

Степень поляризации комбинационного рассеяния света в нанокристаллах кремния

© А.В. Иго

Ульяновский государственный университет,
432063 Ульяновск, Россия

E-mail: igoalexander@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 марта 2022 г.

В окончательной редакции 25 марта 2022 г.

Принята к публикации 25 марта 2022 г.

Исследовано комбинационное рассеяние света на массиве ориентированных нанокристаллов кремния. Измерялась угловая зависимость интенсивности поляризованных компонент комбинационного рассеяния света и определялся параметр степени поляризации рассеянного света. Обнаружено, что степень поляризации комбинационного рассеяния света связана с размером нанокристаллов в образцах. Массив нанокристаллов имеющих одинаковую кристаллографическую ориентацию получали термическим отжигом нарушенного ионной имплантацией монокристалла кремния. При термическом отжиге образца кристалличность слоя восстанавливается не одновременно во всем нарушенном объеме, а в виде нанокристаллов, разделенных аморфными промежутками, и образованные нанокристаллы имеют преимущественно кристаллографическую ориентацию исходного монокристалла. Особенности степени поляризации комбинационного рассеяния света в нанокристаллах связаны с квантово-механической неопределенностью величины волнового вектора фонона и неопределенностью направления фонона в ограниченном объеме нанокристалла. Получены соотношения, связывающие степень поляризации комбинационного рассеяния света с размером нанокристаллов. Обсуждается возможность определения размеров нанокристаллов по измерениям степени поляризации комбинационного рассеяния света как независимого метода.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, кремний, нанокристаллы, ионная имплантация, отжиг, аморфная фаза.

DOI: 10.21883/FTP.2022.08.53144.30

1. Введение

Создание кристаллических слоев кремния из аморфных методами термической обработки является важной технологической задачей [1–3]. В частности, применение технологий импульсного лазерного отжига аморфного кремния позволяет создавать кристаллические слои кремния [1] и сложные гетероструктуры с кристаллическими включениями кремния размерами единиц нанометров [2]. Термический отжиг дефектов и аморфизации кристаллического слоя после проведения ионной имплантации является стандартной процедурой технологии микроэлектроники [4].

Применение спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) позволяет определять условия возникновения кристаллической фазы в аморфном слое, размеры отдельных кристаллитов, объемную долю новообразованной фазы [1,2] и доли ориентированных кристаллитов [3]. Изучение угловых зависимостей интенсивности поляризованных компонент КРС в таких слоях [1,3] показывает значительную долю упорядоченных кристаллитов. Проведенные исследования новообразованных кристаллических слоев, полученных передовыми технологиями импульсного отжига или простого термического отжига, показывают, что образование кристаллической фазы происходит в виде возникновения и роста кластеров кристаллической фазы в аморфной,

а в простом случае термического отжига размер кристаллитов известным образом связан с температурой отжига [5,6].

Исследование угловых зависимостей интенсивности поляризованных компонент КРС в нанокристаллах разного размера показывает отличие от известных зависимостей в монокристалле. Эти отличия могут быть связаны и с некоторой долей кристаллитов с отличной от основной массы кристаллографической ориентацией [3]. Вторая причина отличия связана с особенностью комбинационного рассеяния света на нанокристаллах малого размера [7]. Оба эти фактора приводят к тому, что степень поляризации КРС нанокристалла будет отличаться от значения в монокристалле.

Наличие образца с полностью ориентированными нанокристаллами позволит изучить отдельно влияние размера нанокристалла на степень поляризации КРС. Для получения такого образца был использован образец монокристаллического кремния с ориентацией (100), в котором проведена ионная имплантация ионов углерода (C^+) дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергией частиц 40 кэВ. После проведения имплантации на всю глубину проникновения ионов слой кремния становится аморфным. При термическом отжиге образца кристалличность слоя восстанавливается в виде нанокристаллов, разделенных аморфными промежутками, и образованные нанокри-

сталлы имеют преимущественно кристаллографическую ориентацию исходного монокристалла.

Цель работы — изучение влияния термического отжига имплантированного слоя кремния на степень поляризации КРС и установления возможности использования этой зависимости для определения размеров новообразованных нанокристаллов.

