

## Особенности комбинационного рассеяния света в кремнии, легированном большими дозами криптона

© М.Ф. Галаяудинов, Н.В. Курбатова, С.А. Моисеев, Е.И. Штырков

Казанский физико-технический институт при Казанском научном центре Российской академии наук, 420029 Казань, Россия

(Получена 30 августа 1996 г. Принята к печати 25 октября 1996 г.)

Экспериментально обнаружен высокочастотный сдвиг  $20 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния света кремния, имплантированного ионами криптона. На основе данных комбинационного рассеяния света, полученных при различных режимах имплантации  $\text{Kr}^+$  и лазерного отжига, исследована динамика трансформации микроскопической структуры приповерхностного слоя кремния. Полученные экспериментальные данные хорошо объясняются наличием локальных механических напряжений ( $\sim 40 \text{ кбар}$ ), связанных с присутствием тяжелых инертных атомов Kr в узлах решетки.

Внедрение тяжелых элементов в кремний приводит к возникновению ряда интересных эффектов: проявлению химической активности инертных тяжелых газов [1], появлению низкотемпературной стадии рекристаллизации, сопровождающейся газовой выделением [2] и вытеснением примеси водорода [3], а также к образованию пористой структуры [4], что в свою очередь приводит к усилению комбинационного рассеяния света (КРС) и люминесценции [5]. В настоящее время значительный интерес вызывает физическая природа этих эффектов, что вызвано новыми практическими приложениями.

В данной работе методом КРС исследована трансформация микроскопической структуры кристаллической решетки кремния и ее динамические свойства при различных режимах имплантации и лазерного отжига (ЛО).

### 1. Методика эксперимента

Монокристаллическая пластина кремния марки КДБ-1 (111) предварительно бомбардировалась ионами криптона  $\text{Kr}^+$  с энергией  $E = 40 \text{ кэВ}$  и плотность тока ионного пучка в пределах  $2\text{--}5 \text{ мкА/см}^2$  при комнатной температуре. Для изучаемых эффектов использовались большие дозы ионной имплантации, которые варьировались в пределах  $D = 6 \times 10^{14}\text{--}2.4 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Затем исследуемые образцы отжигались рубиновым лазером ( $\lambda = 694.3 \text{ нм}$ ) с длительностью импульса  $\tau \sim 50 \text{ нс}$ ; плотность энергии в пятне диаметром  $5 \text{ мм}$  изменялась в диапазоне  $W = 0.2\text{--}1.5 \text{ Дж/см}^2$ .

Спектры КРС снимались для различных условий обработки кремния при комнатной температуре в геометрии "на отражение" на спектрометре ДФС-52. Возбуждение КРС осуществлялось линией  $\lambda = 510.6 \text{ нм}$  лазера на парах меди, работающего в квазинепрерывном режиме с частотой  $11 \text{ кГц}$  и длительностью импульса  $20 \text{ нс}$ . Плотность мощности лазерного импульса на образце не превышала  $10^3 \text{ Вт/см}^2$ . Спектральная ширина щели составляла  $2 \text{ см}^{-1}$ . Регистрация сигналов КРС осуществлялась в режиме счета фотонов с синхронизацией лазерных импульсов.

