

Исследование электрон-фононного взаимодействия в нанокристаллах кремния *n*-типа с применением спектроскопии комбинационного рассеяния света

© В.А. Володин^{*,**}, М.Д. Ефремов^{*}, А.Г. Черков^{*}

^{*} Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

^{**} Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: volodin@isp.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 28 августа 2006 г.)

Нанокристаллы кремния были сформированы в легированных фосфором с концентрацией $3.3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ пленках аморфного кремния в результате импульсных воздействий эксимерного лазера и исследовались с применением методик спектроскопии комбинационного рассеяния света и электронной микроскопии. Экспериментальные данные можно интерпретировать как проявление эффектов электрон-фононного взаимодействия в нанокристаллах кремния *n*-типа, описываемых в рамках интерференции Фано. Предполагается, что сильное (в сравнении с объемным кремнием *n*-типа) электрон-фононное взаимодействие обусловлено смягчением правил отбора по импульсу в нанокристаллах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-08-00178) и интеграционного проекта № 33-СО-РАН.

PACS: 78.30.Am, 63.20.Kr, 78.67.Bf

Эффекты электрон-фононного взаимодействия и их проявления в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) объемных полупроводников изучены достаточно подробно (см. монографии [1,2] и ссылки в них). Когда концентрация дырок в монокристаллическом кремнии превышает $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, вероятность прямых переходов зона тяжелых дырок—зона легких дырок становится существенной, становится возможным КРС на этих электронных переходах. Взаимодействие дискретного перехода (оптический фонон вблизи центра зоны Бриллюэна) с континуумом электронных переходов приводит к изменению частоты, уширению и асимметрии пика КРС [3]. Задача о взаимодействии континуума с дискретным спектром в общем виде была решена Фано [4] и развита в последующих работах [5]. Формализм Фано может быть применен не только для случая объемного кремния, но и для интерпретации спектров КРС нанокристаллов кремния [6]. Кремний является непрямозонным материалом, и вследствие этого практически не наблюдается эффектов электрон-фононного взаимодействия в объемном кремнии *n*-типа. Вплоть до концентрации свободных электронов $1.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ эффекты легирования слабо проявляются в спектрах КРС [7]. По-видимому, оптические фононы центра зоны Бриллюэна не могут взаимодействовать с электронами *X*-долин вследствие правила сохранения квазиимпульса. В нанокристаллах правила отбора по квазиимпульсу смягчаются, однако исследования электрон-фононного взаимодействия в легированных нанокристаллах *n*-типа не проводились. В настоящей работе предприняты попытки провести такие исследования.

Исследуемые нами образцы были изготовлены следующим способом. Пленки аморфного кремния толщиной 900 \AA были выращены с использованием метода плазмохимического осаждения при температуре 250°C . Толщина пленок контролировалась по данным эллипсометрии. Исходно нелегированные пленки были подвергнуты имплантации ионами фосфора с дозой $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Энергия ионов составляла 30 keV , средний пробег ионов составлял 500 \AA , максимум распределения концентрации ионов приходился на середину пленки. При имплантации часть пленки была закрыта экраном и осталась нелегированной (для сравнения). И имплантированные, и неимплантированные области были подвергнуты импульсной лазерной обработке со следующими параметрами: длина волны (XeCl-лазер) составляла 308 nm , длительность импульса была менее 25 ns , плотность энергии в импульсе (260 mJ/cm^2) была выше порога плавления. По литературным данным пороговая плотность энергии для плавления аморфного кремния составляет $120\text{--}150 \text{ mJ/cm}^2$ [8]. Спектры КРС регистрировались при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния, для возбуждения использовалась линия Ar^+ лазера с длиной волны 514.5 nm .

