

Люминесценция аморфных нанокластеров кремния

О. Б. Гусев¹), Ю. С. Вайнштейн, Ю. К. Ундалов, О. С. Ельцина, И. Н. Трапезникова, Е. И. Теруков, О. М. Сресели

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 11 июля 2011 г.

Методом магнетронного распыления на постоянном токе выращены пленки аморфного субоксида кремния $\alpha\text{-SiO}_x$, содержащие аморфные нанокластеры кремния. Исследованы их оптические свойства. Обнаружено, что в спектрах фотолюминесценции относительно больших аморфных нанокластеров (размером ~ 2 нм) наблюдаются две полосы излучения, в отличие от одной полосы фотолюминесценции нанокристаллов кремния этого же размера. Форма спектров при изменении размеров нанокластеров хорошо согласуется с предсказанной в теоретических работах, в которых расчет энергетического спектра аморфных нанокластеров производился с учетом размерного квантования как делокализованных и слабо локализованных, так и сильно локализованных состояний.

Фотолюминесценция нанокристаллов кремния в видимой области спектра, обусловленная размерным квантованием энергетического спектра, широко исследуется в связи с возможностью использования нанокристаллов в различных оптоэлектронных приборах [1, 2]. Однако в последнее время заметно вырос интерес к технологии получения и исследованию аморфных нанокластеров кремния. Это связано с тем, что получение аморфных нанокластеров кремния, в отличие от нанокристаллов, не требует высоких температур или высокотемпературного отжига, что является важным для современной кремниевой микроэлектронной технологии.

В связи с этим большой интерес представляет исследование электронной структуры и оптических свойств аморфных нанокластеров кремния. Как хорошо известно, электронный спектр аморфного кремния характеризуется существованием трех групп состояний: делокализованные, слабо локализованные и сильно локализованные (расположенные глубоко в хвостах зон). Размерное квантование может существенно и по-разному влиять на энергетический спектр этих групп. Как следует из ряда теоретических работ [3–6], спектр межзонной фотолюминесценции при определенных размерах аморфных нанокластеров, в отличие от спектра нанокристаллов кремния, должен состоять из нескольких полос. Однако экспериментальных работ, посвященных исследованию фотолюминесценции аморфных нанокластеров кремния и ее сравнению с результатами теоретических расчетов, относительно немного.

Целью нашей работы было получение аморфных нанокластеров кремния в аморфной матрице субоксида кремния и сопоставление результатов исследо-

вания фотолюминесценции с известными теоретическими расчетами электронного спектра аморфных нанокластеров.

Пленки аморфного субоксида кремния $\alpha\text{-SiO}_x$ толщиной 400–1000 нм, содержащие аморфные нанокластеры кремния nc-Si, были получены методом плазменного dc-магнетронного распыления кремния на кремниевые подложки [7, 8]. В качестве рабочего газа использовалась смесь 80% Ar+20% SiH₄ с добавлением кислорода. Температура подложек в процессе напыления поддерживалась при 270 °С. Скорость роста пленок составляла 7–15 нм/мин. Была выращена серия образцов при разных концентрациях кислорода на входе в рабочий объем магнетрона в диапазоне 0.15–25 мол. %. Отжиг полученных образцов не проводился.

Спектры ИК-пропускания пленок были сняты на Фурье-спектрометре FTIR-8400s фирмы Shimadzu в интервале волновых чисел 400–4000 см⁻¹. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) пленок измерялись в стационарном режиме при возбуждении лазерами с $\lambda = 404$ и 364 нм в области линейной зависимости интенсивности ФЛ от интенсивности накачки. Регистрация ФЛ осуществлялась кремниевой CCD-камерой фирмы Proscan. Все спектры ФЛ были получены при комнатной температуре и скорректированы на спектральную чувствительность измерительной системы.

