

УДК 534-16;534.014;535.375.54;

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ ПРИ ОТЖИГЕ СЛОЕВ SiO_2 , ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ Si

© 2011 г. Н. Н. Овсянок¹, Venu Mankad², Sanjeev K. Gupta², Prafulla K. Jha², Г. А. Качурин³

E-mail: ovsyuk@iggm.nsc.ru

Исследовано влияние отжига на ионно-лучевой синтез нанокристаллов кремния в слоях SiO_2 с помощью низкочастотного комбинационного рассеяния (КР). Низкочастотное КР использовали потому, что возникновение в матрице стекла кристаллических зародышей приводит к дополнительному вкладу в плотность низкочастотных акустических колебательных состояний, обусловленному поверхностными модами колебаний этих зародышей. Электронная микроскопия, вопреки ожиданиям, выявила снижение, а не увеличение размеров зародышей при отжиге. Низкочастотное КР показало, что в образце присутствует не плавное распределение, а два выделенных размера наночастиц 3 и 6 нм.

ВВЕДЕНИЕ

Нанокристаллы кремния привлекли в последние годы большое внимание из-за превосходных электрических и механических свойств, позволяющих использовать их во многих областях, включая биодатчики [1–7]. Кроме того, стекла, легированные нанокристаллами кремния, можно использовать в оптоэлектронных устройствах. Край поглощения таких стекол можно контролировать менять, варьируя состав и размеры частиц. На оптические свойства этих стекол можно влиять через квантовый конфайнмент носителей и другие размерные эффекты [8, 9]. Одновременный контроль размера и состава наночастиц должен еще больше расширить область применения стекол, легированных нанокристаллами. Поскольку стеклянная матрица прозрачна в видимом диапазоне, оптические свойства этих композитных материалов определяются рассредоточенными в них нанокристаллами. Колебательные свойства полупроводниковых наночастиц также вызывают большой интерес, поскольку фононная эмиссия – один из самых важных механизмов электронной дефазировки. Пространственный конфайнмент носителей изменяет не только электронную структуру, но также и электрон-фононное взаимодействие. Модификация фононных спектров открывает новую область наноразмерной науки, известной как фононная инженерия. Эта новая область науки имеет дело со свойствами фононов и с контролем фононной дисперсии вnanoструктурах и называется нанофононикой. Создание электронных устройств с размерами, меньшими средней длины свободного пробега акустических фононов, от-

крывает новые возможности для распространения и взаимодействия фононов.

В последние годы стали разрабатываться методы, которые могли бы направленным образом модифицировать свойства наноструктур. К таким методам можно отнести отжиг имплантированных кремнием стекол SiO_2 . Если подобрать температуру отжига, при которой будет происходить зародышеобразование, но недостаточную для роста размеров наночастиц за счет диффузионного стока и оставльдовского созревания, то можно будет получить нанокристаллы маленьких размеров. В данной работе мы исследовали влияние такого отжига на ионно-лучевой синтез нанокристаллов кремния в слоях SiO_2 с помощью низкочастотного КР. Низкочастотное КР, обусловленное взаимодействием видимого света с акустическими колебательными модами нанокристаллов, – эффективный метод их исследования. Это связано с тем, что в наночастицах в отличие от объемных кристаллов из-за нарушения правил отбора по волновому вектору в спектрах КР наблюдается полная плотность акустических колебательных состояний. Именно эта их особенность позволяет исследовать начальную стадию кристаллизации, так как возникновение в матрице стекла кристаллических зародышей приводит к дополнительному вкладу в плотность акустических колебательных состояний, связанному с поверхностными модами колебаний микрокристаллов. Теория поверхностных колебаний однородного сферического упругого тела при отсутствии напряжения на границах впервые была разработана Лэмбом [10]. Значения частот таких поверхностных колебательных мод в соответствии с теорией Лэмба равны $\omega_{s0} = 0.7 \nu_i/d$, (где d – размер кристаллического зародыша) и $\omega_{s2} = 0.85 \nu_i/d$. Детальное описание этих мод будет приведено ниже. Ранее было показано [11], что стеклянная матрица также влияет на собственные частоты поверхностных колебаний нанокристаллов и что дробный ко-

¹ Учреждение Российской академии наук Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск.

² Department of Physics, Bhavnagar University, India.

³ Учреждение Российской академии наук Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск.