На рис. 1 приведены спектры КРС в области оптических колебаний легированных и нелегированных образцов как исходных, так и прошедших лазерную обработку. Из-за отсутствия трансляционной симметрии оптические переходы в аморфном кремнии не ограничены законом сохранения квазиимпульса, поэтому его спектр КРС характеризуется эффективной плотностью колебательных состояний и представляет собой широкий пик с максимумом в области 480 cm^{-1} , что и наблюдается в

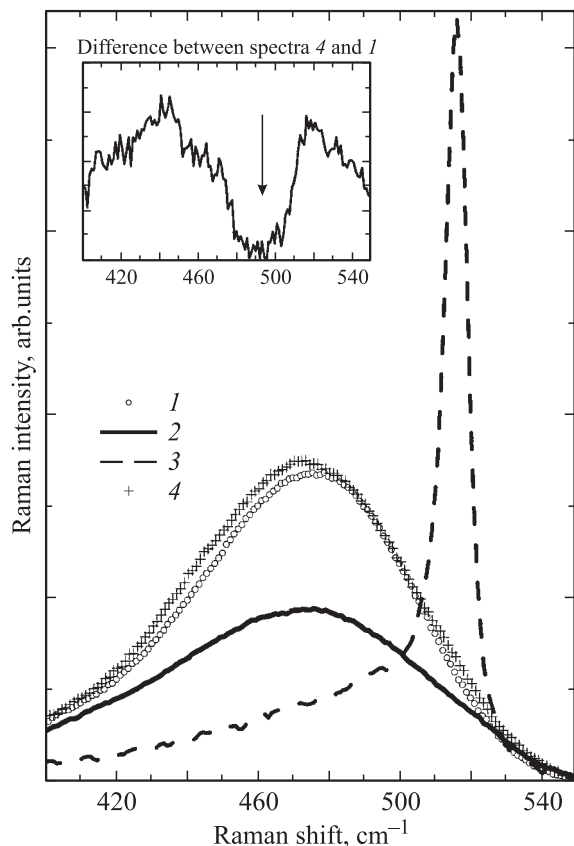


Рис. 1. Спектры КРС. 1 — исходная пленка *a*-Si, 2 — пленка *a*-Si, имплантированная ионами фосфора, 3 — нелегированная пленка после лазерной обработки, 4 — легированная фосфором пленка после лазерной обработки. На вставке — разность спектров 4 и 1.

спектре исходной пленки. Ионная имплантация привела к уменьшению интенсивности данного пика (кривая 2 на рис. 1). Лазерная обработка нелегированной пленки привела к ее практически полной кристаллизации. В спектре КРС появился пик с максимумом вблизи 518 cm^{-1} (кривая 3 на рис. 1). Собственные колебательные моды нанокристаллов кремния являются пространственно локализованными, поэтому спектр КРС нанокристаллов характеризуется пиком, положение которого зависит от их размеров, и при увеличении размеров более 50 nm почти не отличается от положения пика КРС монокристаллического кремния — 520 cm^{-1} . Ширина пика определяется дисперсией нанокристаллов по размерам, временем жизни фонона, а также смягчением правил отбора по импульсу.

В спектре КРС легированной пленки, прошедшей лазерную обработку, не видно пика от нанокристаллической фазы. Тут возможен вклад двух эффектов — влияние фосфора собственно на зародышеобразование и кристаллизацию, а также электрон-фононное взаимодействие, приводящее к уменьшению интенсивности пика КРС. Предположительный механизм первого эффекта изложен в работе [9]. Средняя концентрация

атомов фосфора в пленке составляет $3.3 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$. Если предположить, что начиная с некоторой критической концентрации каждый атом фосфора является центром зарождения кристаллической фазы в расплаве, то расстояние между зародышами при данной дозе составляет 14 \AA . Таковыми должны быть соответственно и средние размеры кристаллитов. Но это величина масштаба расстояния в аморфном кремнии, на котором сохраняется ближний порядок, т.е. пленка вследствие большой вероятности образования центров кристаллизации при переохлаждении расплава аморфизуется почти полностью.

