

12,03

Особенности электронной и атомной структуры нанокристаллов кремния в матрице алюминия

© В.А. Терехов¹, С.К. Лазарук², Д.С. Усольцева¹, А.А. Лешок², П.С. Кацуба², И.Е. Занин¹,
Д.Е. Спирин¹, А.А. Степанова¹, С.Ю. Турищев¹

¹ Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

² Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Белоруссия

E-mail: ftt@phys.vsu.ru, serg@nano.bsuir.edu.by

(Поступила в Редакцию 16 июня 2014 г.)

Методами растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии, рентгеновского поглощения вблизи края изучены пленки нанокомпозитов Al–Si, полученные методом магнетронного распыления составной мишени на кремниевую подложку. Обнаружено, что включения кремния представляют собой нанокристаллы со средним размером 20–25 nm, поверхность которых покрыта слоем аморфного кремния. В исходных пленках из-за наличия алюминиевой матрицы происходит изменение зонной структуры, в частности локализация состояний у дна валентной зоны. После удаления алюминия структура валентной зоны становится такой же, как в объемном материале, а структура зоны проводимости свидетельствует о наличии разупорядоченного поверхностного слоя толщиной ~ 5 nm.

Часть работы выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014–2016 гг. Проект № 1606, задание № 3.1868.2014/К.

1. Введение

Широко известно, что свойства наноструктурированного кремния существенно отличаются от характеристик объемного материала. В частности, он проявляет люминесцентные свойства. Так, при комнатной температуре видимая фотолюминесценция наблюдается в пористом кремнии [1], в диэлектрических пленках оксида или нитрида кремния, содержащих нанокристаллы кремния [2,3]. В последнее время появились работы, в которых наноструктурированный кремний получен магнетронным распылением мишени, состоящей из 55% и более алюминия и 45% и менее кремния [4]. Селективное удаление алюминия позволяет получить наноструктурированный кремний, при этом размеры кремниевых частиц зависят от содержания кремния в исходной алюминиевой матрице. Использование такого наноструктурированного кремния как материала анода литий-ионных аккумуляторов позволяет увеличить емкость и количество циклов зарядки по сравнению с аккумуляторами с графитовым анодом, а также избежать разрушения образца при большом числе циклов зарядки [5].

2. Методика эксперимента

Нами были изучены две серии образцов, полученные путем нанесения пленки алюминий + кремний на подложку из монокристаллического кремния (111) методом магнетронного распыления составной мишени.

Для первой серии образцов была использована мишень, состоящая из 45 at.% кремния и 55 at.% алюминия, для второй серии — из 30 и 70 at.% кремния и алюминия соответственно. Толщина пленки составила порядка 0.5 μm . Селективное удаление алюминия проводилось в ортофосфорной кислоте при температуре 50°C [4,5].

Морфология поверхностных слоев нанокомпозита до и после травления анализировалась с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6380LV.

Фазовый состав пленок и средний размер нанокристаллов кремния определялись с помощью рентгенодифракционных данных, полученных на дифрактометре PANalytical Empyrean при использовании $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Особенности энергетического распределения электронов в валентной зоне композитов исследовались по эмиссионным спектрам, полученным на ультрамягком рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500. Энергетическое распределение электронов в зоне проводимости изучалось с использованием рентгеновских спектров поглощения вблизи края, полученных на синхротроне SRC (Университет Висконсин–Мэдисон, Стоутон, США).

Эмиссионные спектры были получены при облучении образцов электронами с энергиями 3 keV, что соответствует глубине анализа 60 nm [6,7]. При бомбардировке электронами происходит образование вакансий на внутренних уровнях. Одним из путей релаксации атомов

вещества являются излучательные переходы электронов валентной зоны на освободившиеся уровни. Интенсивность возникающей эмиссионной полосы равна [8]

$$I(E) \sim \sum |M_{ck}|^2 \delta(E - E_k), \quad (1)$$

где $|M_{ck}|^2$ — квадрат матричного элемента вероятности перехода электрона из состояния k в валентной зоне на остоновый уровень c .

Для спектров рентгеновского поглощения [9]

$$\mu(E) \sim \sum |M_{fc}|^2 \delta(E - E_f), \quad (2)$$

где $\mu(E)$ — коэффициент рентгеновского поглощения, f — уровень в зоне проводимости. В то же время плотность электронных состояний равна

$$N(E) = (1/\Omega) \sum \delta(E - E_k), \quad (3)$$

где Ω — объем.

Таким образом, интенсивности рентгеновского эмиссионного спектра и спектра поглощения имеют те же особенности, что и плотность состояний в валентной зоне и зоне проводимости соответственно с точностью до матричного элемента вероятности перехода. При этом из-за сильной локализации волновой функции остонового уровня ψ_c вблизи ядра интенсивность эмиссионного спектра и значение рентгеновского коэффициента поглощения отражают локальную плотность состояний относительно излучающего либо поглощающего атома.

3. Результаты и их обсуждение

По данным растровой электронной микроскопии (рис. 1, *a*) на поверхности исходной структуры первой серии имеются неоднородности размером 30–40 нм. Удаление алюминия приводит к заметному изменению в морфологии композита, что проявляется в переходе к кораллоподобной структуре с характерным диаметром элементов 25–30 нм (рис. 1, *b*).

Дифрактометрические исследования композита Al–Si обнаружили в исходной пленке наличие уширенных отражений как фаз алюминия, так и фаз кремния. После травления отражения чистого алюминия исчезают (рис. 2). По уширению рефлекса кремния (220) были рассчитаны средние размеры нанокристаллов. Оценка среднего размера нанокристаллов дает значения 25 и 20 нм для образцов первой и второй серий (т.е. содержащих большее и меньшее количество кремния) соответственно.