эффициент в приведенных выше формулах зависит от поляризации света и от жесткости стеклянной матрицы, окружающей микрокристалл. Спектры низкочастотного КР дают информацию о размерах, форме и концентрации зародышей, образовавшихся в стеклянной матрице.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА

Образцы представляют собой пластины стекла SiO_2 толщиной 0.6 мкм, в которые имплантировались ионы Si с энергией 150 кэВ и дозой 10^{17} см^{-2} , а затем проводили однократный отжиг в течение 30 мин при 1100°C .

Более детальная характеристика приготовления образцов дана в [12]. Образование нанокристаллов кремния фиксировалось с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии и низкочастотного КР.

ТЕОРИЯ

Акустические фононы, ограниченные в наночастицах, дают низкочастотные моды в колебательных спектрах этих частиц. Эти фононные моды могут быть получены из решения уравнения движения однородной, свободной от напряжения упругой сферы, впервые предложенного Лэмбом [10] и позднее развитого другими авторами [13, 14]. Чтобы понять главные особенности экспериментальных спектров КР, низкочастотные колебания нанокристаллов кремния в слоях SiO_2 были рассчитаны при использовании трех подходов: (a) оригинального подхода Лэмба [10], (b) рассмотрения изотропной сферы, окруженной матрицей [11, 14–16], и (c) рассмотрения модели “ядро–оболочка”, применимой как к свободным, так и к погруженным в матрицу наночастицам [17–19]. Детали оригинального подхода Лэмба могут быть найдены в [10, 20], однако, чтобы провести сравнение с другими двумя подходами, мы кратко опишем эту модель. Область смещения упругой среды $\vec{u}(\vec{r}, t)$ с плотностью $\rho(\vec{r})$ подчиняется уравнению Навье, которое можно записать как

$$c_{ijkl} \ddot{u}_{k,l} + c_{ijk} \ddot{u}_{k,l,j} = \rho \ddot{u}_i, \quad (1)$$

где $c_{ijkl}(\vec{r})$ – тензор упругих констант четвертого ранга. Полное уравнение для однородной изотропной среды имеет вид [18]

$$(\lambda + 2\mu) \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \times \vec{u}) - \mu \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}) = \rho \ddot{u}, \quad (2)$$

где λ и μ – константы Ламэ, ρ – плотность наночастицы, связанные между собой следующими выражениями $V_l = \sqrt{\frac{2\mu + \lambda}{\rho}}$ и $V_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}$; V_l и V_t – продольная и поперечная скорости звука. Для частиц, свободных от напряжения, уравнение (2) решается введением скалярного и векторного потенциалов и дает два типа колебательных мод:

сфериодальную и торсионную. Эти моды описываются квантовым числом орбитального углового момента l и гармоникой n . Уравнение для собственных значений сфероидальных мод выражается в виде [10, 20]

$$\operatorname{tg}\left(\frac{\omega}{V_l}a\right)/\left(\frac{\omega}{V_l}a\right) = \frac{1}{1 - \frac{1}{4}\left(\frac{\omega}{V_l}a\right)^2}, \text{ при } l = 0, \quad (3a)$$

$$\begin{aligned} & 2 \left[\eta^2 + (l-1)(l+2) \left\{ \frac{\eta j_{l+1}(\eta)}{j_l(\eta)} - (l+1) \right\} \right] \times \\ & \times \frac{\xi j_{l+1}(\xi)}{j_l(\xi)} - \frac{\eta^4}{2} + (l-1)(2l+1)\eta^2 + \\ & + \left\{ \eta^2 - 2l(l-1)(l+2) \right\} \frac{\eta j_{l+1}(\eta)}{j_l(\eta)} = 0, \end{aligned} \quad (3b)$$

при $l \geq 1$.

Здесь η – безразмерные собственные значения можно выразить как

$$\eta_l^s = \frac{\omega_l^s R}{V_l}, \quad (4)$$

где $j_l(\eta)$, или $j_l(\xi)$ – сферические функции Бесселя первого рода и $\eta = \xi(V_t/V_l)$. Торсионные моды, поперечные по природе, не зависят от свойств материала, они определены для $l \geq 1$ и ортогональны к сфероидальным модам [10, 20]. Сфероидальные моды характеризуются моментами $l \geq 0$, где $l = 0$ – симметричная дыхательная мода, $l = 1$ – дипольная мода и $l = 2$ – квадрупольная мода. Мода с $l = 0$ является радиальной и дает поляризованные спектры, в то время как квадрупольная мода с $l = 2$ дает частично деполяризованные спектры. Сфероидальные моды для четных l (т.е. ω_{s0} и ω_{s2}) активны в КР [13]. Самые низкие собственные частоты для $n = 0$ и для сфероидальных и торсионных мод соответствуют поверхностным модам, в то время как моды с $n \geq 1$ являются внутренними модами.

