

04; 05; 06; 07; 11

**НОВЫЙ МЕХАНИЗМ ГЕНЕРАЦИИ
ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ
ПРИ ОТРАЖЕНИИ ОТ ПОВЕРХНОСТИ
НЕОДНОРОДНО ДЕФОРМИРОВАННОГО ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОГО
ПОЛУПРОВОДНИКА**

*С. В. Говорков, В. И. Емельянов, Н. И. Коротеев, Г. И. Петров, И. Л. Шумай,
В. В. Яковлев*

Впервые рассмотрен вопрос о возможности генерации аномально сильной второй гармоники (ВГ) при отражении от поверхности центросимметричных кристаллов, подвергнутых неоднородной деформации. Построена теория квадратичной восприимчивости, обусловленной деформацией, на основе модели молекулярных SP^3 -орбиталей. Экспериментально наблюдалось многократное (более чем в 100 раз) возрастание сигнала, а также изменение ориентационной зависимости ВГ при отражении от центросимметричных кристаллов, в приповерхностном слое которых имеются неоднородные деформации, обусловленные а) неоднородным распределением дефектов при ионной имплантации (после отжига), б) механическими напряжениями на границе раздела кристалла и различных пленок, нанесенных на его поверхность. Результаты эксперимента хорошо согласуются с теоретическими оценками и могут быть использованы для определения характера изменения деформации по глубине.

Введение

Генерация второй гармоники (ГВГ) света при отражении от поверхности полупроводников является эффективным методом исследования структуры кристаллической решетки в приповерхностном слое. Изменения в структуре кристаллического слоя, связанные с плавлением, введением дефектов, аморфизацией и т. п., проявляются в интенсивности ГВГ и ее зависимости от ориентации кристалла [1-3].

В центросимметричных полупроводниках, таких как Si и Ge, квадратичная нелинейность в объеме кристалла равна нулю в дипольном приближении, и процесс ГВГ определяется восприимчивостями более высокого порядка. Во-первых, слабой квадрупольной квадратичной нелинейностью, присутствующей в объеме и, во-вторых, дипольной нелинейностью, локализованной вблизи поверхности и обусловленной отсутствием центра симметрии у среды, ограниченной поверхностью [4]. Несмотря на трудности экспериментального разделения дипольного поверхностного и квадрупольного объемного вкладов в ГВГ, в работах [4, 5] были получены оценки, согласно которым эффективная величина поверхностной нелинейности примерно на порядок меньше объемной квадрупольной.

В настоящей работе мы обсуждаем новый механизм аномально сильной дипольной оптической нелинейности второго порядка центросимметричного кристалла, приводящий к эффективной ГВГ при отражении от поверхности полупроводника (на примере кремния), кристаллическая решетка которого неоднородно деформирована в приповерхностном слое. Неоднородная деформация решетки вблизи поверхности, являющаяся источником этой нелинейности, может быть обусловлена лазерным воздействием, нанесением на поверхность тонких прозрачных пленок с несогласованными коэффициентами теплового расширения, а также сильным легированием приповерхностного слоя.

Как нетрудно видеть, при неоднородной деформации симметрия решетки кремния снижается, в частности исчезает центр симметрии. Это приводит к появлению в объеме приповерхностного слоя сильной дипольной нелинейности, обуславливающей наблюдаемые в эксперименте эффекты.

В разделе 1 статьи развивается теория нового типа оптической нелинейности применительно к кристаллам с решеткой алмаза (Si, Ge). Эксперименты по ГВГ при отражении от неоднородно деформированных образцов кремния различной ориентации описаны в разделе 2. Рассмотрены случаи неоднородной деформации приповерхностных слоев кремния, вызванные механическими напряжениями, сопровождающими нанесение покрытий и введение легирующих примесей с последующим лазерным отжигом. Данные по ГВГ сопоставляются с результатами исследований механических напряжений другими методами (прежде всего с помощью комбинационного рассеяния света в приповерхностных слоях).

1. Теория

1.1. Симметричные свойства тензора квадратичной восприимчивости, обусловленной неоднородной деформацией приповерхностного слоя

В недеформированном состоянии Si и Ge относятся к кристаллическому классу $m\bar{3}m$, обладающему центром симметрии, и поэтому объемная дипольная квадратичная восприимчивость такого кристалла равна нулю: $\chi_{ijk}^{(2)D} = 0$. Однако на поверхности кристалла вследствие неравноправности направлений внутрь и наружу плоскость симметрии, совпадающая с поверхностью полупроводника, отсутствует, и, следовательно, отличны от нуля компоненты тензора дипольной поверхностной нелинейности $\chi_{ijk}^{(2)s}$. Так, поверхность (001) кристалла Si имеет симметрию $4m$ [6] и для нее отличны от нуля следующие компоненты тензора поверхностной дипольной восприимчивости $\chi_{ijk}^{(2)s}$ (ось OZ параллельна нормали к поверхности):

$$\chi_{zzz}^{(2)s}, \chi_{zxx}^{(2)s} = \chi_{zxy}^{(2)s}, \chi_{zxc}^{(2)s} = \chi_{zxx}^{(2)s} = \chi_{zyz}^{(2)s} = \chi_{yuz}^{(2)s}. \quad (1)$$