Для определения доли нанокристаллической фазы и размеров нанокристаллов кремния легированная пленка, прошедшая лазерную обработку, была исследована с применением электронной микроскопии на просвет. Пленка была отделена от подложки и помещена на медную сетку; результаты представлены на рис. 2. Из данных дифракции (слабые точки на фоне колец) и из изображения (более темные и более светлые точки на сером фоне) видно, что нанокристаллическая фаза в пленке присутствует, но, по-видимому, занимает менее 1–2% по объему. Таким образом, прямые данные электронной микроскопии подтверждают вывод работы [9] о влиянии фосфора на процесс кристаллизации тонких пленок аморфного кремния при импульсном лазерном воздействии в режиме плавления.

Однако наличие даже 1–2% нанокристаллов в объеме пленки достаточно для появления в спектре КРС характерного гораздо более узкого „нанокристаллического“ пика на фоне аморфного пика. Для более детального анализа из спектра КРС легированной пленки был вычтен спектр аморфного кремния (см. вставку к рис. 1). Видно, что в дифференциальном спектре присутствует провал в области 490 cm^{-1} . Были рассчитаны спектры КРС от нанокристаллов (без учета электрон-фононного взаимодействия) в модели эффективной свертки колебательных состояний [10] и спектры КРС с учетом

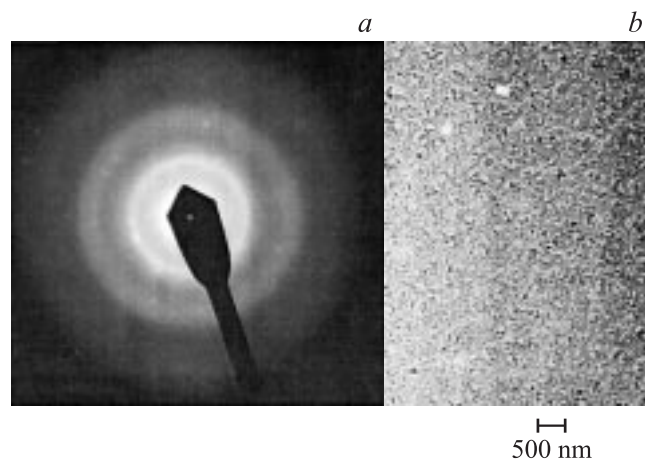


Рис. 2. Электронная дифракция (a) и электронно-микроскопический снимок (b) легированной фосфором пленки кремния после лазерной обработки.

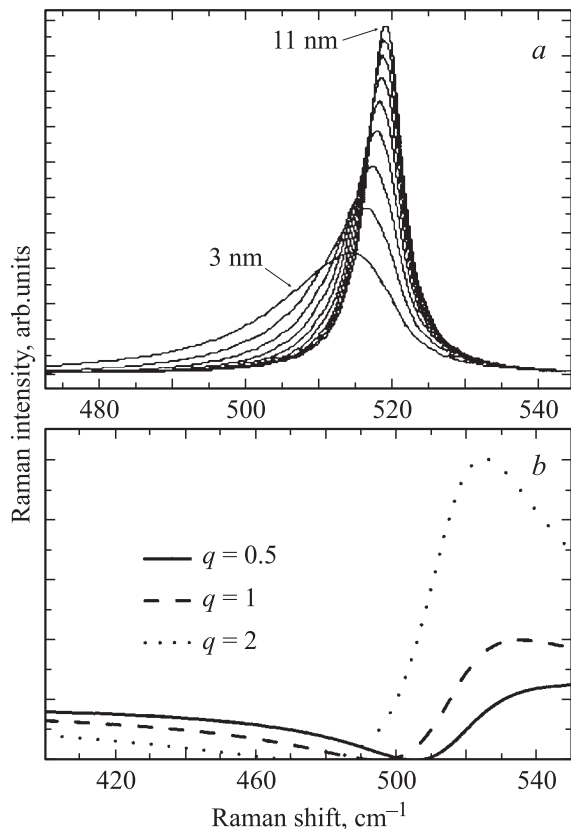


Рис. 3. Рассчитанные спектры КРС нанокристаллов кремния без учета электрон-фононного взаимодействия (*a*) и спектры КРС с учетом интерференции Фано для различных отношений вероятности КРС на фононах и электронных переходах (*b*).