На рис. 1 представлены спектры ИК-пропускания пленок, выращенных при четырех разных концентрациях кислорода на входе в рабочий объем магнетрона. Спектр ИК-пропускания пленки, полученной при минимальной концентрации кислорода (менее 1 мол. %), характерен для аморфного гидрогенизированного кремния $\alpha\text{-Si:H}$, имеющего полосы поглощения в областях 600–650 см⁻¹ и 2000–2100 см⁻¹ (не

¹) e-mail: oleg.gusev@mail.ioffe.ru

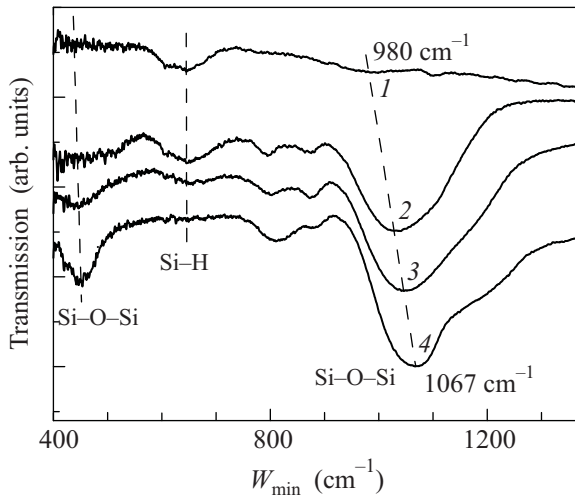


Рис. 1. Спектры ИК-пропускания пленок, выращенных при концентрации кислорода в рабочем объеме магнетрона (мол. %): ≈ 0.15 (1), ≈ 17 (2), ≈ 23 (3), ≈ 25 (4)

показана), которые приписываются колебаниям Si–H связей [9]. Полоса поглощения в области 980 см^{-1} обусловлена асимметричными валентными колебаниями атомов в группе Si–O–Si [10].

Как видно из рис. 1, с увеличением концентрации кислорода уменьшается поглощение, обусловленное Si–H-связями, а поглощение валентными колебаниями Si–O–Si-связей увеличивается. При этом положение минимума пропускания последней полосы смещается от 980 до 1067 см^{-1} , что является характерным для спектров аморфного субоксида кремния $\alpha\text{-SiO}_x$ при увеличении параметра x ($x > 1$) [11]. Аналогичное поведение наблюдается и для полосы $400\text{--}450 \text{ см}^{-1}$, связанной с деформационными колебаниями Si–O–Si [12]. Отметим также, что во всем диапазоне изменения концентрации кислорода мы не наблюдали полосу гидроксильных групп O–H в области $3000\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$, которые принято считать эффективными центрами безызлучательной рекомбинации.

Таким образом, при увеличении концентрации кислорода в рабочем объеме магнетрона мы могли получать пленки различного состава: от аморфного гидрогенизированного кремния $\alpha\text{-Si:H}$ до аморфного субоксида кремния $\alpha\text{-SiO}_x$ ($x < 2$). В работе [13] приведена интерполяционная формула, связывающая параметр x субоксида кремния $\alpha\text{-SiO}_x$ при $1 < x < 2$ с положением минимума ИК-пропускания, обусловленного асимметричными валентными колебаниями Si–O–Si-связей:

$$x = 1 + a(W_{\min} - 980) + b(W_{\min} - 980)^2 - c(W_{\min} - 980)^3, \quad (1)$$

где $a = 2.1 \cdot 10^{-4}$, $b = 1.05 \cdot 10^{-4}$, $c = 2.85 \cdot 10^{-7}$ и W_{\min} – положение минимума пропускания, которое задается в см^{-1} . Расчетная зависимость параметра x для $\alpha\text{-SiO}_x$ от положения минимума пропускания приведена на рис. 2 (в верхней части рис. 2). На

