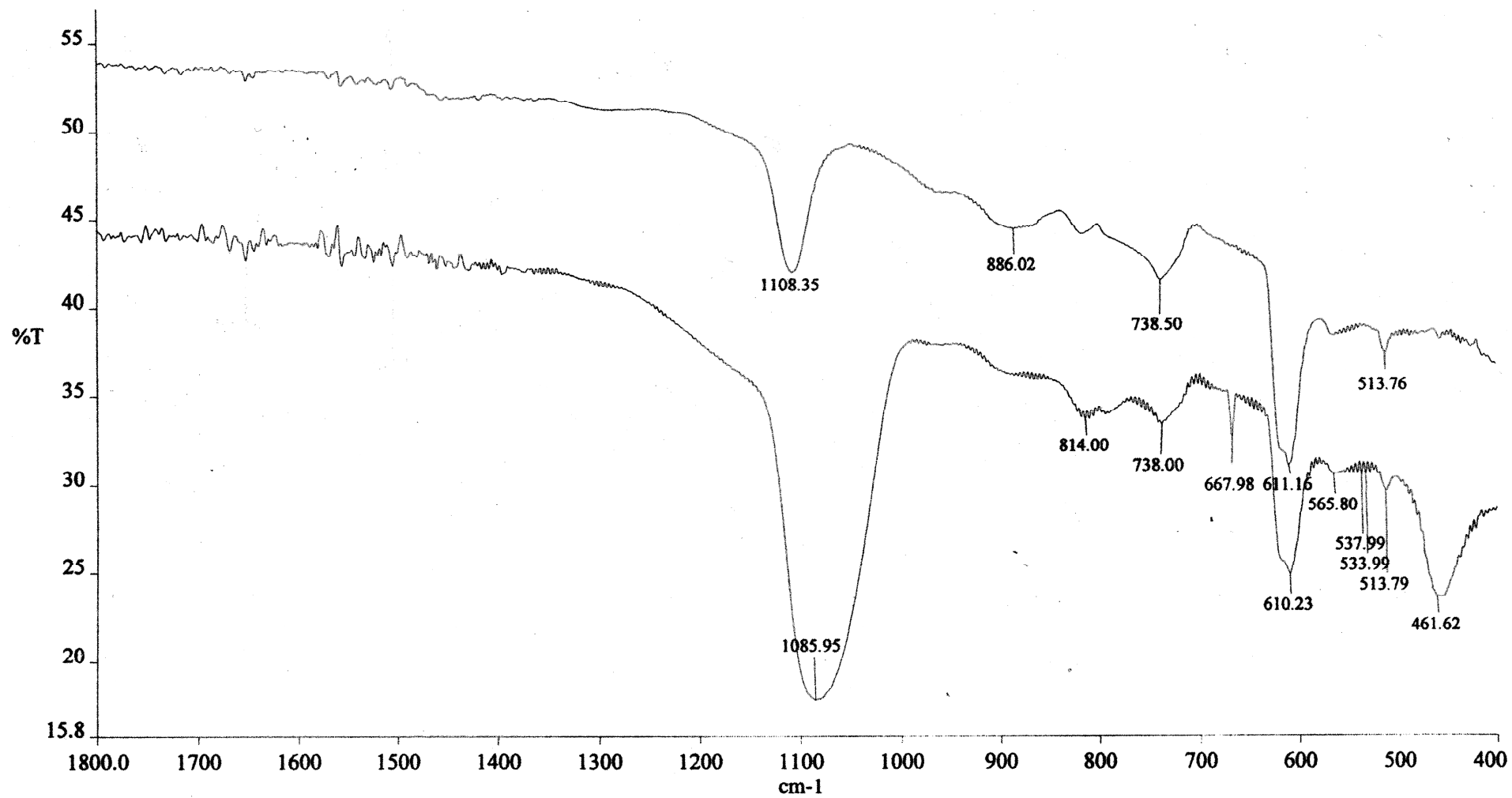
### **Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах и характеристика неизвестных образцов по ИК-спектрам.**

1. При подготовке к сдаче работы проанализировать ИК-спектры, приведенные в Приложениях:
  - а) определить, является исследуемый спектр спектром монокристаллического или пористого кремния;
  - б) провести отнесение полос многофононного поглощения, поглощения на локальных фононах, колебаниях поверхностных групп, охарактеризовать образец на наличие оксидного слоя, адсорбированной воды, свободных носителей заряда, рассеяния, интерференционной составляющей, оптической анизотропии.