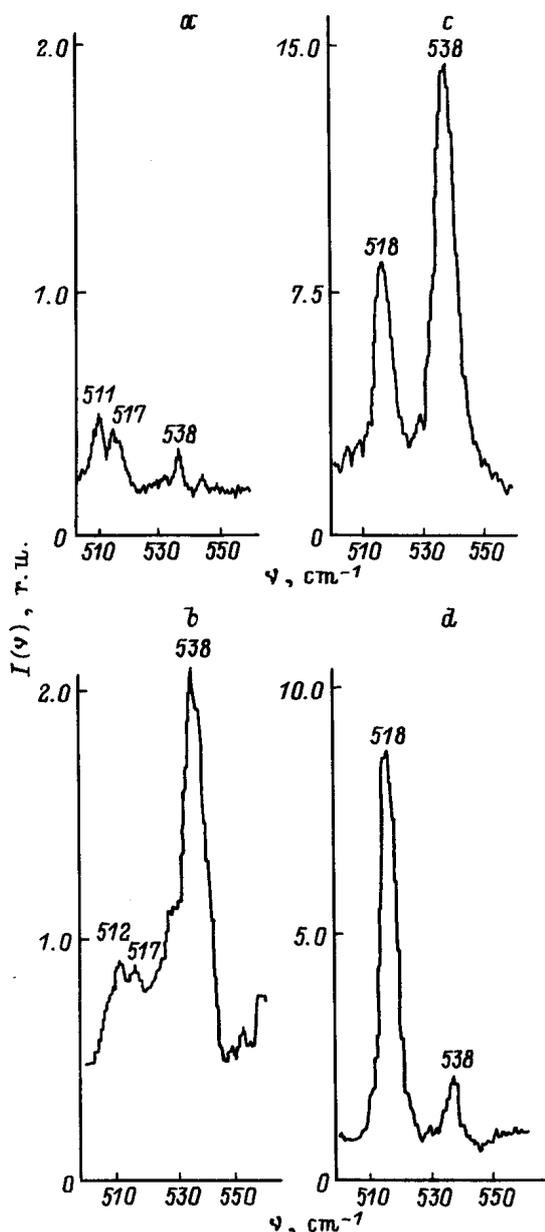
### 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Полученные спектры КРС позволили проследить трансформацию структуры приповерхностного слоя толщиной  $\sim 100 \text{ нм}$  и локализацию атомов Kr в матрице Si по мере повышения дозы имплантации, а также при увеличении энергии лазерного облучения. В исходных имплантированных образцах спектр КРС соответствует в основном аморфному состоянию приповерхностного слоя Si. Однако уже для дозы имплантации  $D = 6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  обнаруживается слабая полоса-дублет с частотами  $512$  и  $517 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, *a*), свидетельствующая о появлении микрокристаллической фазы [6]. С увеличением плотности энергии ЛО происходит сужение этой полосы в сторону кристаллического пика  $518 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, *b-d*). Появление дублетной полосы в спектре КРС объясняется начальной низкотемпературной стадией рекристаллизации разупорядоченного слоя. Нагрев образца до  $\sim 400^\circ\text{C}$  при этой дозе имплантации может быть вызван большим ионным током ( $>3 \text{ мкА/см}^2$ ). Установлено [2], что эффект низкотемпературного отжига является характерным для таких доз имплантации кремния криптоном.

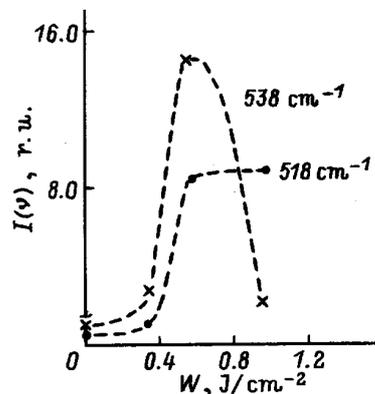
Неожиданным оказалось появление в спектре новой узкой линии  $538 \text{ см}^{-1}$  наряду с кристаллическим пиком  $518 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, *b-d*). Существенно, что ее положение и полуширина не зависят от режимов имплантации и ЛО, тогда как интенсивность этого пика с увеличением плотности энергии ЛО значительно возрастает по сравнению с интенсивностью кристаллического пика  $518 \text{ см}^{-1}$ . Для всех исследованных доз имплантации максимальная интенсивность высокочастотного пика  $538 \text{ см}^{-1}$  наблюдается при плотности энергии ЛО  $W \cong 0.5 \text{ Дж/см}^2$ . Эта характерная зависимость представлена для дозы имплантации  $D = 6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  на рис. 2. При дальнейшем увеличении плотности энергии ЛО до  $W \cong 1 \text{ Дж/см}^2$  интенсивность кристаллического пика  $518 \text{ см}^{-1}$  достигает насыщения при резком понижении (почти на порядок) интенсивности пика  $538 \text{ см}^{-1}$ . При этих условиях реализуется режим эпитаксиальной рекристаллизации

разупорядоченного слоя, о чем свидетельствует и эллипсометрическое исследование комплексного показателя преломления для таких режимов имплантации и ЛО [4].

Для легкой примеси замещения существующие теории динамики неидеальных кристаллических решеток хорошо объясняют возникновение локальных колебаний выше фотонной частоты исходного совершенного кристалла. Тяжелая примесь, как правило, приводит к появлению квазилокализованных резонансных колебаний, частоты которых лежат в области разрешенных фотонных частот исходного кристалла [7]. По нашему мнению, высокочастотный пик  $538\text{ см}^{-1}$  следует связать с появлением



**Рис. 1.** Трансформация спектра КРС в кремнии, легированном ионами  $\text{Kr}^+$  ( $E = 40\text{ кэВ}$ ,  $D = 6 \times 10^{15}\text{ см}^{-2}$ ) под действием лазерного облучения ( $\lambda = 694.3\text{ нм}$ ,  $\tau \sim 50\text{ нс}$ ) с плотностью энергии  $W$  ( $\text{Дж/см}^2$ ):  $a - 0$ ,  $b - 0.34$ ,  $c - 0.53$ ,  $d - 0.96$ .