Для поверхности (111) мы имеем класс симметрии $3m$ [6] и отличные от нуля компоненты тензора $\chi_{ijk}^{(2)s}$ (ось OZ параллельна нормали к поверхности)

$$\chi_{zzz}^{(2)s}, \chi_{xxx}^{(2)s} = -\chi_{xyy}^{(2)s} = -\chi_{yxx}^{(2)s} = -\chi_{yyx}^{(2)s}, \chi_{xzc}^{(2)s} = \chi_{xcz}^{(2)s} = \chi_{zyy}^{(2)s} = \chi_{yzz}^{(2)s}, \chi_{xzc}^{(2)s} = \chi_{zxy}^{(2)s}. \quad (2)$$

Это нарушение симметрии приводит к появлению поверхностного дипольного вклада в ГВГ.

При однородной деформации, как следует из общего рассмотрения преобразований симметрии [7], не происходит снятия центра инверсии кристалла. Однако, если объемная деформация неоднородна, т. е. ее величина определенным образом меняется в некоторой области пространства, центр инверсии для этой области пропадает. Класс симметрии получаемого при такой деформации кристалла будет существенно зависеть от характера неоднородной деформации. Широкая группа экспериментально реализуемых ситуаций (фотоиндуцированные деформации, деформации в отожженном полупроводнике и многослойных структурах) характеризуются деформациями, величина которых зависит лишь от расстояния до поверхности кристалла. В этом случае изменение симметрии происходит лишь в направлении нормали к поверхности, а, следовательно, симметрия такой области соответствует симметрии поверхности кристалла. Очевидно, тензор квадратичной восприимчивости $\chi_{ijk}^{(2)NH}$, обусловленной такими неоднородными деформациями, имеет те же отличные от нуля компоненты, что и тензор поверхностной дипольной восприимчивости (см. (1), (2)).

1.2. Теоретическая модель возникновения квадратичной восприимчивости при неоднородных деформациях в кристаллах с центром симметрии

Исходной точкой расчета является модель sp^3 -орбиталей, развитая в работах [8, 9] для вычисления $\chi_{ijk}^{(2)D}$ в нецентросимметричных кристаллах. Эта модель, учитывающая лишь кулоновское взаимодействие входящих в кристал-

лическую решетку атомов, позволяет, используя в качестве волновых функций кристалла простейшие атомные функции водородоподобного атома, вычислить матричные элементы переходов, входящие в выражение для нелинейной квадратичной восприимчивости $\chi_{ijk}^{(2)}$.

Формула для $\chi_{ijk}^{(2)}$, записанная в нерезонансном приближении, согласно [8], имеет вид

$$\chi_{ijk}^{(2)} = -\frac{3\chi^{(1)}}{2E_g \sum_{\alpha} \langle d^2 \rangle_{\alpha}} \sum_{\alpha} \langle d_i^{\alpha} d_j^{\alpha} d_k^{\alpha} \rangle_{\alpha}, \quad (3)$$

где $\chi^{(1)}$ — линейная восприимчивость, E_g — ширина запрещенной зоны, d_i^{α} — проекция дипольного момента \mathbf{d} ($\alpha=1, 2, 3, 4$) одной из четырех ковалентных связей атома на кристаллографические оси, $d = |\mathbf{d}|$, а символ $\langle \dots \rangle_{\alpha}$ означает усреднение по основному состоянию α -связи. В центросимметричных кристаллах, как показано в [8], $\langle d_i^{\alpha} d_j^{\alpha} d_k^{\alpha} \rangle_{\alpha} = 0$, $\chi_{ijk}^{(2)} = 0$.

Пусть теперь в приповерхностном слое (ось OZ перпендикулярна поверхности и направлена в глубину кристалла) возникает неоднородная деформация

$$\text{div } \mathbf{u} \cong \xi_0 \exp(-\Gamma z) \cong \xi_0 \exp(-\Gamma z_0) (1 - \Gamma(z - z_0) + \dots), \quad (4)$$

где \mathbf{u} — вектор смещения среды, z_0 — расстояние ячейки кристалла до поверхности, ξ_0 — деформация на поверхности кристалла, Γ — константа и $\Gamma a \ll 1$ (a — длина связи в кристалле). Мы рассматриваем лишь деформации растяжения (или сжатия), однако аналогично можно рассмотреть и общий случай отличных от нуля компонент тензора деформации ϵ_{mn} .

