

УДК 621.315.592

PACS: 78.30.Am.

Комбинационное рассеяния света монокристаллами кремния, легированных атомами хрома

Ш. Б. Утамуродова, А. В. Станчик, К. М. Файзуллаев, Б. А. Бакиров

Представлены экспериментальные результаты исследования монокристаллического Si (111), легированного хромом. Исследования проводились с использованием метода спектроскопии комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия). Обнаружено, что легирование переходных элементов к чистому кремнию приводит к уменьшению интенсивности рамановских пиков в несколько раз, а также к образованию дополнительных пиков на спектрах.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, кремний, хром, диффузия.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-2-33-38

Введение

В настоящее время исследование наноструктур на основе кремния является весьма актуальным направлением как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах. Кремний по своим физико-химическим свойствам является ближайшим аналогом углерода, и более 50 лет он представляет интерес в качестве материала для микро- и оптоэлектроники [1, 2].

В последние два десятилетия для изучения структуры и динамики твердых тел широко

использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) (Raman Spectroscopy). Рамановская спектроскопия является одним из наиболее мощных аналитических методов, при проведении анализа химического и фазового состояния различных объектов и их структуры и при исследовании и разработке новых полупроводниковых материалов, композитов, сверхпроводников.

Рамановское рассеяние стало стандартным инструментом для изучения кремния и наноструктурированного кремния на многие годы [3, 4]. Исследования наноматериалов с помощью рамановского рассеяния дают нам информацию о дисперсии энергии, структуре, связи и беспорядке.

Методика эксперимента

Для экспериментов использовался кремний *n*-типа проводимости (*n*-Si), выращенный методом Чохральского с удельным сопротивлением $0,3 \div 100$ (Ом см). Исходный кремний был легирован фосфором. Легирование кремния хромом производилось диффузионным методом из газовой фазы в откаченных кварцевых ампулах при температурах $T = 900 \div 1250$ °С в течение $2 \div 100$ часов [5, 6]. После диффузионного отжига осуществлялась сошлифовка приповерхностного слоя толщиной ~ 100 мкм, обогащенного введенной примесью полученных образцов *n*-Si<Cr>.

Утамуродова Шарифа Бекмуродовна¹, д.ф.-м.н., профессор.

E-mail: sh-utamuradova@yandex.ru

Станчик Алёна Викторовна², н.с., к.ф.-м.н.

E-mail: alena.stanchik@bk.ru

Файзуллаев Кахрамон Махмуджанович¹, н.с.

Бакиров Булат Айратович³, стажер-исследователь.

¹ Научно-исследовательский институт физики полупроводников и микроэлектроники при Национальном университете Узбекистана.

Узбекистан, 100057, г. Ташкент, ул. Янги Алмазар, 20.

² ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению».

Республика Беларусь, 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 19.

³ Объединенный институт ядерных исследований.

Россия, 141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

Статья поступила в редакцию 16 марта 2022 г.

© Утамуродова Ш. Б., Станчик А. В., Файзуллаев К. М., Бакиров Б. А., 2022

Измерения удельного сопротивления (ρ) образцов n -Si и n -Si<Cr> проводились с помощью 4-х зондового метода, а определение типа их проводимости – методом термозонда [7]. Микрофотографии исследуемых образцов получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Исследование кристаллической структуры исходных образцов n -Si и образцов, легированных хромом, осуществлялось с помощью комбинационного рассеяния света (КРС) при комнатной температуре на CARS Raman Spectrometer.

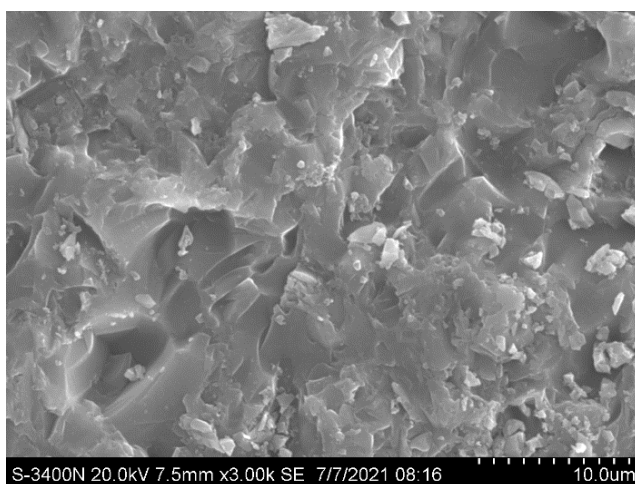
Комбинационное рассеяние света широко используется для изучения структуры и динамики твердых тел, так как оно считается одним из наиболее мощных аналитических методов при проведении анализа химического и фазового состояния различных объектов и их структуры [8]. КРС является неразрушающим оптическим методом, который идеально подходит для бесконтактного анализа с высоким пространственным разрешением. Поэтому КРС относится к важным методам определения характеристик тонкопленочных слоев кремния [9]. Принцип данного метода основан на эффекте неупругого рассеяния света на молекулах исследуемого материала, который известен как Рамановский эффект. Согласно которому, падающие фотоны на исследуемый