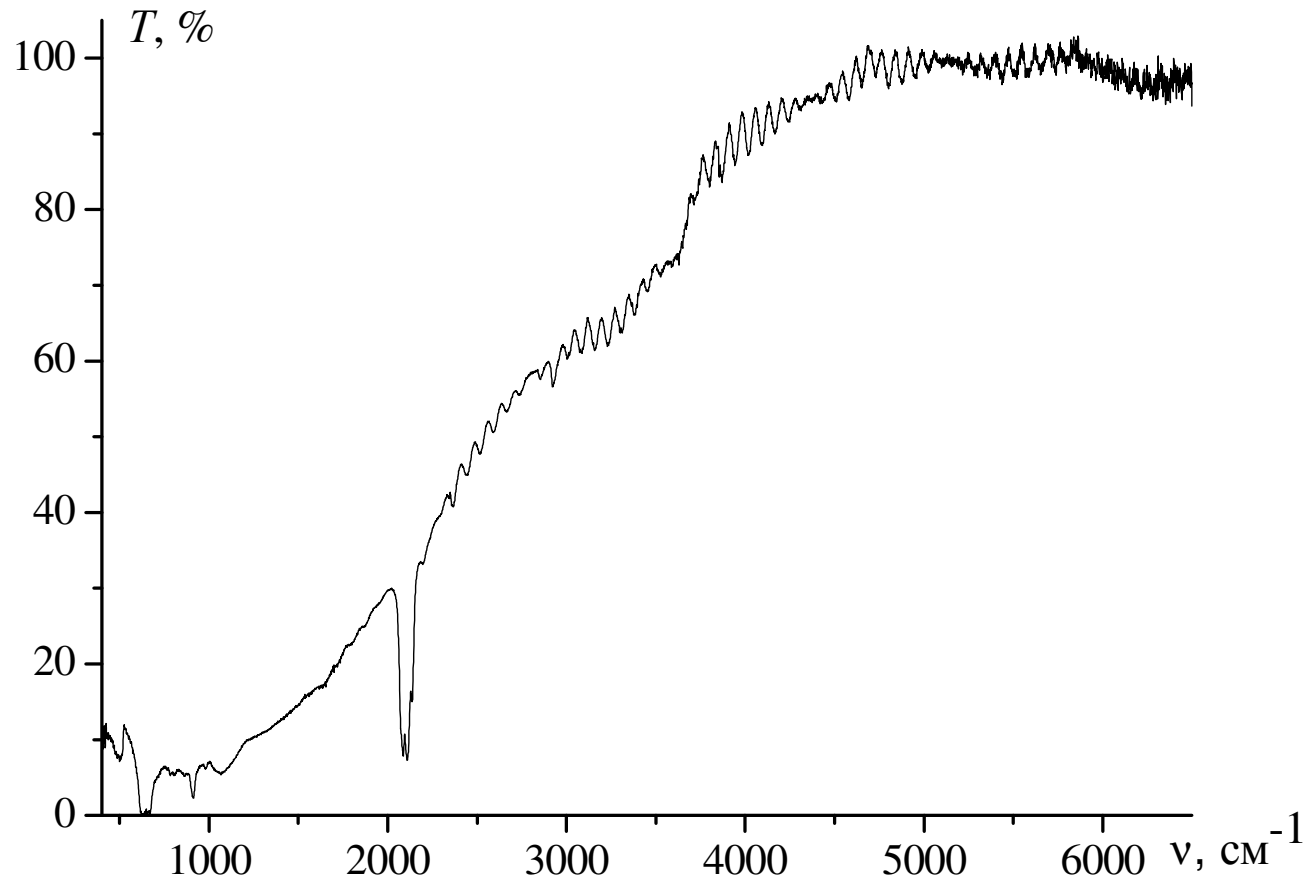


# Приложение.