Обобщая модель [9] на случай наличия деформаций, запишем гамильтониан ковалентной связи вдоль направления \mathbf{e}_{η} ($|\mathbf{e}_{\eta}|=1$) в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{e-ph} \quad (5)$$

где $\mathcal{H}_0 = E_g/2 (\rho_{aa} - \rho_{bb})$ — гамильтониан, описывающий двухуровневую систему, а \mathcal{H}_{e-ph} — энергия электрон-фононного взаимодействия, связанная с наличием в кристалле неоднородных деформаций,

$$\mathcal{H}_{e-ph} \cong \theta_{nm} \epsilon_{mn} \exp(-\Gamma z_0) \tilde{\Gamma} z_{ab} (\rho_{ab} + \rho_{ba}). \quad (6)$$

Здесь ρ_{aa} , ρ_{bb} , ρ_{ab} — операторы матрицы плотности в представлении волновых функций основного ($|b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|A\rangle_{\eta} + |B\rangle_{\eta})$) и возбужденного ($|a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|A\rangle_{\eta} - |B\rangle_{\eta})$) состояний ковалентной связи, $|A\rangle_{\eta}$ и $|B\rangle_{\eta}$ — гибридные ортогонализованные sp^3 -орбитали с центрами на атомах A и B , входящих в элементарную ячейку, которые могут быть представлены в виде

$$|A\rangle_{\eta} = \frac{1}{2} |\Phi_{s,A}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} |\Phi_{p,A}\rangle_{\eta}, \quad |B\rangle_{\eta} = \frac{1}{2} |\Phi_{s,B}\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} |\Phi_{p,B}\rangle_{\eta}, \quad (7)$$

где $|\Phi_{s,(A,B)}\rangle_{\eta}$ — волновые функции s - (или p -) состояния водородоподобного атома с центром A (или B), индекс η указывает на преимущественное направление орбитали. $z_{ab} = \langle a|z|b\rangle$, θ_{nm} — тензор потенциала деформации, $\tilde{\Gamma} = \Gamma(\mathbf{e}_z \cdot \mathbf{e}_{\eta})$, вектор \mathbf{e}_z ($|\mathbf{e}_z|=1$) направлен вдоль оси OZ .

Проводя диагонализацию (5), находим собственные функции возмущенного деформацией состояния

$$|b_1\rangle = \alpha |b\rangle + \beta |a\rangle; \quad |a_1\rangle = \alpha |a\rangle - \beta |b\rangle, \quad (8)$$

где

$$\alpha = \left(1 + \frac{C^2}{E_g^2}\right)^{-1/2}, \quad \beta = \alpha \frac{C}{E_g}, \quad C = \theta_{nm} \epsilon_{mn} \exp(-\Gamma z_0) \tilde{\Gamma} z_{ab}. \quad (9)$$

Из (8), (9) можно получить

$$\langle d_i^{\alpha} d_j^{\alpha} d_k^{\alpha} \rangle_{\alpha} = -\frac{2C}{E_g} \langle A_{\eta} | d_i^{\alpha} d_j^{\alpha} d_k^{\alpha} | A_{\eta} \rangle. \quad (10)$$

Используя выражение (7) для волновых функций sp^3 -орбиталей и учитывая различное положение орбиталей относительно направления изменения деформации, получаем для различных поверхностей следующие значения матричных элементов: для (001) Si

$$\sum_{\alpha} \langle d_z^{\alpha} d_x^{\alpha} d_x^{\alpha} \rangle_{\alpha} = 4.5D,$$

$$\sum_{\alpha} \langle d_z^{\alpha} d_x^{\alpha} d_x^{\alpha} \rangle_{\alpha} = \sum_{\alpha} \langle d_z^{\alpha} d_y^{\alpha} d_y^{\alpha} \rangle_{\alpha} = 6.1D, \quad (11a)$$

для (111) Si

$$\sum_{\alpha} \langle d_z^{\alpha} d_x^{\alpha} d_x^{\alpha} \rangle_{\alpha} = 4.1D, \quad \sum_{\alpha} \langle d_z^{\alpha} d_x^{\alpha} d_x^{\alpha} \rangle_{\alpha} = \sum_{\alpha} \langle d_z^{\alpha} d_y^{\alpha} d_y^{\alpha} \rangle_{\alpha} = 7.0D,$$

$$\sum_{\alpha} \langle d_x^{\alpha} d_x^{\alpha} d_x^{\alpha} \rangle_{\alpha} = - \sum_{\alpha} \langle d_y^{\alpha} d_y^{\alpha} d_x^{\alpha} \rangle_{\alpha} = 5.3D, \quad (11b)$$

где a_0 — борковский радиус, $D = 10^3 \frac{\theta_{am^e mn}}{E_g} \Gamma a_0^4 \exp(-\Gamma z_0)$.