образец взаимодействуют с молекулой, а затем рассеиваются во всех направлениях. После этого фотоны теряют или набирают энергию, которая затем регистрируется и анализируется. Полученные спектры КРС позволяют по форме и положению пиков оценить размер нанокристаллов, соотношение аморфной и кристаллической фаз, деформацию и напряжения в кристаллах, а также проанализировать состав кристаллов [10–12].

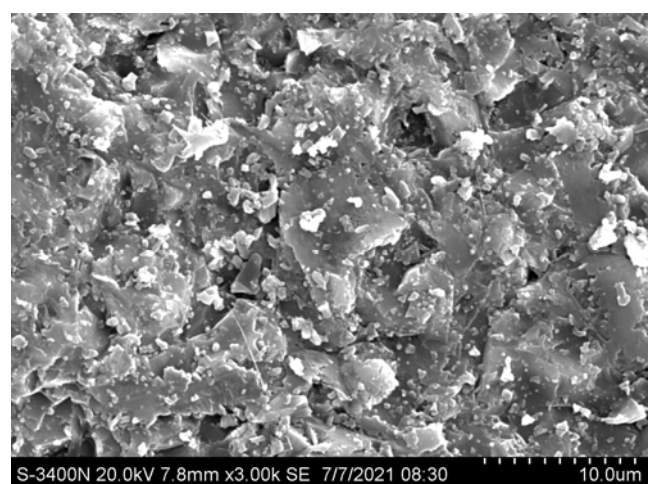
Результаты и их обсуждение

Результаты измерений удельного сопротивления и определения типа проводимости исходных образцов n -Si и после их легирования Cr, свидетельствуют о донорном характере уровней, вводимых хромом в запрещенную зону кремния. Так, при диффузионном введении Cr в p -Si наблюдается увеличение удельного сопротивления, а в n -Si заметного изменения удельного сопротивления не наблюдается.

На рисунке 1 представлены типичные микрофотографии поверхности монокристаллов n -Si до и после легирования Cr. В обоих случаях морфология поверхности монокристаллов схожа. Однако видно, что легирование хромом приводит к увеличению количества/плотности наночастиц на их поверхности.



a



б

Рис. 1. – Микрофотографии поверхности монокристаллического кремния: *a* – контрольный образец (n -Si); *б* – кремний, легированный хромом (n -Si<Cr>)

На рисунке 2 представлены экспериментальные спектры комбинационного рассеяния света монокристаллического Si и Si легированного Cr, снятые при одинаковых условиях

на CARS Raman Spectrometer. На КРС-спектре, представленном на рисунке 2*a*, присутствует характерный для кремния интенсивный пик при 522 см^{-1} с полной шириной на полувысоте

(FWHM) 14 см^{-1} [13, 14]. Как известно кремний имеет кубическую структуру типа алмаза (пространственная группа Oh^7). Такая структура кремния допускает наличие одного комбинационно-активного фонона первого порядка симметрии Γ_{25} , расположенного в центре зоны Бриллюэна, соответствующего волновому

числу $\sim 520 \text{ см}^{-1}$ (LTO) [13, 14]. Кроме того, в результате дальнедействующей трансляционной симметрии кристаллического Si на спектрах комбинационного рассеяния света могут появляться дополнительные пики в диапазоне $100\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, которые намного менее интенсивнее пика первого порядка LTO [15].