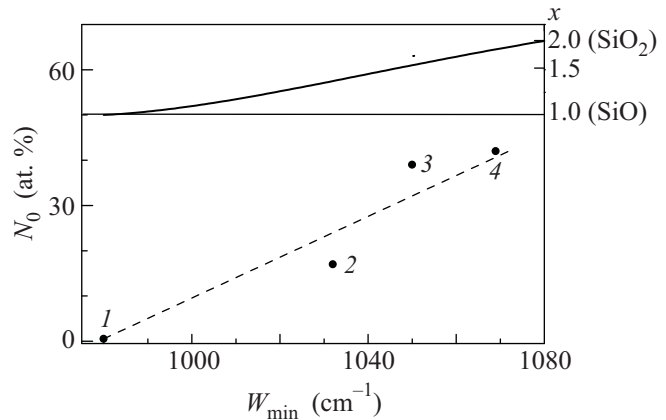


Рис. 2. Сплошная линия – связь между положением минимума ИК-пропускания W_{\min} , параметром x субоксида кремния $\alpha\text{-SiO}_x$ при $1 < x < 2$ (правая ось) и концентрацией кислорода (левая ось). Точки – концентрация кислорода, полученная из обработки спектров ИК-пропускания пленок в области асимметричных валентных колебаний Si–O–Si-связей

этом же рисунке приведены наши экспериментальные данные по концентрации кислорода в полученных пленках.

Для определения концентрации кислорода в пленках использовалась методика, основанная на вычислении площади полосы примесного ИК-поглощения в области $\approx 1070 \text{ см}^{-1}$ [14]. Концентрация кислорода $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ связана с площадью этой полосы S следующим численным соотношением:

$$N_{\text{O}}^{\text{Si-O}} = 4.25 \cdot 10^{15} S. \quad (2)$$

Из рис. 2 видно, что при одном и том же значении волнового числа, соответствующего минимуму полосы ИК-пропускания (W_{\min}), содержание кислорода в наших пленках меньше, чем в “чистом” субоксиде кремния $\alpha\text{-SiO}_x$. Этот факт свидетельствует о том, что наши пленки представляют собой матрицу $\alpha\text{-SiO}_x$, содержащую избыточный кремний.

Разумно полагать, что состав матрицы пленки $\alpha\text{-SiO}_x$ (для данного значения волнового числа W_{\min}) соответствует составу “чистого” субоксида кремния при этом же значении W_{\min} . В этом случае, используя полученное значение концентрации кислорода в пленке, связанного с кремнием (Si–O–Si) $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ (в

ат. %), можно оценить концентрацию избыточного кремния:

$$\Delta N_{\text{Si}} = \left(100\% - N_{\text{O}}^{\text{Si-O}} \frac{1+x}{x} \right). \quad (3)$$

Например, для образца 4 (см. рис. 2), имеющего $W_{\text{min}} \simeq 1067 \text{ см}^{-1}$, $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}} \simeq 42$ ат. % и $x \simeq 1.82$, концентрация избыточного кремния в матрице $\alpha\text{-SiO}_{1.82}$ составляет ≈ 35 ат. %. Так как плотности $\alpha\text{-Si}$, $\alpha\text{-SiO}$ и $\alpha\text{-SiO}_2$ примерно равны, величина 35 ат. % соответствует объемной доле избыточного кремния ≈ 0.2 . Как видно из рис. 2, при уменьшении количества кислорода в пленке доля избыточного кремния увеличивается.

Таким образом, анализ спектров ИК-поглощения позволяет достаточно хорошо определить состав полученной матрицы субоксида кремния и концентрацию избыточного кремния в зависимости от концентрации введенного кислорода. Поскольку осаждение пленок происходило при низких температурах подложки (менее 300°C) и дальнейшему высокотемпературному отжигу пленки не подвергались, закономерно было ожидать появления аморфных нанокластеров кремния, сформировавшихся вне матрицы. Наличие в наших пленках аморфных нанокластеров с размерами около 2 нм подтвердила просвечивающая электронная микроскопия.

Пленки, полученные при больших концентрациях кислорода, проявляют довольно интенсивную фотолюминесценцию при комнатной температуре. Наблюдение ФЛ в видимой области спектра мы объясняем образованием нанокластеров аморфного кремния в матрице аморфного субоксида кремния ($\alpha\text{-SiO}_x(\text{ncl-Si})$).

Спектры ФЛ нескольких пленок приведены на рис. 3. Видно, что в области 600–1100 нм все они имеют две полосы ФЛ (I и II). Положение максимумов полос зависит от концентрации кислорода. С увеличением концентрации кислорода в рабочем объеме магнетрона и, соответственно, в выращенных пленках обе полосы ФЛ смещаются в коротковолновую область. Этот факт указывает на то, что в процессе выращивания пленки происходит поверхностное окисление нанокластеров и, следовательно, уменьшение их эффективных размеров. Это приводит к усилению эффекта размерного квантования носителей заряда, что проявляется в голубом смещении обеих полос ФЛ.