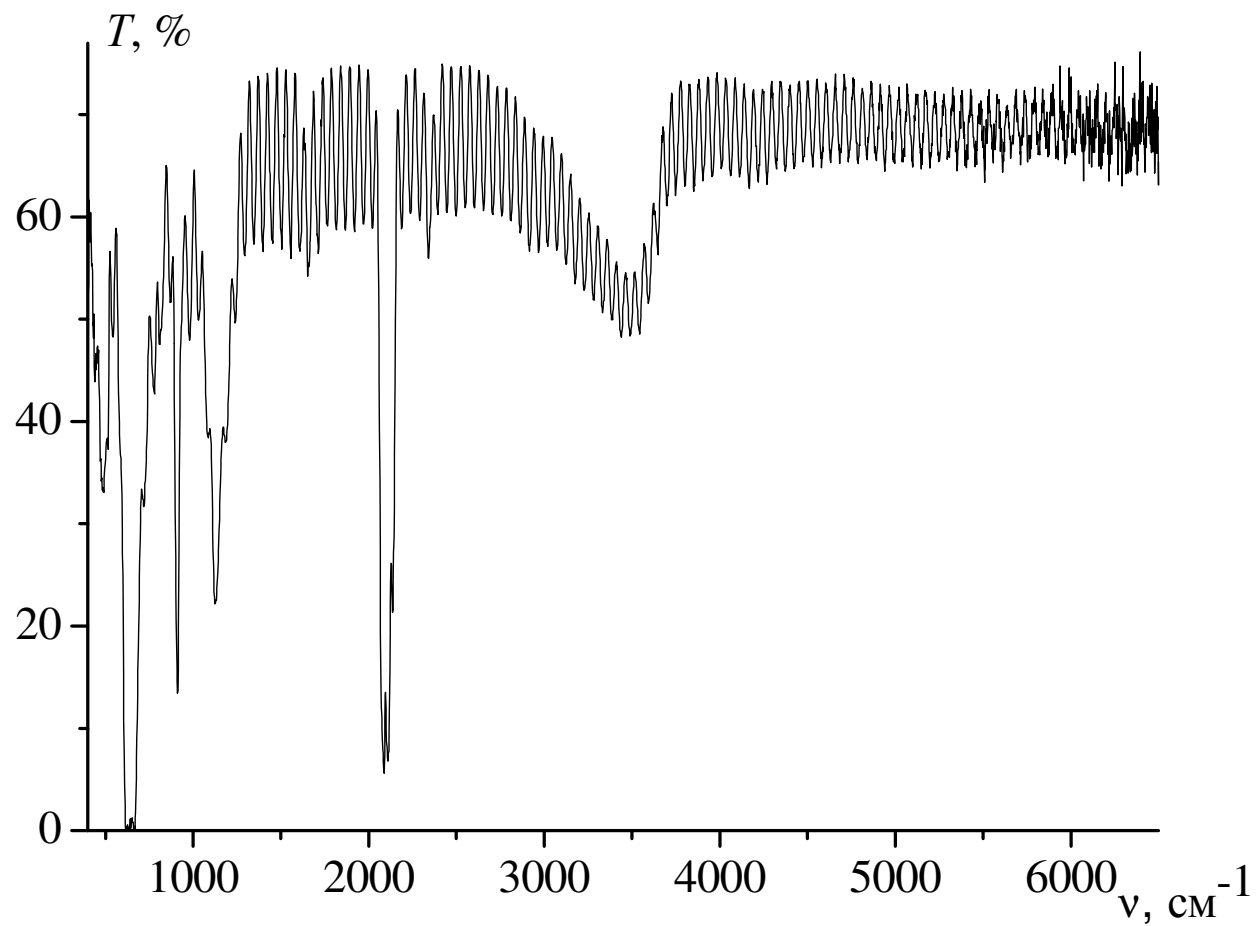
## Спектр А.