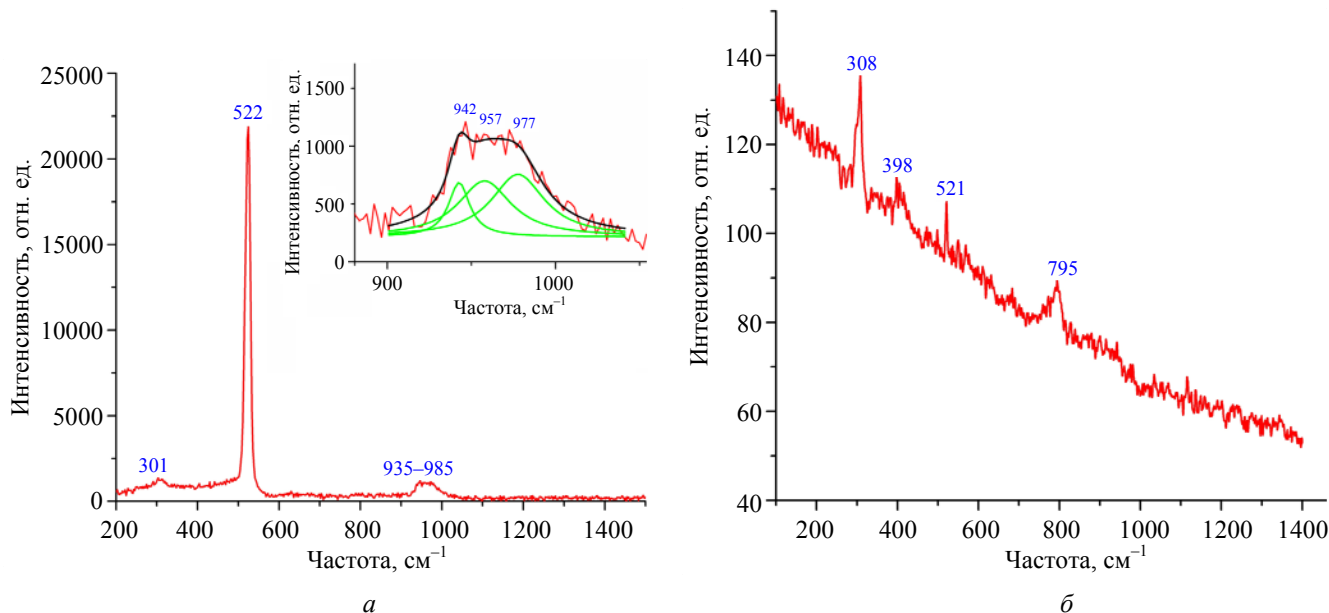


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света монокристаллического кремния: а – контрольный образец ($n\text{-Si}$); б – кремний, легированный хромом ($n\text{-Si}\langle\text{Cr}\rangle$)

На полученном спектре образца $n\text{-Si}$ (рис. 2а) также присутствует колебание при 301 см^{-1} [16–18]. Данное колебание во многих работах относят к LA (продольная акустическая) моде [19, 20], но теоретического подтверждения этому авторы не приводят. В [13] сделано предположение, что данный пик обусловлен обертоном ТА ($2\text{TA}(X)$) в критической точке X в результате возникновения суперпозиции поперечных и продольных акустических мод. Интенсивность пика при 522 см^{-1} в 17 раз больше, чем второго порядка при 301 см^{-1} , что согласуется с теоретическими данными [15].

Кроме того, на полученном спектре (рис. 2а) присутствует широкий пик при $935\text{--}985 \text{ см}^{-1}$. Аналогичный пик в диапазоне $900\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ был обнаружен в [15, 16, 21, 22] для нанокристаллического кремния. Данное колебание обусловлено рассеянием нескольких поперечных оптических фононов (2ТО) и их обертоном состоянием [13, 14, 15]. В резуль-

тате разложения пика при $935\text{--}985 \text{ см}^{-1}$ с помощью функции Лоренца были обнаружены три колебания при $942, 957$ и 977 см^{-1} . Как отмечено в [21] рассеяние во втором порядке отражает фоннную плотность состояний. Плечо на $930\text{--}940 \text{ см}^{-1}$, которое определяется как двухфононный обертоном в точке X края зоны, в нашем случае появляется при 942 см^{-1} . Пик при $945\text{--}955 \text{ см}^{-1}$, который определяется как двухфононный обертоном в точке W на границе зоны, появляется при 957 см^{-1} . Пик при 980 см^{-1} , соответствующий 2ТО-фононному обертоному рассеянию от критической точки L, появляется при 977 см^{-1} [22, 23].