2. Неопределенность направления волнового вектора фонона в нанокристалле и интенсивность КРС

В нанокристаллах размера L квантово-механическая неопределенность значения волнового вектора оптического фонона

$$\Delta q = 2\pi/L \quad (1)$$

оказывается сравнимой со значением волнового вектора фонона \mathbf{q} в акте рассеяния света. В спектрах КРС нанокристаллов это проявляется в увеличении ширины спектральной линии Г. Особенности КРС в нанокристаллах кремния подробно экспериментально и теоретически исследованы в работах [8–12], и установлена связь сдвига и ширины спектральной линии КРС с размером и формой нанокристалла.

Неопределенность величины волнового вектора фонона (1) приводит к неопределенности направления фонона \mathbf{q} в пространстве обратной решетки. Так, для кубической решетки вектор обратной решетки $G = 2\pi/a$ определяется параметром решетки a , и для волнового вектора фонона в кристаллической решетке малого размера L существенным становится дискретность направлений:

$$\Delta\gamma = \frac{\Delta q}{G} = \frac{a}{L}. \quad (2)$$

В этом случае вместо определенного направления волнового вектора фонона \mathbf{q} можно говорить о направлении в некоторый телесный угол, с плоским углом раствора $\Delta\gamma$. В работе [7] показано, что в геометрии, близкой к обратному рассеянию, рассеянный свет при выходе из кристалла будет иметь разброс направлений $\Delta\theta$:

$$\Delta\theta = \frac{nKa}{L}, \quad (3)$$

где n — показатель преломления кристалла, K — постоянная порядка 1. Угол разброса направлений может быть измерен в эксперименте по измерению угловой зависимости.

Рассмотрим рассеяние света в лабораторной системе координат x, y, z в геометрии обратного рассеяния $y(zz)\bar{y}$ и $y(zx)\bar{y}$ как показано на рис. 1.

Интенсивность рассеянного света определяется тензором КРС \mathbf{R} и направлением поляризации падающего и рассеянного света [13]:

$$I = A \sum_{\alpha} [e^i R(\alpha) e^s]^2. \quad (4)$$

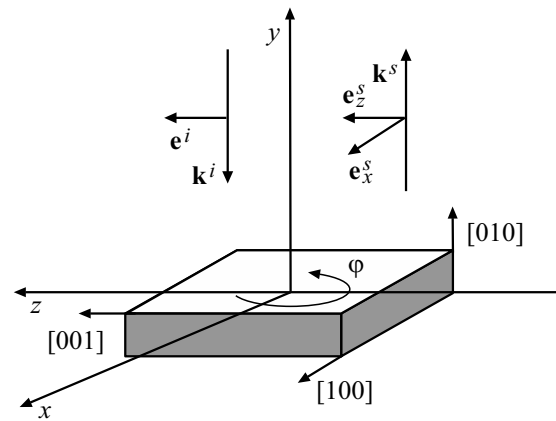


Рис. 1. Схема измерения КРС в эксперименте: $\mathbf{k}^i, \mathbf{k}^s$ — волновые вектора падающего и рассеянного света; $\mathbf{e}^i, \mathbf{e}_z^s, \mathbf{e}_x^s$ — вектора поляризации падающего и рассеянного света.

Тензор КРС для кремния в главных осях, совпадающих с кристаллографическими направлениями решетки [100], [010], [001], имеет одну независимую величину d . Тогда интенсивности поляризованных компонент рассеянного света в направлении k^s для кристалла, повернутого на произвольный угол φ :

$$\begin{aligned} I_{zx}(\varphi) &= \frac{d^2}{2} [1 + \cos 4\varphi], \\ I_{zz}(\varphi) &= \frac{d^2}{2} [1 - \cos 4\varphi]. \end{aligned} \quad (5)$$