Проведем численную оценку квадратичной восприимчивости при наличии неоднородных деформаций величины $\xi_0 = 0.01$ и неоднородности $\Gamma = 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, $\chi^{(1)} = 1$, $\sum_{\alpha} \langle d^{\alpha} \rangle_{\alpha} = 10^{-84}$ ед. СГСЭ. Тогда для поверхности (001) Si мы имеем следующие значения квадратичной восприимчивости:

$$\chi_{zzz}^{(2)NH} = 1.5 \cdot 10^{-8} \exp(-\Gamma z_0) \text{ ед. СГСЭ},$$

$$\chi_{zxx}^{(2)NH} = \chi_{xzx}^{(2)NH} = \chi_{zyy}^{(2)NH} = \chi_{yzy}^{(2)NH} = 2.3 \cdot 10^{-8} \exp(-\Gamma z_0) \text{ ед. СГСЭ},$$

для поверхности (111) имеем

$$\chi_{zzz}^{(2)NH} = 1.3 \cdot 10^{-8} \exp(-\Gamma z_0) \text{ ед. СГСЭ},$$

$$\chi_{zxx}^{(2)NH} = \chi_{zyy}^{(2)NH} = 2.7 \cdot 10^{-8} \exp(-\Gamma z_0) \text{ ед. СГСЭ},$$

$$\chi_{xxx}^{(2)NH} = -\chi_{xyy}^{(2)NH} = 1.9 \cdot 10^{-8} \exp(-\Gamma z_0) \text{ ед. СГСЭ}.$$

Как видно из (11), симметрия тензора $\chi_{ijk}^{(2)NH}$, определяемая матричными элементами, в точности соответствует симметрии поверхности соответствующей грани кристалла (см. (1), (2)).

В дальнейшем для интерпретации экспериментальных результатов нам потребуется сравнить величины деформационного $\chi^{(2)NH}$ и квадрупольного $\chi^{(2)Q}$ вкладов в квадратичную нелинейность. Для этого воспользуемся результатами работы [5], учитывая, что деформационный вклад имеет объемный характер,

$$\frac{I^{NH}}{I^Q} \Big|_{(001)} \cong \left(\frac{\chi_{zxx(001)}^{(2)NH}}{\frac{1}{4} |\mathbf{k}| |\chi_{xxxx}^{(2)Q} - 2\chi_{xxyy}^{(2)Q} - \chi_{xyxy}^{(2)Q}|} \right)^2, \quad (12)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор в среде, а

$$|\chi_{xxxx}^{(2)Q} - 2\chi_{xxyy}^{(2)Q} - \chi_{xyxy}^{(2)Q}| \approx 5 \cdot 10^{-14} \text{ ед. СГСЭ}$$

для Si на длине волны $\lambda = 1.06 \text{ мкм}$ [5]. С учетом зависимости полученного нами значения $\chi_{zxx}^{(2)NH}$ от локальной величины деформации имеем

$$\frac{I^{NH}}{I^Q} \Big|_{(001)} \cong \left(\frac{\int_0^{\infty} \chi_{zxx(001)}^{(2)NH}(z=0) \exp(-(\alpha(2\omega) + \Gamma)z) dz}{\frac{1}{4} |\mathbf{k}| \alpha^{-1}(2\omega) |\chi_{xxxx}^{(2)Q} - 2\chi_{xxyy}^{(2)Q} - \chi_{xyxy}^{(2)Q}|} \right)^2. \quad (13)$$

Подстановка (11a) в (13) при условии $\alpha^{-1}(2\omega) \gg \Gamma^{-1}$ (характерно для глубины изменения деформации) дает для I^{NH}/I^Q (α в см^{-1})

$$\frac{I^{NH}}{I^Q} \Big|_{(001)} \cong (4 \cdot 10^{-2} \alpha(2\omega) \xi_0)^2. \quad (14)$$

В (14) учтено, что получающаяся в результате расчета по теории sp^3 -орбиталей в нерезонансном приближении величина восприимчивости для нецентросимметричных кристаллов в 3—5 раз меньше экспериментально измеренной восприимчивости кристалла при резонансном возбуждении [10]. Формула (14) в дальнейшем будет использоваться для оценок величины деформационного вклада.

2. Эксперимент

2.1. ГВГ при отражении от поверхности ионно-имплантированного кремния, подвергнутого лазерному отжигу

Исследовались образцы с плоскостью среза (111) и (001), имплантированные ионами V^+ , P^+ , As^+ с энергией 40 кэВ в широком диапазоне доз внедрения. Отжиг имплантированных образцов производился импульсами лазера на кристалле рубина с модуляцией добротности, плотность энергии в импульсе составляла 1.3...1.5 Дж/см², диаметр отожженного пятна равнялся примерно 5 мм.

Для наблюдения процессов ГВГ использовалась установка на основе импульсного лазера на АИГ: Nd^{3+} с пассивной синхронизацией мод, описанная в [2].

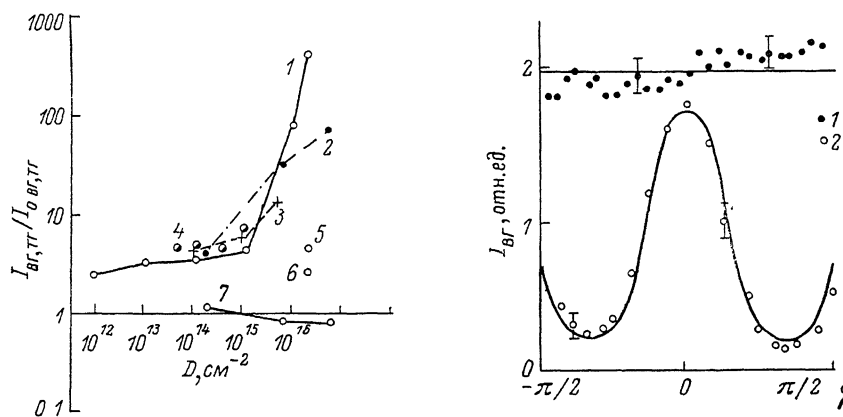


Рис. 1. Зависимость интенсивности отраженных оптических гармоник от дозы имплантации для различных ионов.