Обычная модель Лэмба в состоянии предсказать только частоту, т. е. фактическое положение пика, но не позволяет получить полуширину пика, наблюдаемого в спектрах КР, поэтому Portalés и др. [19] предложили подход, известный как модель “ядро–оболочка”, рассматривающий наночастицы как ядро, окруженное макроскопически большой сферической матрицей, который дает не только значения частот мод, но также интенсивность и форму низкочастотного спектра КР. Для сравнения с экспериментальными спектрами КР необходимо использовать модель “ядро–оболочка”. В экспериментах по КР важны собственные значения частот колебательных мод, для которых интенсивность КР связана со среднеквадратичным смещением $\langle u^2 \rangle_p$ внутри частицы [14, 18]. Кроме среднеквадратичного смещения, определяющего амплитуду и спектральную форму линии, нужно знать еще и матричный эле-

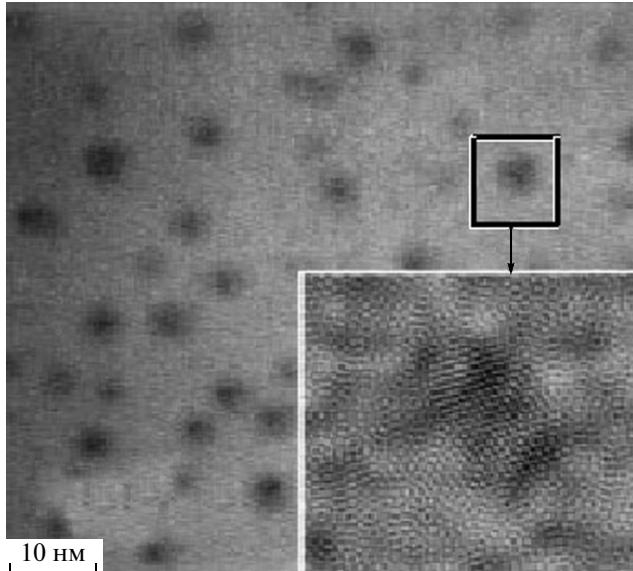


Рис. 1. Электронная микроскопия высокого разрешения на поперечных срезах пластины стекла SiO_2 толщиной 0.6 мкм, в которые имплантировали ионы Si после отжига при 1100°C. Вставка иллюстрирует, что после фурье-фильтрации на выделенном участке выявляется кристалличность включений.

мент электрон-фононного взаимодействия, который определяет полную интенсивность. Среднеквадратичное смещение внутри наночастицы может быть записано как [18]:

$$\langle u^2 \rangle_p = \frac{1}{V_p} \int_{R < R_p} |\vec{u}(\vec{R})|^2 d^3 \vec{R}, \quad (5)$$

где V_p — объем частицы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показан типичный снимок, полученный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения кремниевых нанокристаллов, погруженных в матрицу SiO_2 . После имплантации кремния сразу образуются свободно упакованные кластеры (~ 6 нм) с различным образом координированными атомами избыточного кремния, которые не имеют резких границ. После отжига, который ведет к доминированию четырех координатных атомов в связях $\text{Si}-\text{Si}_4$, эти свободно упакованные кластеры преобразуются в компактные Si -преципитаты (~ 3 нм), что подтверждается электронной микроскопией высокого разрешения [21]. После имплантации появляются дефекты, которые при отжиге будут служить стоками для атомов Si, т.е. зародышами для вновь образуемых кристаллов, поэтому атомы Si при сегрегации из SiO_2 после отжига идут не на диффузионный рост кластеров, а на образование новых зародышей. Так как минимальный размер

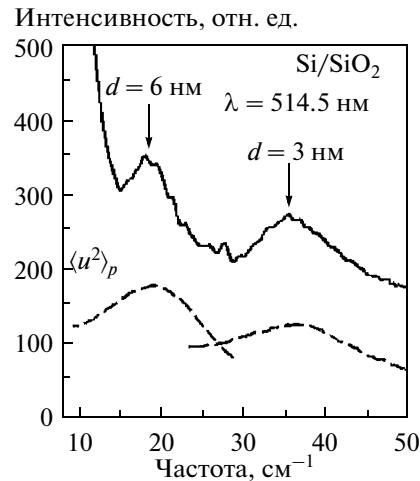


Рис. 2. Низкочастотный спектр КР нанокристаллов Si в слоях SiO_2 , сформированных после имплантации и отжига в течение 30 мин при 1100°C. Пунктиром показаны расчетные среднеквадратичные смещения $\langle u^2 \rangle_p$ для наночастиц Si двух размеров с использованием модели “ядро–оболочка”.