Если существует вероятность рассеяния в некоторый телесный угол, ограниченного плоским углом $\Delta\theta$, то в направлении k^s фотоприемник зарегистрирует усредненную по этому углу интенсивность. Проводя вычисления, получим интенсивности для двух положений анализатора:

$$\begin{aligned} \overline{I_{zx}(\varphi)} &= \frac{1}{\Delta\theta} \int_{-\Delta\theta/2}^{\Delta\theta/2} I_{zx}(\varphi + \theta) d\theta = \frac{d^2}{2} [(1 + \eta \cos 4\varphi)], \\ \overline{I_{zz}(\varphi)} &= \frac{1}{\Delta\theta} \int_{-\Delta\theta/2}^{\Delta\theta/2} I_{zz}(\varphi + \theta) d\theta = \frac{d^2}{2} [(1 - \eta \cos 4\varphi)], \\ \eta &= \frac{\sin(2\Delta\theta)}{2\Delta\theta}. \end{aligned} \quad (6)$$

Поворачивая кристалл в эксперименте и измеряя интенсивности $I_x = \overline{I_{zx}(\varphi)}$ и $I_z = \overline{I_{zz}(\varphi)}$ — для разных углов φ , формула (6) позволяет рассчитать величину η и определить угол $\Delta\theta$.

Величина η совпадает с определением степени поляризации излучения для образца, ориентированного по главным осям. В суммарном излучении присутствуют

обе компоненты: $I = I_x + I_z$. Если ориентировать кристалл по главным осям $\varphi = 0$, то, вращая анализатор, максимальная интенсивность излучения совпадает с $I_{\max} = I_x$, а минимальная с $I_{\min} = I_z$. Используя определение степени поляризации из (6), получим

$$\frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} = \eta. \quad (7)$$

Это соотношение позволяет находить параметр η и угол $\Delta\theta$ по двум измерениям интенсивности. Если ориентация главных осей кристалла заранее не известна, то необходимо пользоваться уравнением (6).

3. Образцы и методика измерений

Монокристаллический кремний (100), имплантированный ионами углерода дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергией ионов $E = 40 \text{ кэВ}$, становится аморфным на всю глубину проникновения ионов. Аморфизация монокристалла при ионной имплантации связана со смещением отдельных атомов кристаллической решетки, образованием точечных дефектов и упругих искажений кристаллической решетки [4]. Указанной дозы оказывается достаточно, чтобы слой кремния на всю глубину проникновения света в оптических измерениях проявлял себя как аморфный, что подтверждается измерением спектров КРС (рис. 2). При термическом отжиге образца исходная кристаллическая структура восстанавливается. Восстановление кристаллической структуры происходит сначала в виде отдельных областей, разделенных аморфными промежутками, а затем при увеличении температуры эти области увеличиваются и, сливаясь, заполняют весь объем слоя, проявляя себя в спектрах КРС близко к ориентированному монокристаллу. Следовательно, образованные нанокристаллы имеют кристаллографическую ориентацию исходного монокристалла.

Размер нанокристаллического кластера в аморфной матрице зависит от температуры отжига. Измерения размеров нанокристаллов методами XRD [5] и КРС [6] показали близкие значения. Нанокристаллы размером 2 нм появлялись в образце при температуре отжига 700°C . При $800\text{--}900^\circ\text{C}$ размер увеличивался до 6 нм, а при 1000°C увеличивался до 10 нм.

Пластина имплантированного кремния была разрезана на несколько образцов размером $5 \times 5 \text{ мм}$, которые отжигались в муфельной печи при температурах 725, 770, 820, 870, 930, 970, 1100°C в течение 1 ч. Обратная сторона пластины в измерениях использовалась как референтный монокристаллический кремний.

Измерение спектров КРС образцов проводилось на модернизированном спектрометре ДФС-52 с ФЭУ Н6240-01. Для возбуждения КРС использовался лазер *LaserPhysics 150t* с длиной волны 488 нм и мощностью 10 мВт. Рассеянный свет регистрировался в геометрии обратного рассеяния $y(zz)\bar{y}$, $y(zx)\bar{y}$ и $y(z, z+x)\bar{y}$.