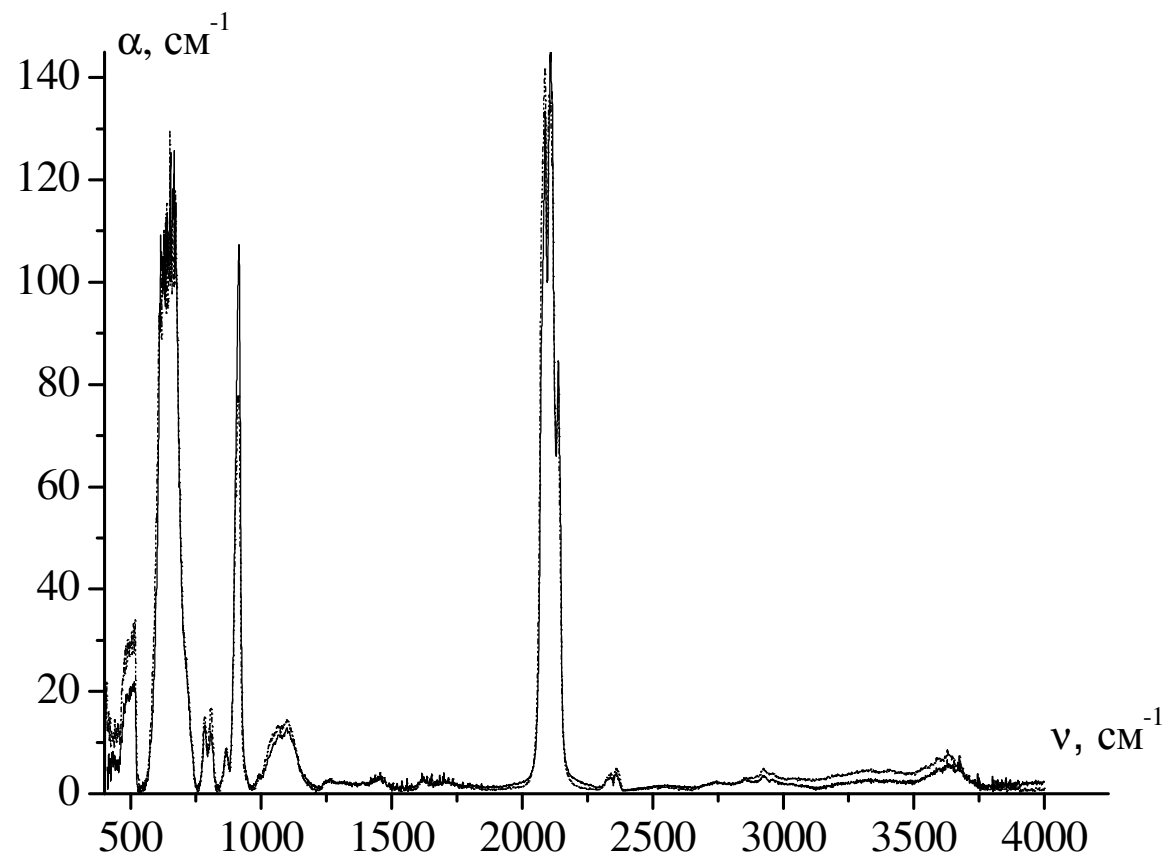
# Спектр Б.



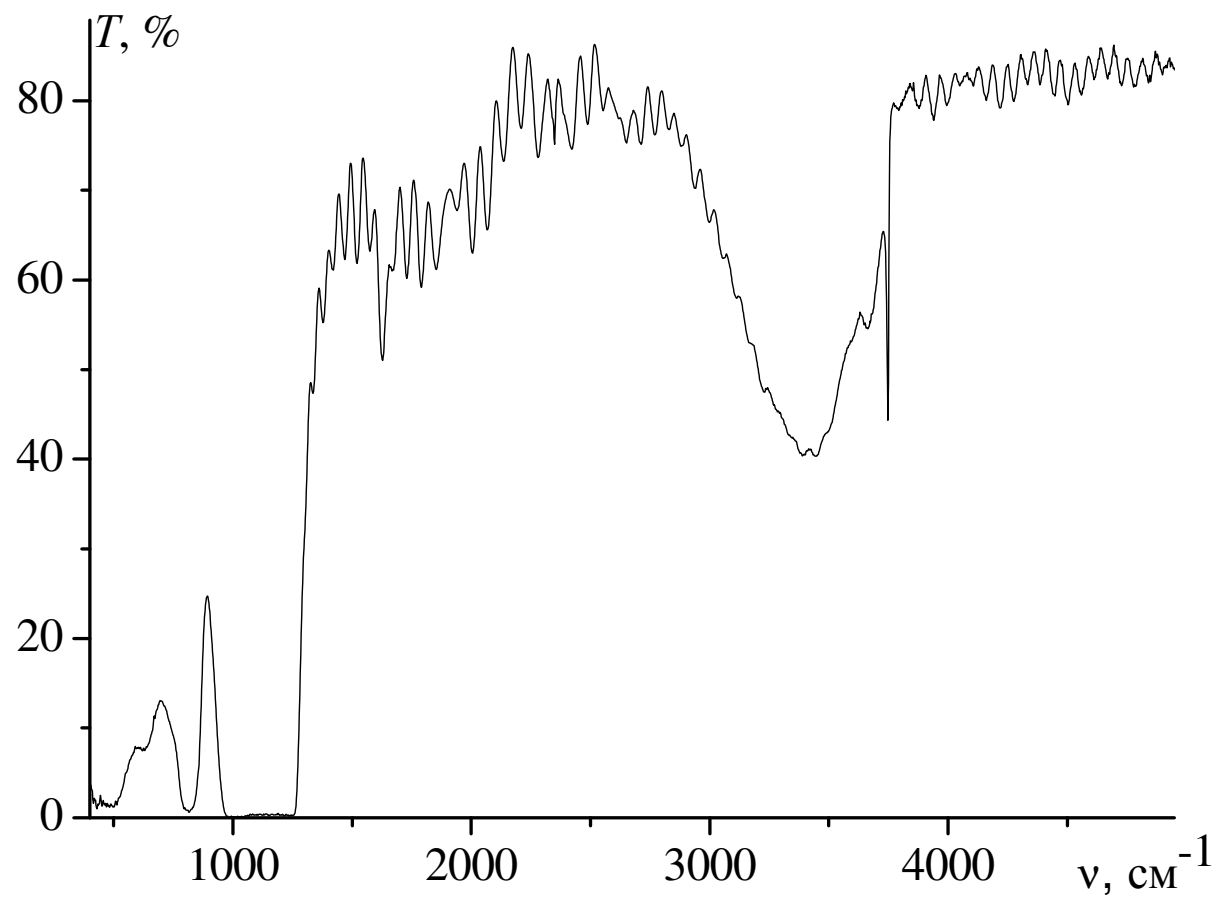
## Спектр В.