интерференции Фано. Результаты приведены на рис. 3. В верхней части рисунка виден вклад от локализации оптических фононов в нанокристаллах кремния — при уменьшении размеров нанокристаллов максимум пика сдвигается в сторону меньших частот. Форма контура Фано определяется следующей формулой [4,11]:

$$I(\omega) = \frac{\left(q + \frac{(\omega - \Omega - \delta\Omega)}{\Gamma}\right)^2}{1 + \left(\frac{(\omega - \Omega - \delta\Omega)}{\Gamma}\right)^2},$$

где Γ — параметр, определяющий ширину линии; q — параметр, определяющий асимметрию линии, q^2 равен отношению интенсивностей КРС на фононах и электронах, деленному на Γ ; Ω — частота оптического фонона в объемном нелегированном кремнии (520 cm^{-1}); $\delta\Omega$ — сдвиг частоты, обусловленный двумя факторами. Первый — упомянутый эффект локализации в нанокристаллах. Вторым — „смягчение“ оптических фононов при их взаимодействии с электронной подсистемой. Известно, что легирование приводит к модификации упругих констант кремния [12] и соответственно к изменению фононных частот. Из качественного сравнения экспериментального спектра (вставка к рис. 1)

с теоретическими (рис. 3, *b*) были оценены параметры q , Γ и $\delta\Omega$. По-видимому, так как параметр q^2 порядка единицы, вероятности КРС на оптических фононах и на электронных переходах также одного порядка.

Таким образом, данные КРС и электронной микроскопии можно интерпретировать как проявление эффектов электрон-фононного взаимодействия в нанокристаллах кремния *n*-типа. Такое взаимодействие возможно в нанокристаллах как результат смягчения правил отбора по квазиимпульсу.

Авторы признательны О.И. Семеновой за изготовление аморфных пленок, В.Г. Серяпину за проведение ионной имплантации и С.А. Кочубею за помощь в проведении лазерных обработок.

Список литературы

- [1] Light scattering in solids / Ed. M. Cardona. Springer-Verlag, Berlin (1975). P. 204.
- [2] Light scattering in solids IV. Electronic scattering, spin effects, SERC, and morphic effects / Ed. M. Cardona, G. Güntherodt. Springer-Verlag, Berlin (1982). P. 408.
- [3] F. Cerdeira, T.A. Fjeldly, M. Cardona. Phys. Rev. B **8**, 4734 (1973).
- [4] U. Fano. Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).
- [5] Л.А. Фальковский. Письма в ЖЭТФ **62**, 227 (1995).
- [6] В.А. Володин, М.Д. Ефремов. Письма в ЖЭТФ **82**, 91 (2005).
- [7] M. Chandrasekhar, J.B. Renucci, M. Cardona. Phys. Rev. B **17**, 1623 (1978).
- [8] T. Samechima, S. Usui. J. Appl. Phys. **70**, 1281 (1991).
- [9] М.Д. Ефремов, В.А. Володин, С.А. Аржанникова, С.А. Кочубей, В.Н. Уласюк. Письма в ЖТФ **31**, 86 (2005).
- [10] V. Pailard, P. Puech, M.A. Laguna, R. Carles. J. Appl. Phys. **86**, 921 (1999).
- [11] О.В. Мисочко, М. Хасе, К. Ишиока, М. Китажима. Письма в ЖЭТФ **82**, 478 (2005).
- [12] В.М. Бейлин, Ю.Х. Векилов, О.М. Красильников. ФТТ **12**, 684 (1970).