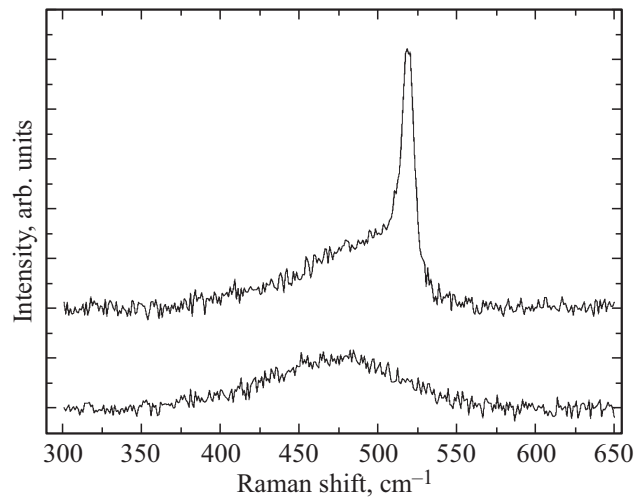


Рис. 2. Спектры КРС экспериментального образца без отжига (нижняя кривая), после термического отжига 1 ч при 770°C (верхняя кривая). Геометрия рассеяния $y(z, z+x)\bar{y}$.

Ширина входной щели монохроматора составляла 0.4 мм. Зарегистрированные спектры анализировались с помощью программы *Origin 8* для определения параметров спектральной линии. Интенсивность спектральной линии определялась как площадь под спектральной линией кристаллической фазы, аппроксимированной контуром Фойгта. Ширина спектральной линии определялась как лоренцова составляющая Γ спектрального контура Фойгта с фиксированной гауссовой составляющей Γ_g , равной 3.1 см^{-1} , которая является инструментальной спектральной шириной монохроматора ДФС-52 со щелью 0.4 мм.

Глубина сбора рассеянного излучения l из образца в поглощающей среде зависит от коэффициента поглощения света α образца: $l \approx 1/2\alpha$. Глубина аморфного слоя образцов, имплантированных ионами с энергией 40 кэВ, составляет $\sim 200 \text{ нм}$ [4]. Для аморфного кремния α зависит от технологии создания слоя. Для гидрированного аморфного кремния для $\lambda = 488 \text{ нм}$, $\alpha \approx 1.5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ [14], глубина сбора КРС $\sim 30 \text{ нм}$. Используя эту оценку, получим, что проникновение рассеянного света из-под аморфного слоя в эксперименте исключалось. Все регистрируемое излучение образовывалось в результате рассеяния света либо аморфной фазой, либо нанокристаллами, возникающими при термическом отжиге аморфного кремния.

В эксперименте исследовалась степень поляризации излучения и измерялась угловая зависимость интенсивности излучения КРС. Исследуемый образец ориентировался по кристаллографическим направлениям и регистрировались спектры КРС образца в геометриях $y(zz)\bar{y}$, $y(zx)\bar{y}$ и $y(z, z+x)\bar{y}$, затем образец поворачивался вокруг оси y с шагом 10° и спектры регистрировались только в геометриях $y(zz)\bar{y}$, $y(zx)\bar{y}$. По спектру в геометрии $y(z, z+x)\bar{y}$ определялись интенсивность