1 — As^+ , процесс ГВГ ($\omega \rightarrow 2\omega$); 2 — P^+ ($\omega \rightarrow 2\omega$); 3 — V^+ ($\omega \rightarrow 2\omega$); 4 — Si^+ ($\omega \rightarrow 2\omega$); 5 — As^+ ($\omega \rightarrow 2\omega$), после температурного отжига; 6 — As^+ ($2\omega \rightarrow 4\omega$); 7 — P^+ , процесс ГТГ ($\omega \rightarrow 3\omega$).

Рис. 2. Зависимость интенсивности отраженной ВГ ($\omega \rightarrow 2\omega$) от угла поворота кристалла Si , имплантированного ионами As^+ ($E=40$ кэВ, $D=1.8 \cdot 10^{16}$ см⁻²) и отожженного импульсами рубинового лазера.

Эксперимент: 1 — плоскость среза (111), 2 — плоскость среза (001). Сплошные линии рассчитаны по формулам для поверхностной дипольной нелинейности.

Полученные зависимости аппроксимировались по формулам ориентационных зависимостей ВГ [5].

На рис. 1 представлены в логарифмическом масштабе зависимости максимальной (по углу ψ) интенсивности ГВГ, нормированные на интенсивность в исходном образце, от дозы имплантации D различных ионов. Характерной чертой является возрастание с ростом D эффективности ГВГ при использовании в качестве зондирующего излучения с частотой ω , этот процесс ГВГ обозначен на рис. 1 $\omega \rightarrow 2\omega$, где $\lambda(\omega)=1.06$ мкм. При имплантации ионов As^+ с дозой $1.8 \cdot 10^{16}$ см⁻² достигается максимальное возрастание эффективности ГВГ по сравнению с неимплантированным кристаллом (более чем на 2.5 порядка).

Это сильное возрастание интенсивности ВГ не может быть объяснено возрастанием линейного коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$ при сильном легировании приповерхностного слоя и связанным с ним квазирезонансным возрастанием величины $\chi^{(2)}(\omega, \omega)$. Действительно, в этом случае по тем же причинам должна бы возрасти и величина кубической нелинейности $\chi^{(3)}(3\omega, \omega, \omega)$. Однако исследование генерации третьей гармоники (ГТГ) от поверхности кристалла не выявили существенных изменений интенсивности третьей гармоники (см. соответствующие данные на рис. 1).

Для того чтобы исключить также возможное по каким-либо причинам возрастание поверхностной дипольной восприимчивости $\chi^{(2)}$ была измерена эффективность ГВГ при использовании в качестве зондирующего излучения с длиной волны $\lambda(2\omega) = 0.53$ мкм — процесс $2\omega \rightarrow 4\omega$. Как оказалось, эффект возрастания эффективности ГВГ для образца, имплантированного ионами As^+ с дозой $1.8 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$, в этом случае невелик. Глубина «зондирования» в процессе $\omega \rightarrow 2\omega$ составляет величину порядка 1000 Å, в то время как в процессе $2\omega \rightarrow 4\omega$ она не превышает 100 Å. Отсюда ясно, что нелинейность, приводящая к сильному возрастанию ГВГ, локализована на глубине больше чем 100 Å. В то же время известно, что $\chi^{(2)}$ обусловлена несколькими приповерхностными атомарными слоями и, следовательно, не может давать вклада в наблюдаемый эффект.

При рассмотрении причин, обуславливающих появление нелинейности в слое толщиной $\simeq 1000$ Å, необходимо отказаться от возможности, связанной с образованием полярного соединения (кремний—примесь) с нецентросимметричной решеткой. Действительно, для образования такого соединения необходимо, чтобы атомы примеси встраивались в решетку Si в виде строго упорядоченной подрешетки, в то время как на самом деле они распределены случайным образом. Ясно также, что величина дипольной нелинейности в этом случае должна быть максимальной вблизи поверхности, так как именно здесь находится максимум концентрации примеси. Между тем сопоставление результатов экспериментов по ГВГ $\omega \rightarrow 2\omega$ и $2\omega \rightarrow 4\omega$ противоречит этой гипотезе.

На наш взгляд, появление нелинейной восприимчивости обусловлено неоднородными деформациями решетки в приповерхностном слое. Этому выводу не противоречат также ориентационные зависимости ГВГ при отражении от исследуемых образцов. Ориентационные зависимости для процесса ГВГ $\omega \rightarrow 2\omega$ при отражении от образца Si : As^+ ($D = 1.8 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$) в случае плоскости среза (111) и (001) показаны на рис. 2. В пределах статистической ошибки они соответствуют формулам ориентационной зависимости [5] поверхностного вклада в ГВГ, симметрия которого, как было показано выше, в точности соответствует симметрии тензора $\chi_{ijk}^{(2)NH}$, обусловленного неоднородными деформациями.