Отметим еще две особенности спектров, приведенных на рис. 3. С увеличением концентрации кислорода в пленке, т.е. с уменьшением размеров нанокластеров, во-первых, возрастает отношение интенсивностей коротковолновой и длинноволновой полос

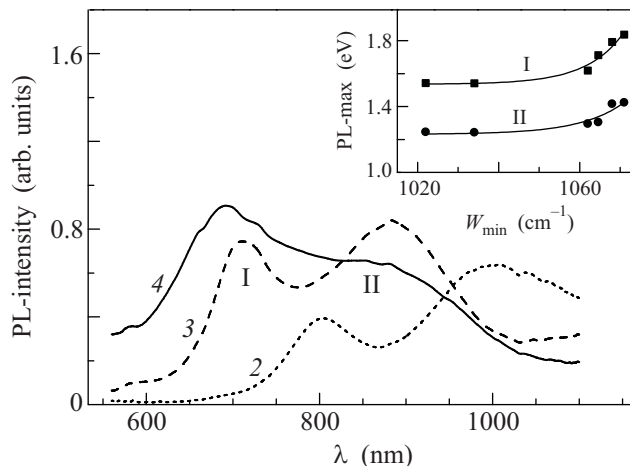


Рис. 3. Спектры ФЛ пленок, выращенных при концентрации кислорода в рабочем объеме магнетрона (мол. %): $\simeq 17$ (2), $\simeq 23$ (3), $\simeq 25$ (4). На вставке показаны положения максимумов ФЛ в зависимости от положения минимума ИК-пропускания W_{min} для всех исследованных образцов

ФЛ, а во-вторых, увеличивается энергетическое расстояние между ними (см. вставку на рис. 3).

Электронная структура аморфных и аморфных гидрогенизированных нанокластеров кремния в приближении сильной связи была рассмотрена в работе [3]. В ней показано, что для нанокластеров аморфного гидрогенизированного кремния, в котором сильно локализованные состояния практически отсутствуют, распределение плотности электронных состояний имеет один пик, как и для нанокристаллов кремния. Однако для нанокластеров “чистого” аморфного кремния плотность состояний может иметь два пика. Так, расчеты, выполненные для аморфных нанокластеров с размерами 2.2 нм, показывают, что плотность состояний имеет два пика примерно одинаковой величины. Пик с меньшей энергией обусловлен сильно локализованными состояниями с протяженностью в пространстве, меньшей размера нанокластера. Пик с большей энергией обусловлен размерным квантованием делокализованных и слабо локализованных состояний.

Относительная величина пика плотности состояний с большей энергией пропорциональна доле нанокластеров, которые не содержат сильно локализованных состояний. Доля таких нанокластеров порядка $(1-p)^N$, где p – вероятность нахождения сильно локализованного состояния на данном атоме ($p \sim 4 \cdot 10^{-3}$), N – число атомов в нанокластере. Таким образом, при уменьшении размеров нанокластеров (числа атомов в нанокластере) увеличивается доля нанокласте-

ров, не содержащих сильно локализованные состояния. В результате пик с большей энергией может стать преобладающим. Действительно, расчет показывает, что для аморфных нанокластеров кремния с размером 1.2 нм в распределении плотности электронных состояний остается только один пик с большей энергией [3].

При уменьшении размеров нанокластеров от 2.2 до 1.2 нм оба пика плотности состояний смещаются в сторону больших энергий, однако по разным причинам. Пик с большей энергией смещается вследствие эффекта размерного квантования делокализованных и слабо локализованных состояний. Смещение пика с меньшей энергией обусловлено в значительной мере уменьшением доли нанокластеров с сильно локализованными состояниями.