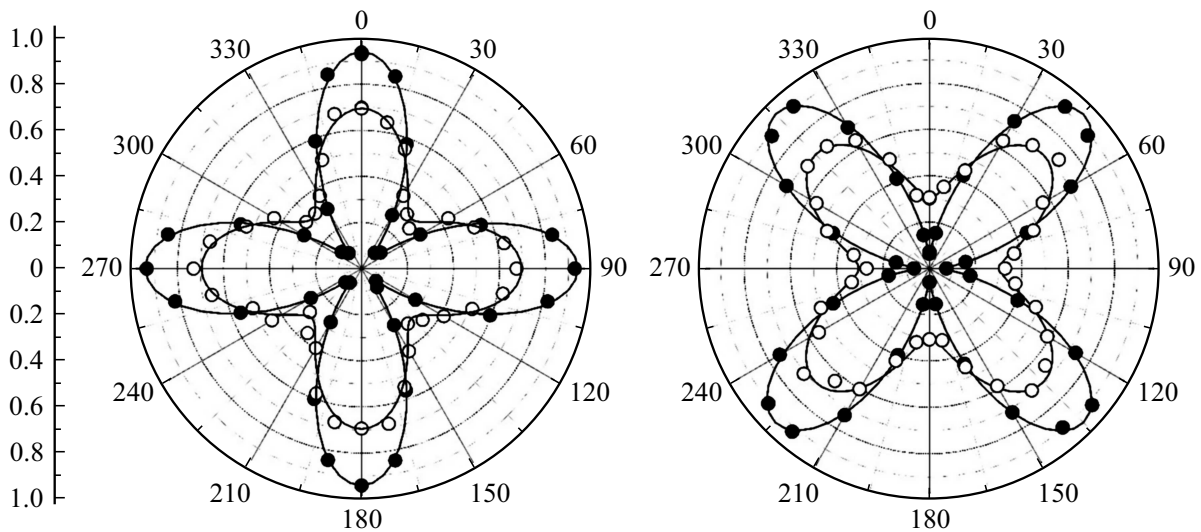


Рис. 3. Угловые зависимости интенсивности поляризованных компонент КРС экспериментальных образцов I_x (слева) и I_z (справа). Монокристалл кремния (темные кружки), образец 770°C (светлые кружки). Сплошной линией показаны результаты подгонки методом наименьших квадратов уравнения (6).

излучения I и ширина спектральной линии Γ , а по спектрам в геометриях $y(zz)\bar{y}$, $y(zx)\bar{y}$ определялись интенсивности соответствующих поляризованных компонент I_x, I_z . Коэффициент пропускания поляризатора $\tau = I/(I_x + I_z)$ в эксперименте контролировался и составлял 0.71 ± 0.02 .

4. Результаты и обсуждение

Спектр КРС образца без отжига представляет собой широкий максимум в области 480 см^{-1} аморфного кремния, а спектры образцов после отжига имеют спектральные линии КРС кристаллической фазы кремния 520 см^{-1} , как показано на рис. 2.

Угловые зависимости интенсивности излучения КРС поляризованных компонент I_x, I_z для образца 770°C и референтного монокристалла представлены на рис. 3. Сплошной линией на рисунке приведен результат подгонки методом наименьших квадратов уравнения (6) для определения подгоночного параметра $\eta = 0.39$ для образца 770°C и $\eta = 0.88$ для монокристалла. Измерение угловых зависимостей интенсивности КРС для образцов, полученных при температурах $725, 820, 930, 970, 1100^\circ\text{C}$, не проводилось. Расчет параметра η проводился по формуле (7) по двум измерениям интенсивности излучения КРС поляризованных компонент I_x, I_z .

На рис. 4 представлены результаты определения параметра η и ширины спектральной линии кристаллической фазы образцов от температуры отжига. График отражает известный результат, что ширина спектральной линии КРС нанокристаллов увеличивается при уменьшении размера нанокристалла (при меньших температурах отжига). Параметр η пропорциона-

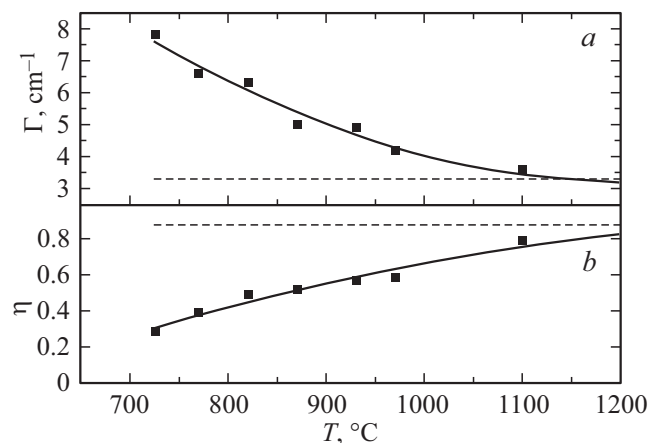


Рис. 4. Зависимость ширины спектральной линии (a) и степени поляризации КРС (b) нанокристаллов кремния от температуры отжига образцов. Пунктирной линией показаны значения для монокристалла.

лен доле поляризованного излучения КРС, и значение параметра коррелирует с шириной спектральной линии и, следовательно, с размером нанокристаллов в образцах.