**Рис. 2.** Зависимость интенсивности линий  $518\text{ см}^{-1}$  и  $538\text{ см}^{-1}$  в спектре КРС кремния, легированного ионами  $\text{Kr}^+$  ( $E = 40\text{ кэВ}$ ,  $D = 6 \times 10^{15}\text{ см}^{-2}$ ), от плотности энергии лазерного облучения.

локальной моды, обусловленной атомами криптона в узлах кристаллической решетки кремния. Постоянство величины высокочастотного сдвига и отсутствие дополнительного уширения этого пика по сравнению с полушириной пика  $518\text{ см}^{-1}$  однозначно свидетельствуют о связи этого сигнала с дополнительным высокочастотным колебанием кристаллической решетки. Такое высокочастотное колебание может быть вызвано наличием сильного деформационного потенциала, обусловленного локализацией тяжелых инертных атомов криптона в узлах решетки кремния, и, соответственно, изменением упругих констант связи атомов Si. В соответствии с этим происходит локальное изменение частоты собственных колебаний атомов решетки.

В случае имплантации кремния тяжелой, но электроактивной, примесью индия дополнительного высокочастотного пика в спектре КРС в исследованном диапазоне не наблюдалось (рис. 3). По всей видимости, локализация атомов In в узлах решетки Si не вызывает сильной деформации электронной подсистемы атомов Si и, соответственно, существенных изменений силовых констант связи атомов подложки из-за сохранения ковалентной связи с внедренной примесью.

В ряде работ наблюдалось незначительное ( $\sim 3\text{ см}^{-1}$ ) увеличение частоты собственных колебаний монокристаллического кремния. Это связывалось с наличием механических напряжений, возникающих благодаря различиям постоянных решеток эпитаксиальной пленки кремния и подложки [8] или вследствие локального лазерного отжига аморфного слоя [6] или из-за локального возмущения легирующей примесью замещения [9]. По нашему мнению, наблюдаемый высокочастотный сдвиг  $\Delta\nu = 20\text{ см}^{-1}$  может быть вызван влиянием значительных локальных механических напряжений в решетке кристалла. Для оценки этих напряжений ограничимся приближенной моделью Грюнайзена [10]. В этой феноменологической модели относительное изменение соответствующей частоты колебания решетки  $\Delta\nu_i/\nu_i$  связано с объемным сжатием образца  $\Delta V/V$  через мо-

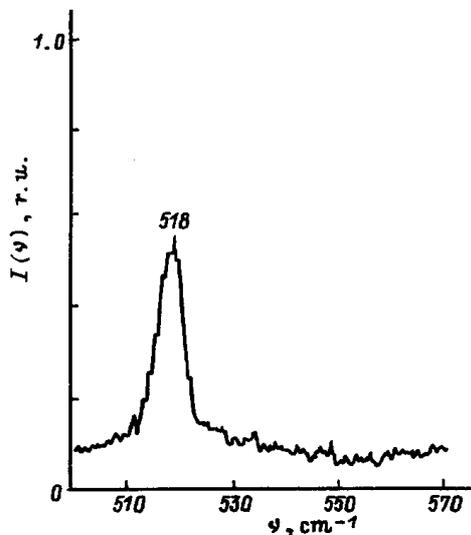


Рис. 3. Спектр КРС кремния, легированного ионами  $\text{In}^+$  ( $E = 30$  кэВ,  $D = 9.6 \times 10^{15} \times \text{см}^{-2}$ ) после лазерного отжига.

довый параметр Грюнайзена  $\gamma_i$  для моды с индексом  $i$  в кристалле, находящемся под давлением  $P$ :

$$\Delta\nu_i/\nu_i = -\gamma_i(\Delta V/V) = \gamma_i\beta P, \quad (1)$$

где  $\beta$  — изотермическая объемная сжимаемость,  $\beta_{\text{Si}} = 1.012 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$  [9]. Для изучаемой оптической моды  $E_{2g}$  параметр Грюнайзена  $\gamma_i = 0.98$  [10]. Оценка локального давления по формуле (1) при  $\Delta\nu = 20 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu = 518 \text{ см}^{-1}$  дает значение  $P \cong 40$  кбар. Таким образом, локализация тяжелых атомов криптона в узлах кристаллической решетки кремния может вызвать существенные напряжения, ведущие к сжатию решетки.