Рассмотрим теперь причины деформации решетки в ионно-имплантированном Si, подвергнутом лазерному отжигу. Известно, что при восстановлении кристаллической структуры в процессе лазерного отжига атомы внедренной примеси в подавляющем большинстве замещают в решетке атомы кремния [11]; различные атомных радиусов кремния и внедренной примеси должно привести к деформации решетки, что подтверждается целым рядом как теоретических, так и экспериментальных исследований. Так, в работе [12] авторы наблюдали при помощи рентгеновских методов и каналирования частиц одноосное сжатие решетки вдоль нормали к поверхности после имплантации ионов V^+ с энергией 35 кэВ при дозе 10^{19} см $^{-2}$ и последующего лазерного отжига. Сжатие решетки на 1.3 % объясняется меньшим атомным радиусом V^+ по сравнению с Si. При имплантации тяжелых ионов, например Sn, наблюдается расширение решетки [11]. Авторы [13] получили для деформации решетки ξ , обусловленной неоднородной примесью, простую формулу

$$\xi = -\beta C, \quad (15)$$

где C — относительная концентрация примеси; β — коэффициент, зависящий от типа примеси. Для фосфора в кремнии, по данным [13], $\beta = 0.11$. Для выяснения характера зависимости величины возникающей деформации от глубины необходимо учесть перераспределение примеси в ходе лазерного отжига [11].

Если непосредственно после имплантации профиль концентрации примеси близок к гауссовому, то после лазерного отжига концентрация примеси монотонно убывает в глубь кристалла. Характерно, что вблизи поверхности на глубине 100 Å градиент концентрации примеси близок к нулю, а максимум его значения достигается на глубинах порядка 1000 Å. Пользуясь этими данными, легко понять, почему эффект возрастания ГВГ слабо проявляется в процессе $2\omega \rightarrow 4\omega$ в отличие от процесса $\omega \rightarrow 2\omega$. Действительно, как было показано выше, квадратичная восприимчивость, обусловленная неоднородной де-

формацией, пропорциональна градиенту деформации, который пропорционален градиенту концентрации примеси.

Говоря о механизмах возникновения деформации решетки при лазерном отжиге полупроводников, необходимо упомянуть еще один возможный источник деформации.

Известно, что высокие скорости рекристаллизации при лазерном отжиге приводят к генерации большого количества дефектов кристаллической структуры [14], возможно также образование аморфных и поликристаллических слоев. Это должно приводить к появлению сильных механических напряжений в приповерхностном слое. В частности, мы наблюдали некоторый эффект возрастания интенсивности ВГ в образцах Si (111), имплантированных ионами Si⁺ и отожженных импульсами рубинового лазера (рис. 1). В этом случае механизм, связанный с инородностью примеси, исключается. Кроме того, небольшой эффект возрастания сигнала ВГ (в 2.5 раза) наблюдается после воздействия импульсов рубинового лазера на неимплантированную поверхность кремния (поверхность (111)), при этом несколько изменялась и ориентационная зависимость ВГ. Имеются данные и других авторов, полученные из рамановских спектров, подтверждающие возможность возникновения механических напряжений при воздействии лазерного излучения на поверхность кристаллического Si [15]. Все это говорит о необходимости учета обсуждаемых выше механизмов деформации решетки, связанной с быстрой лазерной рекристаллизацией.

Отметим, что при обычном термическом отжиге в течение 30 мин при температуре 600...700 °C образца Si, имплантированного ионами As⁺ ($E=40$ кэВ, $D=1.8 \cdot 10^{16}$ см⁻²), эффект возрастания сигнала ВГ был относительно мал (рис. 1). В данном случае исключены эффекты, связанные с быстрой рекристаллизацией, как при лазерном отжиге, и в то же время происходит диффузия внедренной примеси в объем кристалла на глубину порядка 1 мкм, в результате чего ее концентрация и градиент концентрации в приповерхностном слое резко падают.

2.2. Экспериментальное исследование ГВГ в кремнии при нанесении на поверхность тонких пленок

Эффект сильного возрастания эффективности ГВГ наблюдался нами также в образцах кремния, на поверхность которого были нанесены тонкие прозрачные пленки. Известно [16, 17], что в подобных слоистых структурах существует сильное механическое напряжение, обусловленное различием коэффициентов теплового расширения различных слоев. Нами были исследованы два типа таких систем: в первом случае на кремнии создавалась пленка окисла, во втором — пленка силицидов никеля.

а) Система Si/SiO₂. Пленка окисла SiO₂ создавалась на поверхности Si путем окисления поверхностного слоя образцов кремния срезов (111) и (001) при температуре 1100 °C в печи с кварцевыми стенками. Остывание образца от 1100 °C до комнатной температуры приводит к возникновению значительных напряжений в приповерхностном слое. На небольшом участке поверхности окисел стравливался для проведения дополнительных исследований.