Необходимо убедиться, что уменьшение степени поляризации излучения КРС массива нанокристаллов не связано с их разупорядочением, разбросом направлений их локальных кристаллографических осей. Например, в следствии того, что атомы кремния были смещены из своих узлов при имплантации ионами углерода, а термический отжиг не полностью вернул атомы решетки в их узловые положения. Пусть распределение разброса нормальное с дисперсией σ , среднее значение направления совпадает с кристаллографическим направлением $[100]$,

тогда доля кристаллов, отклоненных на угол θ будет:

$$P(\theta, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\theta^2}{2\sigma^2}\right).$$

Вычисляя среднюю интенсивность по распределению, получим наблюдаемые в эксперименте интенсивности:

$$I_x = \int_{-\pi}^{\pi} P(\theta, \sigma) I_{zx}(\varphi + \theta) d\theta = \frac{d^2}{2} [(1 + \mu \cos 4\varphi)],$$

$$I_z = \int_{-\pi}^{\pi} P(\theta, \sigma) I_{zz}(\varphi + \theta) d\theta = \frac{d^2}{2} [(1 - \mu \cos 4\varphi)],$$

$$\mu = \exp(-8\sigma^2). \quad (8)$$

Как и параметр η в (6), параметр μ описывает уменьшение степени поляризации КРС, но за счет разориентации направлений нанокристаллов. В работе [5] показано, что среднеквадратическое отклонение атомов решетки при имплантации C^+ указанными дозой и энергией равна 0.02 нм. Предположим, что образующиеся нанокристаллы сохраняют полученную величину наклона, т.е. ориентация двух нанокристаллов размером 3 нм отличается на углы $\pm 0.02/3$. Полагая эту величину равной квадрату дисперсии и используя (8), получим $\mu = 0.95$. Эта величина намного больше, чем получаемая в эксперименте величина степени поляризации КРС. Следовательно, возможная остаточная разупорядоченность нанокристаллического массива не может быть причиной уменьшения степени поляризации η КРС и основной причиной уменьшения параметра η , какой является неопределенность направлений волнового вектора фонона в нанокристалле.

Величина η в нанокристаллах определяется углом $\Delta\theta$ из (6), которая в свою очередь связана с размером нанокристаллов из (3). Определенная в эксперименте величина η имеет систематическую ошибку, связанную с несовершенством поляризатора и ошибками измерения углов. Так, если привести к идеальному случаю, при котором в монокристалле $\eta = 1$, для образца 770°C получим $\eta = 0.44$ и, решая уравнение $\sin(2\Delta\theta) = \eta 2\Delta\theta$, получим $\Delta\theta = 1.0$, т.е. конус неопределенности направления рассеяния света $\sim 60^\circ$. Используя (3), получим оценку размера нанокристалла $L \approx 3$ нм для образца 770°C . Для образца 1100°C $\eta = 0.89$, $\Delta\theta = 0.41$ и $L \approx 6$ нм.

В данном случае расчеты размера нанокристалла по (3) согласуются с расчетами по измерению ширины спектральной линии [5]. Можно отметить, что методика измерения размера нанокристалла, основанная на формуле (3), является аналогом формулы Шеррера для дифракции рентгеновских лучей в нанокристаллах. Размытие дифракционных пиков (уширение) в формуле Шеррера определяется углом дифракции

$$\theta_d \cong \frac{\lambda}{L}.$$

Тот же смысл несет и формула (2), но для оптических фононов в нанокристалле. К квазиимпульсу фонона всегда может быть добавлен вектор обратной решетки G , тогда длина волны фонона в центре зоны Бриллюэна при $q \cong 0$ может быть выражена через вектор обратной решетки:

$$\frac{2\pi}{\lambda_{\text{ph}}} = G \pm q \cong G.$$

В этом случае соотношение (2) можно представить как

$$\Delta\gamma \cong \frac{\lambda_{\text{ph}}}{L}.$$

Наблюдение уменьшения степени поляризации КРС в нанокристаллах может быть связано с наличием дифракционного предела определенности направления оптических фононов в нанокристалле.

5. Заключение

В эксперименте исследовано КРС на массиве ориентированных нанокристаллов кремния разного размера. Обнаружено, что степень поляризации рассеянного света связана с размером нанокристаллов в образцах.