кристаллических зародышей для Si составляет 3 нм [22], количество нанокристаллов с такими размерами преобладает. Таким образом, в образце будут присутствовать кластеры (~ 6 нм) и нанокристаллы (~ 3 нм), о чем свидетельствует наличие двух пиков в низкочастотном спектре КР, которые обусловлены взаимодействием видимого света с акустическими колебательными модами этих наночастиц. Эти пики были зарегистрированы с помощью поляризованного рассеяния, когда векторы поля возбуждающей и рассеянной волн параллельны плоскости рассеяния, т.е. они обусловлены сфероидальными поверхностными модами ω_{s0} с угловым моментом $l=0$. Для сравнения с экспериментальными спектрами мы вычислили среднеквадратичное смещение $\langle u^2 \rangle_p$ для Si наночастиц двух различных размеров, используя модель “ядро–оболочка” (пунктир на рис. 2). Мы использовали следующие значения параметров: $\rho_{\text{Si}} = 2.33 \text{ г}/\text{см}^3$, $v_l = 5.95 \cdot 10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, $v_t = 3.76 \cdot 10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, $\rho_{\text{SiO}_2} = 2.2 \text{ г}/\text{см}^3$, $v_l = 8.43 \cdot 10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, $v_t = 5.84 \cdot 10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Было найдено, что сфероидальные поверхностные моды ω_{s0} смягчаются от $0.7 v_l/d$ до $0.4 v_l/d$ при погружении нанокристаллов в матрицу и становятся равными 38 см^{-1} для нанокристаллов с $d = 3$ нм и 18 см^{-1} для кластеров с $d = 6$ нм. Расчетный спектр КР, изображенный пунктиром на рис. 2, оказался в хорошем согласии с экспериментом. Сравнимые полуширины линий КР при 18 и при 38 см^{-1} говорят о том, что звук нечувствителен к размытию фазовой границы кластеров на атомном масштабе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ehbrecht M., Ferkel H., Huisken F. et al. // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. P. 5302.
2. Ehbrecht M., Kohn B., Huisken F. et al. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 6958.
3. Xia H., He Y.L., Wang L.C. et al. // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. P. 6705.
4. Cheng W., Ren Shang-Fen // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. 205305.
5. Seto T., Orii T. et al. // Thin Solid Films. 2003. V. 437. P. 230.
6. Xia Y., Yang P. et al. // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 353.
7. Cui Y., Wei Q., Park H., Lieber C. M. // Science. 2001. V. 293. P. 1289.
8. Екимов А.И., Онущенко А.А. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 34. Р. 363.
9. Екимов А.И., Онущенко А.А. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 40. Р. 337.
10. Lamb H. // Proc. London Math. Soc. 1882. V. 13. P. 189.
11. Ovsyuk N.N., Novikov V.N. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 3113.
12. Качурин Г.А., Володин В.А. и др. // ФТП. 2005. Т. 39. С. 582.
13. Duval E. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 5795.
14. Talati M., Jha P.K. // Phys. Rev. E. 2006. V. 73. 011901; 2008. V. 77. 029904.
15. Verma P., Cordts W. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 5778.
16. Saviot L., Murray D.B. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. 055506; Phys. Rev. B. 2004. V. 69. 094305.
17. Дубровский В.А., Морочник В.С. // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1981. Т. 7. С. 29.
18. Saviot L., Murray D.B. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. 205433.
19. Portalés H., Saviot L. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. 165422.
20. Saviot L., Murray D.B., Marco de Lucas M.C. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. 113402.
21. Качурин Г.А., Яновская С.Г. и др. // ФТП. 2002. Т. 36. С. 685.
22. Veprek S., Iqbal Z., Sarott F.-A. // Phil. Mag. B. 1982. V. 45. P. 137.