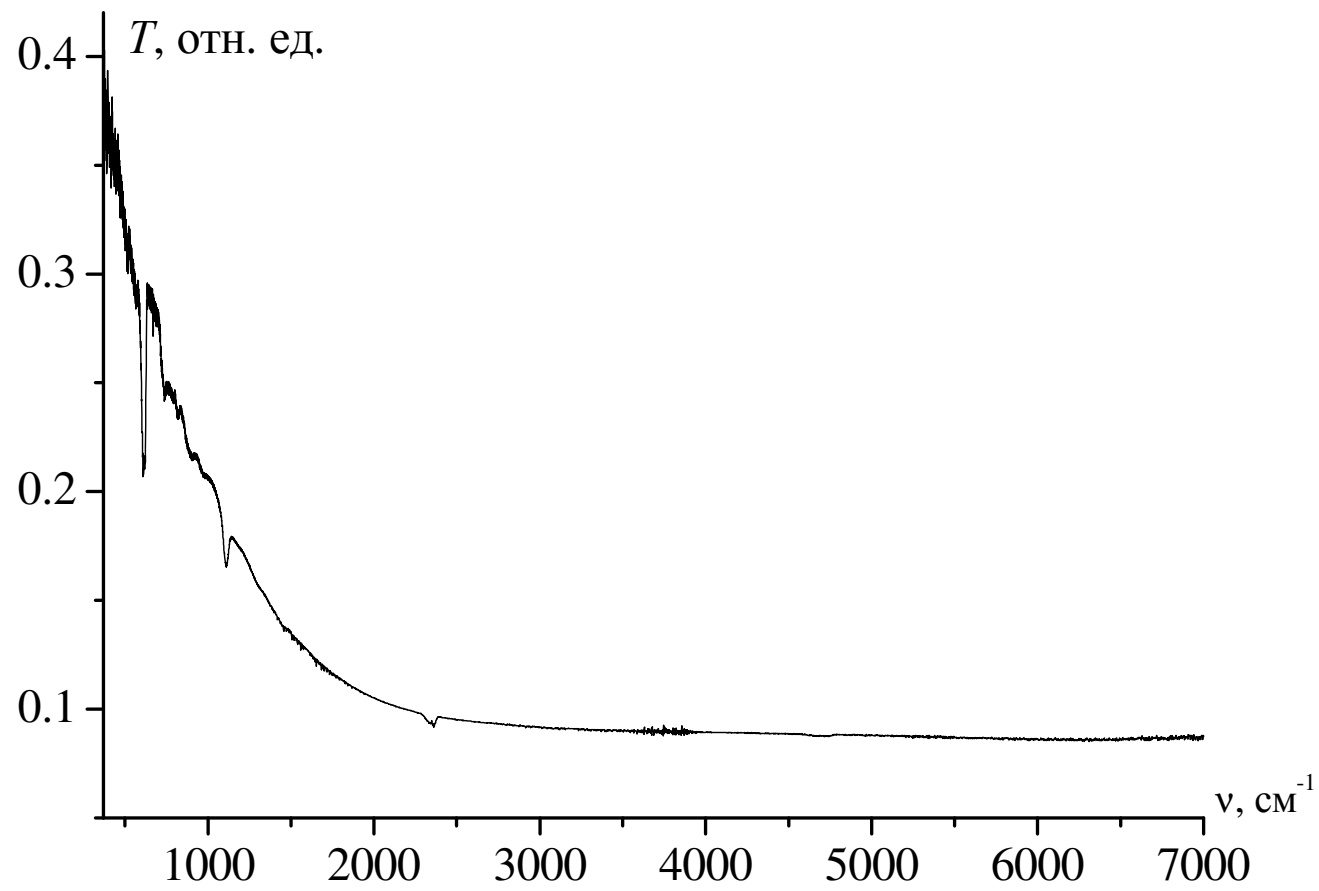
# Спектр Г.