Проведенные расчеты показывают связь степени поляризации КРС с фундаментальным пределом неопределенности направления волнового вектора оптического фонона в нанокристаллах размером 2–10 нм. Получены соотношения, позволяющие рассчитывать размер нанокристалла по измерениям степени поляризации КРС.

Важной частью метода определения размера нанокристаллов по угловой зависимости интенсивности КРС является то, что измеряются именно поляризованные компоненты интенсивности. Как видно из (6), суммарная интенсивность двух компонент не зависит от угла поворота кристалла. Использование уравнения (7) для определения степени поляризации возможно только для образцов, строго ориентированных по кристаллографическим направлениям.

Благодарности

Автор благодарит Р.И. Баталова за предоставленные для исследования образцы имплантированного кремния.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Д.В. Шулейко, Ф.В. Кашаев, Ф.В. Потемкин, С.В. Заботнов, А.В. Зотеев, Д.Е. Преснов, И.Н. Пархоменко, И.А. Романов. *Опт. и спектр.*, **124** (6), 770 (2018).
- [2] А.В. Колчин, Д.В. Шулейко, А.В. Павликов, С.В. Заботнов, Л.А. Головань, Д.Е. Преснов, В.А. Володин, Г.К. Кривякин, А.А. Попов, П.К. Кашкаров. *Письма ЖТФ*, **46** (11), 43 (2020).

- [3] М.Д. Ефремов, В.В. Болотов, В.А. Володин, С.А. Кочубей, А.В. Кретинин. ФТП, **36** (1), 109 (2002).
- [4] В.С. Вавилов, А.Р. Челябинский. УФН, **165** (3), 348 (1995).
- [5] К.Х. Нусупов, Н.Б. Бейсенханов, С.К. Жариков, И.К. Бейсембетов, Б.К. Кенжалиев, Т.К. Ахметов, Б.Ж. Сейтов. ФТП, **56** (11), 2231 (2014).
- [6] А.В. Иго. Опт. и спектр., **129** (2), 1115 (2020).
- [7] А.В. Иго. ЖЭТФ, **158** (4), 605 (2020).
- [8] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. Solid State Commun., **39**, 625 (1981).
- [9] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. Solid State Commun., **58** (10), 739 (1986).
- [10] В.С. Горелик, А.В. Иго, С.Н. Миков. ЖЭТФ, **109**, 2141 (1996).
- [11] G. Faraci, S. Gibelisco, P. Russo, A.R. Pennisi, S.L. Rosa. Phys. Rev. B, **73**, 033307 (2006).
- [12] В.А. Володин, В.А. Сачков. ЖЭТФ, **143** (1), 100 (2013).
- [13] М. Кардона, Г. Гюнтеродт, Р. Ченг, М. Лонг, Г. Фогт. *Рассеяние света в твердых телах* (М., Мир, 1984) вып. 2.
- [14] M. Mulato, I. Chambouleyron, E.G. Birgin, J.M. Martínez. Appl. Phys. Lett., **77**, 2133 (2000).

Редактор Г.А. Оганесян

The degree of polarization of Raman scattering of light in silicon nanocrystals

A.V. Igo

Ulyanovsk State University,
432063 Ulyanovsk, Russia

Abstract Raman scattering of light (RS) on an array of oriented silicon nanocrystals was studied experimentally. The angular dependence of the intensity of the polarized components of the RS was measured and the parameter of the degree of polarization of scattered light was determined. It was found that the degree of polarization of the RS is related to the size of the nanocrystals in the samples. An array of nanocrystals with the same crystallographic orientation was obtained by thermal annealing of a silicon single crystal damaged by ion implantation. During thermal annealing of the sample, the crystallinity of the layer is restored not simultaneously in the entire damaged volume, but in the form of nanocrystals separated by amorphous area. All the clusters formed have the same crystallographic orientation of the original single crystal. The features of the degree of polarization of the RS in nanocrystals are associated with the quantum-mechanical uncertainty of the phonon wave vector and the uncertainty of the phonon direction in a limited volume of the nanocrystal. The relations linking the degree of polarization of the RS with the size of nanocrystals are obtained. A technique for determining the size of nanocrystals by measuring the degree of polarization of the RS is discussed.