Измерения микропрогибов пластин кремния в аналогичных условиях, выполненные авторами [18], дают для величины механических напряжений оценку 10 кбар.

На рис. 3а, б приведены зависимости $I_{ВГ}(\psi)$ для исходных неокисленных образцов Si (111) и тех же образцов со слоем окисла в геометрии $p-p$. Характерными особенностями этих зависимостей является возрастание сигнала ВГ более чем в 20 раз, а также изменение характера ориентационной зависимости. Изменение ориентационных зависимостей может быть объяснено различным отношением изотропной и анизотропной компонент для квадрупольного и дипольного вкладов в ВГ. Отношение величин квадрупольного и деформационного вкладов может быть оценено по формуле (14) для величины деформации $\text{div } \mathbf{u} = \xi = 0.01$ (что приблизительно соответствует 10 кбар) и $\alpha(2\omega) = 2 \cdot 10^4$ см⁻¹ ($I^N/I^Q \approx 60$).

Как видно из полученной оценки, экспериментальные данные с учетом некоторого (≈ 30 %) поглощения энергии в пленке окисла вполне согласуются с теоретическими.

Для проверки влияния тонкой прозрачной пленки окисла на линейные оптические свойства образца, которые могут повлиять на ГВГ, были проделаны аналогичные эксперименты с образцом GaAs (001) с пленкой окисла такой же толщины. Ясно, что эффекты, обусловленные неоднородной деформацией, здесь не должны проявиться, так как кристалл GaAs изначально нецентросимметричен и обладает сильной объемной дипольной нелинейностью. Нам не

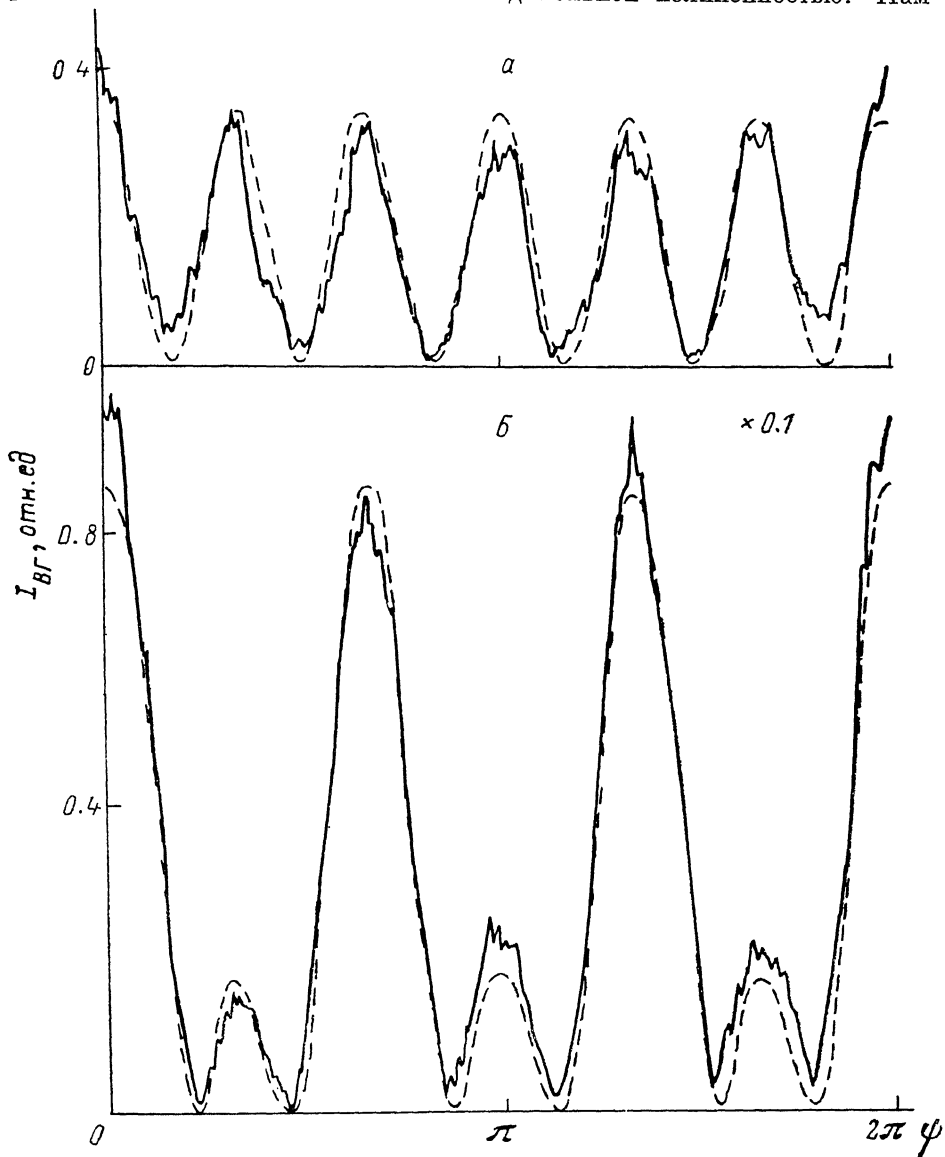


Рис. 3. Зависимость интенсивности ВГ от угла поворота кристалла для чистого Si (111) (а) и Si (111)/SiO₂ (б).