Все вышеизложенные результаты работы [3] (два пика в плотности состояний нанокластеров аморфного кремния, голубой сдвиг обоих пиков, отношение их интенсивностей и увеличение энергетического расстояния между ними) хорошо согласуются со спектрами ФЛ наших пленок $\alpha\text{-SiO}_x(\text{ncl-Si})$, показанными на рис. 3. Отметим, что мы не наблюдали одну полосу ФЛ, предсказанную в [3] для маленьких нанокластеров (с размерами ≈ 1.2 нм). Однако тенденция к этому проявляется в относительном увеличении интенсивности полосы ФЛ с большей энергией при увеличении концентрации кислорода (т.е. с уменьшением размеров нанокластеров).

Используя данные работы [3], мы оценили размеры полученных нанокластеров по положению максимума полосы ФЛ, обусловленной делокализованными состояниями. Диапазон изменений энергетического положения этого максимума ФЛ составляет 1.6–1.85 эВ (см. вставку на рис. 3), что соответствует размерам нанокластеров примерно 1.7–1.5 нм. Полученная оценка размеров согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии.

Таким образом, в работе показана возможность получения фотолюминесцирующих нанокластеров аморфного кремния в матрице $\alpha\text{-SiO}_x$ dc-магнетронным распылением кремния в атмосфере силана, аргона и кислорода. Предложенный способ позволяет изменять состав матрицы, размер и концентрацию аморфных нанокластеров кремния только за счет изменения концентрации кислорода в рабочем объеме магнетрона, т.е. без дополнительного высокотемпературного отжига.

При больших концентрациях кислорода в пленках $\alpha\text{-SiO}_x(\text{ncl-Si})$ наблюдалась ФЛ аморфных нано-

кластеров при комнатной температуре. Характерные спектры ФЛ, имеющие две полосы, и отношение их интенсивностей, зависящее от размеров нанокластеров, хорошо соответствуют распределению плотности электронных состояний, рассчитанному в работах [3, 4], учитывающих разную эффективность размерного квантования делокализованных/слабо локализованных и сильно локализованных состояний аморфного кремния.

Авторы благодарят И.Н. Ясиевич, Л.С. Бреслер и В.Х. Кудоярову за полезные обсуждения в процессе работы. Работа поддержана ФЦП (госконтракт # 16.513.11.3084), грантами РФФИ # 10-02-00828 и 11-02-00576, грантом президента РФ “Ведущие научные школы” # НШ 3306.2010.2 и программой ОФН РАН “Физика новых материалов и структур”. Авторы благодарят Центр коллективного пользования МГУ им. М.В. Ломоносова (и лично В.Ю. Тимошенко) за предоставленную возможность измерения спектров ФЛ.

1. *Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications*, Eds. L. Pavesi, R. Turan, John Wiley & Sons, 2010, P. 648.
2. *Next Generation Photovoltaics*, Ed. A. Martiand A. Luque, Series in Optics and Optoelectronics, IOP Publish. Ltd, 2004, P. 332.
3. G. Allan, C. Delerue, and M. Lannoo, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3161 (1997).
4. C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, *J. Luminescence* **80**, 65 (1999).
5. O. Guerra, I. Marri, L. Magri et al., *Phys. Rev. B* **79**, 155320 (2009).
6. V. Vinciguerra, G. Franzo, F. Priolo et al., *J. Appl. Phys.* **87**, 8165 (2000).
7. Ю. К. Ундалов, Е. И. Теруков, О. Б. Гусев и др., *ФТП* **80**, 1357 (2008).
8. О. Б. Гусев, А. В. Кукин, Е. И. Теруков и др., Материалы 15-го Международного симпозиума “Нанофизика и нанoeлектроника”, Н.Новгород, Россия, 2011.
9. M. N. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, *Phys. Rev. B* **16**, 3556 (1977).
10. H. Ono, T. Ikarashi, K. Ando et al., *J. Appl. Phys.* **84**, 6064 (1998).
11. M. Nakamura, Y. Mochizuki, K. Usami et al., *Solid State Communications* **50**, 1079 (1984).
12. P. Lange, *J. Appl. Phys.* **66**, 201 (1989).
13. В. Н. Семиногов, В. И. Соколов, В. Н. Глебов и др., *Динамика сложных систем* **3**, 3 (2009).
14. М. А. Ильин, В. Я. Коварский, А. Ф. Орлов, Завод. лаб. **50**, 24 (1984).