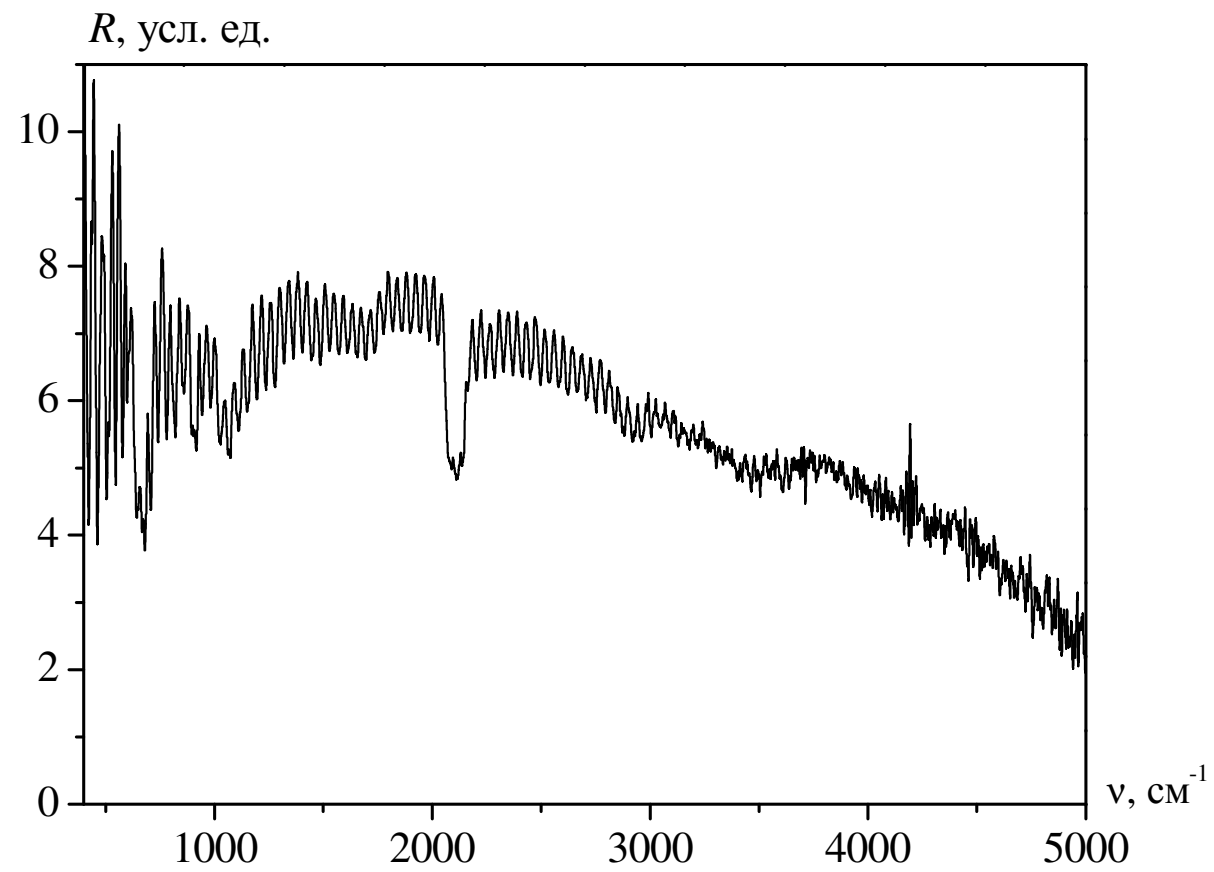
### Спектр Д.