Как видно из рис. 2б дальнейшее легирование монокристаллов $n\text{-Si}$ хромом приводит к значительному изменению их КРС-спектров. На полученном спектре присутствуют пики при $308, 398, 521$ и 795 см^{-1} . Колебание при 521 см^{-1} можно приписать кремнию. При сравнении КРС-спектров образцов $n\text{-Si}$ и $n\text{-Si}\langle\text{Cr}\rangle$ видно, что легирование хро-

мом приводит к значительному уменьшению интенсивности основного колебания при 522 см^{-1} [13, 14]. Стоит отметить, что исследования эффекта концентрации носителей в кремнии с помощью комбинационного рассеяния света было проведено в [24]. Авторы работы отметили, что в Si *n*-типа не должно быть электронного вклада в рамановскую частоту или упругую постоянную сдвига C_{44} . Поскольку оптический фонон $\vec{q} \cong 0$ не должен изменять относительное положение «впадин» зоны проводимости вдоль направления (100) в *k*-пространстве внутри зоны Бриллюэна и, следовательно, не вызывает перераспределения электронов между «долинами». Тем не менее в [24] при исследовании зависимости рамановской частоты первого порядка Si *n*-типа от концентрации носителей заряда было обнаружено, что она систематически уменьшается с увеличением концентрации из-за вклада свободных электронов. Авторы это объяснили тем, что «возмущение расщепляет X-точечное вырождение зоны проводимости, вызывая уменьшение квадратичных по деформации минимумов зоны проводимости или амплитуды фононного колебания. Это приводит к снижению средней энергии свободных носителей заряда с последующим уменьшением их вклада в свободную энергию, что, в свою очередь, вызывает «смягчение» решетки» [24–26]. Кроме того, в работах [27, 28] наблюдали небольшое уменьшение постоянной C_{44} при легировании элементами, которое связывают с электронным эффектом.

Наиболее интенсивный пик при 308 см^{-1} на КРС-спектре монокристалла *n*-Si<Cr> из-за большого сдвига (7 см^{-1}) в область высоких энергий сложно приписать к колебанию, связанном с кремнием (301 см^{-1} [16–18]). Согласно [29] характерные колебания для CrSi_2 на спектрах комбинационного рассеяния света проявляются при 233, 251, 301, 307, 357, 399 и 413 см^{-1} , где наиболее интенсивным является пик при 307 см^{-1} , что хорошо согласуется с полученными результатами в данной работе (рис. 2б). Учитывая выше сказанное можно с уверенностью приписать рамановские пики при 308 и 398 см^{-1} , обнаруженных на спектре образцов *n*-Si<Cr>, к колебаниям, связанных с соединением CrSi_2 . Пик при 795 см^{-1} обусловлен, по-видимому, колебанием, связанным с SiO_2 [30].

Заключение

По результатам исследований можно сделать вывод о том, что спектры комбинационного рассеяния образцов монокристаллического кремния, легированного атомами хрома, могут быть использованы в качестве инструмента для проведения оценки их структурного совершенства и содержания собственных и примесных дефектов, а также присутствия в кристаллах неконтролируемых примесей и кислорода.

Полученные результаты представляют существенный интерес для исследований в области микроэлектроники, дефектообразования, а также при создании материалов для оптоэлектроники и нанотехнологии.

Выражаем благодарность ученым Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка (ОИЯИ) за практическую помощь в получении научных результатов в данном исследовании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Daliev Kh. S., Utamuradova Sh. B., Bozorova O. A., Daliev Sh. Kh. // Applied Solar Energy (English translation of Geliotekhnika). 2005. Vol. 41. № 1. P. 80.
2. Abdurakhmanov K. P., Utamuradova Sh. B., Daliev Kh. S., Tadjy-Aglaeva S. G., Ergashev R. M. // Semiconductors. 1998. Vol. 32. № 6. P. 606.
3. Kamiya T., Kishi M., Ushirokawa A., Katoda T. // Appl. Phys. Lett. 1981. Vol. 38(5). P. 377.
4. Yang M., Huang D., Hao P. et al. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 75(1). P. 651.
5. Утамурадова Ш. Б., Далиев Х. С., Далиев Ш. Х., Файзуллаев К. М. // Прикладная физика. 2019. № 6. С. 90.
6. Утамурадова Ш. Б., Музафарова С. А., Абдугофуров А. М., Файзуллаев К. М., Наурузалиева Э. М., Рахманов Д. А. // Прикладная физика. 2021. № 4. С. 90.
7. Павлов Л. П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. – М.: Высшая школа, 1987.
8. Хожиев Ш. Т. и др. // Universum: технические науки. 2020. Т. 73. № 4. С. 84.
9. Suzuki Y. et al. // Journal of Fluorine Chemistry. 2020. Vol. 238. P. 109616.
10. Купцова А. Х., Жижина Г. Н. Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers. – Amsterdam: Elsevier, 1998.
11. Talochkin B. // J. Raman Spectrosc. 2019. Vol. 1. P. 6.
12. Zhang S., Mao N., Zhang N., Wu J., Tong L., Zhang J. // ACS Nano. 2017. Vol. 11. P. 10366.
13. Temple P. A., Hathaway C. E. // Physical Review B. 1973. Vol. 7. № 8. P. 3685.