Штриховые кривые — теоретические зависимости.

удалось обнаружить сколько-нибудь заметного изменения ориентационных зависимостей во всех возможных конфигурациях, а интенсивность отраженной ВГ уменьшилась примерно в 1.5 раза. Этот факт свидетельствует о том, что эффект, наблюдаемый в Si, не может быть обусловлен свойствами пленки. Отметим также, что в силу того, что сама пленка является аморфной, ее квадратичная восприимчивость мала.

б) Система Si/Si_xNi_y. Пленки Si_xNi_y были получены следующим образом. Сначала на поверхность Si (001) наносился слой металлического никеля, затем поверхность отжигалась при помощи мощных ламп. В результате сплавления

Si с Ni образовывался поликристаллический слой Si_xNi_y . Толщина пленки около 500 Å. Остывание пленки до комнатной температуры приводит к появлению сильных сдвигивающих напряжений порядка 10—20 кбар.

В данных образцах $\text{Si}/\text{Si}_x\text{Ni}_y$ наблюдалось сильное — примерно в 200 раз большее — возрастание эффективности ГВГ по сравнению с исходными образцами Si (001). Ориентационные зависимости в этом случае для геометрии $p-p$ в пределах статистической ошибки не обнаруживает анизотропной модуляции, что соответствует симметрии деформационного вклада в ГВГ.

Оценка по формуле (14) при величине деформации 20 кбар дает возрастание интенсивности ВГ за счет вклада неоднородных деформаций в 360 раз, что хорошо согласуется с экспериментальными данными с учетом поглощения ($\approx 50\%$) в пленке Si_xNi_y .

Заключение

Проведенные нами эксперименты по ГВГ при отражении от поверхности centrosимметричных кристаллов, обработанных определенным образом, свидетельствуют о том, что может существовать дополнительный вклад, обусловленный неоднородными деформациями в приповерхностной области, который превосходит по своей величине поверхностный дипольный и квадрупольный вклады в отраженную вторую оптическую гармонику. Этот вклад следует учитывать при исследовании с помощью метода ГВГ поверхности centrosимметричных кристаллов. В ряде случаев, например при ионной имплантации с последующим отжигом, метод ГВГ может быть использован для определения характера распределения примеси и точечных дефектов по глубине образца.

Авторы признательны А. Ю. Абдуллаеву, И. Б. Хайбуллину, М. Ф. Галаютдинову, П. К. Кашкарову за предоставление образцов и помощь в эксперименте, С. А. Ахманову, В. Н. Задкову, Т. Шредеру, Л. Б. Мейснеру за плодотворное обсуждение результатов.

Литература

- [1] Ахманов С. А., Емельянов В. И., Коротеев Н. И., Семиногов В. П. // УФН. 1985. Т. 147. № 3. С. 675—748.
- [2] Говорков С. В., Коротеев Н. И., Шумай И. Л. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. № 4. С. 683—689.
- [3] Heinz T. F., Loy M. M. T., Thomson W. A. // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 54. N 1. P. 63—66.
- [4] Tom H. W. K., Heinz T. F., Shen Y. R. // Phys. Rev. Lett. 1983. Vol. 51. N 24. P. 1983—1986.
- [5] Акципетров О. А., Баранова И. М., Ильинский Ю. А. // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. № 1 (7). С. 287—297.
- [6] Вайнштейн В. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. 359 с.
- [7] Желудев И. С. // Симметрия и ее приложения. М.: Атомиздат, 1976. Гл. 1.
- [8] Юха С., Бломберг Н. // Нелинейные свойства твердых тел. М.: Мир, 1972. С. 17—35.
- [9] Филлипс Дж., Ван Вехтен Дж. // Нелинейные свойства твердых тел. М.: Мир, 1972. С. 44—57.
- [10] Bell M. F. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 6. N 2. P. 516—521.
- [11] White C. W. // Semiconductors and semimetals. New York—Tokyo, 1984. Vol. 23. P. 43—94.
- [12] Larson B. C., White C. W., Appleton B. R. // Appl. Phys. Lett. 1978. Vol. 32. N 12. P. 801—803.
- [13] Szaja W. J. // Appl. Phys. 1966. Vol. 37. N 9. P. 3441—3446.
- [14] Wood R. F., Young F. W. // Semiconductors and semimetals. New York—Tokyo, 1984. Vol. 23. P. 252—312.
- [15] Tan H. S., Kuok M. H., Ng S. G. et al. // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 55. N 4. P. 1116—1118.
- [16] Tschäpeli H., Satou S. Jap. // J. Appl. Phys. Pt II. 1984. Vol. 23. N 9. P. 743—748.
- [17] Палатник Л. С., Папиров И. И. Эпитаксиальные пленки. М.: Наука, 1971. Гл. 1—2.