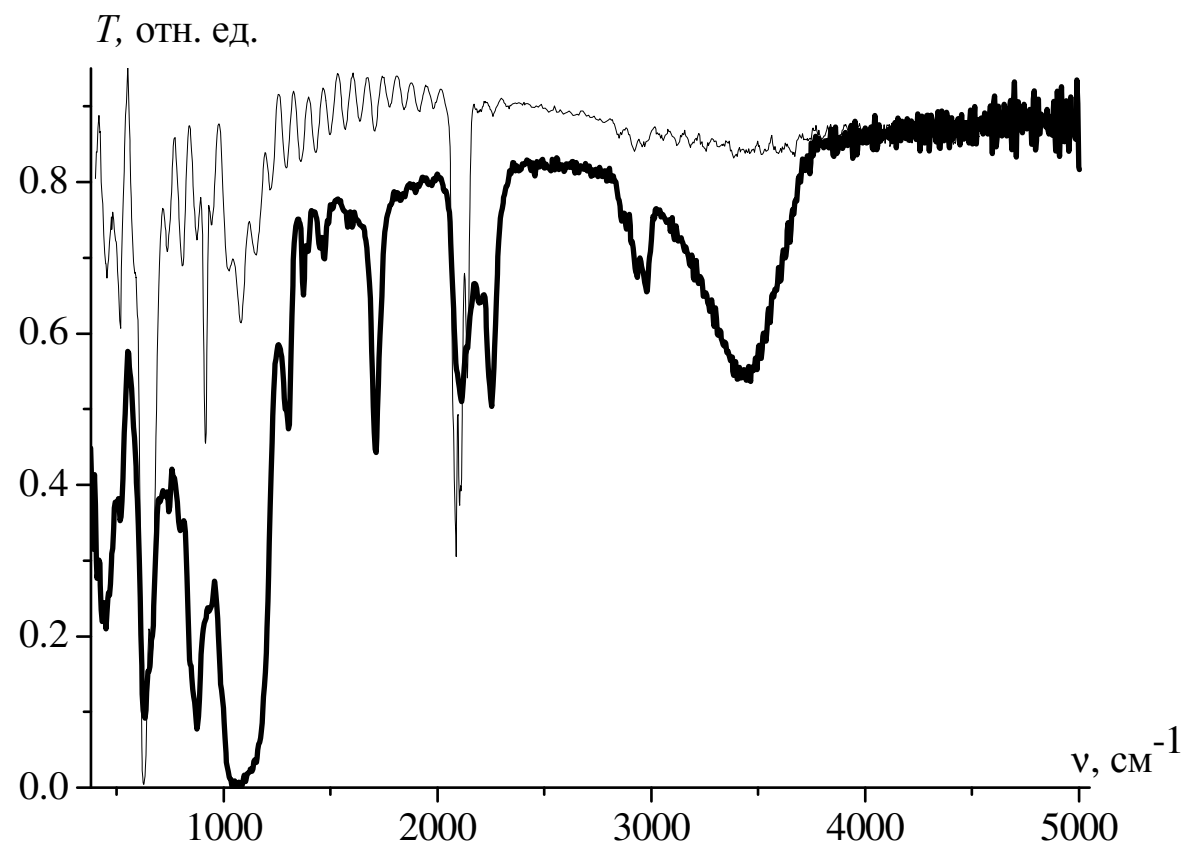
# Спектр Е



# Спектр Ж.



### Спектр 3.





## Рекомендуемая литература

1. Ефимова А.И., Зайцев В.Б., Болдырев Н.Ю., Кашкаров П.К. Инфракрасная фурье-спектрометрия: Учебное пособие. М.: Физический факультет МГУ, 2008, 133 с.
2. Шалимова М.Б. Физика полупроводников. М.: Энергоатомиздат, 1085, 256 с.
3. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. М., Наука, 1977, 366 с.
4. Кашкаров П.К., Тимошенко В.Ю.. Оптика твердого тела и низкоразмерных структур. М.: Пульс, 2008, 292 с.
5. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2006, 683 с.
6. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. М., МГУ, 1994, 320 с.
7. M.M. Pradhan, R.K. Garg and M. Arora Multiphonon infrared absorption in silicon *Infrared Phys.* Vol.27, N1, pp.25-30, 1987