14. Uchinokura K., Sekine T., Matsuura E. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1974. Vol. 35. № 2. P. 171.
15. Iatsunskiy I., Nowaczyk G., Jurga S., Fedorenko V., Pavlenko M., Smyntyna V. // Optik – International Journal for Light and Electron Optics. 2016. Vol. 126. № 18. P. 1650.
16. Wellner A., Paillard V., Coffin H., Cherkashin N., Bonafofos C. // Journal of Applied Physics. 2004. Vol. 96. № 4. P. 2403.
17. Zhigunov D. M., Kamaev G. N., Kashkarov P. K., Volodin V. A. // Applied Physics Letters. 2018. Vol. 113. № 2. P. 023101. doi:10.1063/1.5037008.
18. Graczykowski B. et al. // Nat. Commun. 2017. № 8. P. 415.
19. Duan Y., Kong J. F., Shen W. Z. // J. Raman Spectrosc. 2012. Vol. 43. № 6. P. 756.
20. Campbell H., Fauchet P. M. // Solid State Communications. 1986. Vol. 58. P. 739.
21. Smit C. et al. // Journal of Applied Physics. 2003. Vol. 94. № 5. P. 3582. doi:10.1063/1.1596364.
22. Sachat E. et al. // Nature Communications. 2017. Vol. 8. № 1. doi:10.1038/s41467-017-00115-4
23. Iatsunskiy I., Jurga S., Smyntyna V., Pavlenko M., Myndrul V., Zaleska A. // Optical Micro- and Nanometrology V. 2014. doi:10.1117/12.2051489
24. Cerdeira F., Cardona M. // Physical Review B. 1972. Vol. 5. № 4. P. 1440. doi:10.1103/physrevb.5.1440.
25. Hensel C., Hasegawa H., Nakayama M. // Phys. Bev. 1965. № 138. P. A225.
26. Laude F., Pollak H., Cardona M. // Phys. Rev. B. 1971. Vol. 3. P. 2623.
27. Hall J. J. // Phys. Rev. 1965. Vol. 137. P. A960.
28. Beilin V. M., Velikov Yu. Kh., Krasil'nikov O. M. // Sov. Phys. Solid State. 1970. Vol. 12. P. 531.
29. Hermet P., Khalil M., Viennois R., Beaudhuin M., Bourgogne D., Ravot D. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 19106.
30. Borowicz P., Latek M., Rzodkiewicz W., Łaszcz A., Czerwinski A., Ratajczak J. // Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. 2012. Vol. 3. P. 045003.

PACS: 78.30.Am.

Raman scattering of light by silicon single crystals doped with chromium atoms

Sh. B. Utamuradova¹, A. V. Stanchik², K. M. Fayzullaev¹, and B. A. Bakirov³

¹ Institute of Semiconductor Physics and Microelectronics at the National University of Uzbekistan
20 Yangi Almazar st., Tashkent, 100057, Uzbekistan
E-mail: sh-utamuradova@yandex.ru

² "Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus"
19 P. Brovki st., Minsk, 220072, Belarus

³ Joint Institute for Nuclear Research
6 Joliot-Curie st., Dubna, Moscow Region, 141980, Russia

This paper presents the experimental results of a study of single-crystal Si (111) doped with chromium. The studies were carried out using the method of Raman spectroscopy (Raman spectroscopy). It has been found that the doping of transition elements with pure silicon leads to a decrease in the intensity of the Raman peaks by several times, as well as to the formation of additional peaks in the spectra.