Известно, что возникающие напряжения в матрице Si могут значительно повлиять и на кинетику рекристаллизации в процессе ЛО [11]. В нашем случае об этом свидетельствует поведение интенсивности пиков  $518 \text{ см}^{-1}$  и  $538 \text{ см}^{-1}$  при изменении плотности энергии ЛО. Появление этих сигналов уже при небольшой плотности энергии ( $W = 0.4 \text{ Дж/см}^2$ ) однозначно связано с процессом рекристаллизации разупорядоченного слоя Si (рис. 1). Интенсивность пика  $538 \text{ см}^{-1}$  соответствует доле локализованных атомов Kr в кристаллической решетке. Процесс рекристаллизации сопровождается одновременно резким вытеснением примеси Kr к поверхности. При этом излишняя часть атомов криптона, не занявшая положение замещения в узлах кристаллической решетки Si, скапливается в виде газовых пузырей. Об этом свидетельствуют данные эллипсометрического исследования и наблюдаемая с помощью сканирующего силового микроскопа пористость структуры [12]. При плотности энергии ЛО  $W > 0.5 \text{ Дж/см}^2$  наблюдается резкий спад сигналов при  $538 \text{ см}^{-1}$  и медленный рост интенсивности пика  $518 \text{ см}^{-1}$ . Насыщение роста интенсивности линии  $518 \text{ см}^{-1}$  наступает при  $W \cong 1 \text{ Дж/см}^2$ , при этом величина сигнала при  $538 \text{ см}^{-1}$  спадает при-

мерно в 13 раз. Эти изменения мы связываем с процессом низкотемпературной стадии рекристаллизации, сопровождающимся резким газовойделением Kr [2]. Согласно [2], остаточное содержание Kr в матрице Si в результате полной рекристаллизации для дозы имплантации  $D = 2.2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  составляет 6%, что согласуется с нашими оценками, основанными на анализе уровня падения сигнала при  $538 \text{ см}^{-1}$ .

В заключение отметим, что хотя природа и механизм низкотемпературной рекристаллизации с газовойделением остаются еще недостаточно изученными, однако на основании полученных в настоящей работе экспериментальных данных можно предположить, что процесс рекристаллизации стимулируется локальными напряжениями. Этот вывод подкрепляется экспериментально проверенными результатами о стимулирующем влиянии гидростатического давления на процесс кристаллизации аморфного кремния [13], где показано, что при давлении в 32 кбар и температуре  $520^\circ\text{C}$  скорость кристаллизации возрастает в 5 раз.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-02-18245).

## Список литературы

- [1] V.D. Tkachev, A.V. Mudryi, N.S. Minaev. Phys. St. Sol. (a), **81**, 313 (1984).
- [2] C. Jech, R. Kelly. J. Phys. Chem. Sol., **30**, 465 (1969).
- [3] А.Д. Лозовский, А.М. Панеш. Изв. АН, сер. физ., **58**, № 5, 209 (1994).
- [4] М.Ф. Галяутдинов, Э.Ю. Карась, Н.В. Курбатова, Е.И. Штырков. Опт. и спектр., **73**, 344 (1992).
- [5] А.В. Андрианов, Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, Д.И. Ковалев, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий, Б.Я. Авербух. ФТП, **28**, 2202 (1994).
- [6] Л.П. Авакянц, Г.Д. Ивлев, Е.Д. Образцова. ФТТ, **34**, 3334 (1992).
- [7] А. Марадудин. Дефекты и колебательный спектр кристаллов (М., Мир, 1968) [A.A. Maradudin. Theoretical and experimental aspects of the effects of point defects and disorder on the vibrations of crystals (Academic Press Inc., N.Y.-London, 1966)].
- [8] В.С. Горелик, Р.Н. Хашимов, М.М. Сушинский. Поверхность. Физика, химия, механика, **6**, 77 (1985).
- [9] M. Chandrasekhar, H.R. Chandrasekhar, M. Grimsdich, M. Cardona. Phys. Rev. B, **22**, 4825 (1980).
- [10] В. Вейнштейн, Р. Заллен. В кн.: Рассеяние света в твердых телах, под ред. М. Кардоны и Г. Гюнтеродта (М., Мир, 1986) вып. 4. [Light Scattering in Solids IV, ed. by M. Cardona and G. Gunterodt (Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-N.Y.-Tokyo, 1984)].
- [11] Л.Н. Александров. Письма ЖТФ, **11**, № 5, 286 (1985).
- [12] М.Ф. Галяутдинов, Н.В. Курбатова, Э.Ю. Буйнова и др. Тез. докл. конф. "Структура и свойства кристаллических и аморфных материалов" (Н. Новгород, 1996) с. 86.
- [13] Guo-Quan, E. Nugren, M.J. Aziz. J. Appl. Phys., **70**, 5323 (1991).

Редактор В.В. Чалдышев

**Raman scattering in silicon implanted by  
a high dose of krypton**

V.F. Galyautdinov, N.V. Kurbatova, S.A. Moiseev,  
E.I. Shtyrkov

Kazan Physical-Technical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
420029 Kazan, Tatarstan, Russia

e-mail: mansur@ksc.iasnet.ru