Keywords: Raman scattering, silicon, chromium, diffusion.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-2-33-38

REFERENCES

1. Kh. S. Daliev, Sh. B. Utamuradova, O. A. Bozorova, and Sh. Kh. Daliev, *Applied Solar Energy* (English translation of *Geliotekhnika*) **41** (1), 80 (2005).
2. K. P. Abdurakhmanov, Sh. B. Utamuradova, Kh. S. Daliev, S. G. Tadjy-Aglaeva, and R. M. Ergashev, *Semiconductors* **32** (6), 606 (1998).
3. T. Kamiya, M. Kishi, A. Ushirokawa, and T. Katoda, *Appl. Phys. Lett.* **38**(5), 377 (1981).
4. M. Yang, D. Huang, P. Hao et al., *J. Appl. Phys.* **75**(1), 651 (1993).
5. Sh. B. Utamuradova, Kh. S. Daliev, Sh. Kh. Daliev, and K. M. Fayzullaev, *Applied Physics*, No. 6, 90 (2019) [in Russian].
6. Sh. B. Utamuradova, S. A. Muzafarova, A. M. Abdugafurov, K. M. Fayzullaev, E. M. Naurzalieva, and D. A. Rakhmanov, *Applied Physics*, No. 4, 90 (2021) [in Russian].
7. L. P. Pavlov, *Methods for measuring the parameters of semiconductor materials* (High school, Moscow, 1987).
8. Sh. T. Khojiev et al., *Universum: technical science* **73** (4), 84 (2020).
9. Y. Suzuki et al., *Journal of Fluorine Chemistry* **238**, 109616 (2020).
10. A. H. Kuptsova and G. N. Zhizhina, *Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers* (Elsevier, Amsterdam, 1998).
11. B. Talochkin, *J. Raman Spectrosc* **1**, 6 (2019).
12. S. Zhang, N. Mao, N. Zhang, J. Wu, L. Tong, and J. Zhang, *ACS Nano* **11**, 10366 (2017).
13. P. A. Temple and C. E. Hathaway, *Physical Review B* **7** (8), 3685 (1973).
14. K. Uchinokura, T. Sekine, and E. Matsuura, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **35** (2), 171 (1974).
15. I. Iatsunskyi, G. Nowaczyk, S. Jurga, V. Fedorenko, M. Pavlenko, and V. Smyntyna, *Optik – International Journal for Light and Electron Optics* **126** (18), 1650 (2016).
16. A. Wellner, V. Paillard, H. Coffin, N. Cherkashin, and C. Bonafos, *Journal of Applied Physics* **96** (4), 2403 (2004).
17. D. M. Zhigunov, G. N. Kamaev, P. K. Kashkarov, and V. A. Volodin, *Applied Physics Letters* **113** (2), 023101 (2018). doi:10.1063/1.5037008.
18. B. Graczykowski et al., *Nat. Commun.*, No. 8, 415 (2017).
19. Y. Duan, J. F. Kong, and W. Z. Shen, *J. Raman Spectrosc.* **43** (6), 756 (2012).
20. H. Campbell and P. M. Fauchet, *Solid State Communications* **58**, 739 (1986).
21. C. Smit et al., *Journal of Applied Physics* **94** (5), 3582 (2003). doi:10.1063/1.1596364.
22. E. Sachat et al., *Nature Communications* **8** (1), (2017). doi:10.1038/s41467-017-00115-4
23. I. Iatsunskyi, S. Jurga, V. Smyntyna, M. Pavlenko, V. Myndrul, and A. Zaleska, *Optical Micro- and Nanometrology V.* (2014). doi:10.1117/12.2051489
24. F. Cerdeira and M. Cardona, *Physical Review B* **5** (4), 1440 (1972). doi:10.1103/physrevb.5.1440.
25. C. Hensel, H. Hasegawa, and M. Nakayama, *Phys. Rev.*, No. 138, A225 (1965).
26. F. Laude, H. Pollak, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **3**, 2623 (1971).
27. J. J. Hall, *Phys. Rev.* **137**, A960 (1965).
28. V. M. Beilin, Yu. Kh. Velikov, and O. M. Krasil'nikov, *Sov. Phys. Solid State* **12**, 531 (1970).
29. P. Hermet, M. Khalil, R. Viennois, M. Beaudhuin, D. Bourgogne, and D. Ravot, *RSC Adv.* **5**, 19106 (2015).
30. P. Borowicz, M. Latek, W. Rzdokiewicz, A. Łaszcz, A. Czerwinski, and J. Ratajczak, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **3**, 045003 (2012).