Полученные экспериментальные рентгеновские эмиссионные SiL_{2,3}-спектры образцов представлены на рис. 3. Для сравнения показаны спектр объемного кристаллического кремния и теоретически рассчитанный методом ортогонализированных плоских волн (ОПВ) в работе [10]

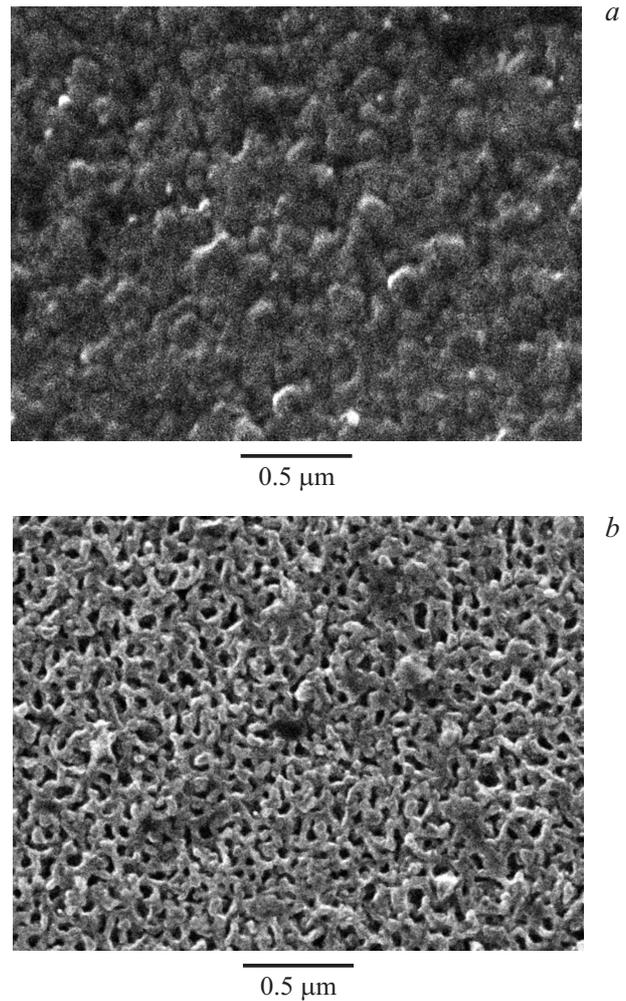


Рис. 1. Структура нанокompозита Al–Si (первая серия) по данным растровой электронной микроскопии: *a*) — исходной структуры, *b*) — после вытравливания алюминия.

спектр кремния. Экспериментальные спектры композитов Al–Si по форме похожи на спектр кристаллического кремния: они расположены в области энергий от 80 до 100 eV, имеют два хорошо выраженных максимума при той же энергии излучения (89.6 и 92 eV). Но имеются и определенные отличия. Спектры образцов после удаления алюминия лишь немного отличаются от спектра монокристалла (рис. 3): имеют более высокую интенсивность в области 94–96 eV. Спектры кремния, находящегося в матрице алюминия, заметно отличаются во всей области энергий фотонов 82–92 eV, причем если в области энергий фотонов 82–86 eV (у дна валентной зоны) интенсивность спектров наноструктурированных образцов явно ниже, чем в монокристалле, то в области максимума спектра (при $h\nu = 89.6$ eV) она заметно завышена.

Особого внимания заслуживает резкий спад интенсивности эмиссионных спектров исходных образцов у дна валентной зоны — при энергиях 84–87 eV (рис. 3). SiL_{2,3}-спектр в области дна валентной зоны для нано-

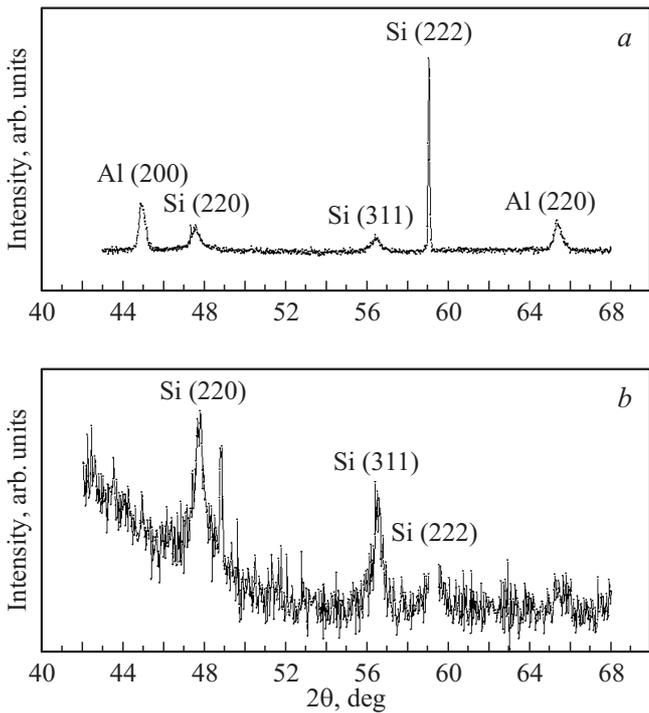


Рис. 2. Дифрактограмма исходного образца (а) и после вытравливания алюминия (b).

структурированного кремния после удаления алюминия практически совпадает со спектром монокристалла *c*-Si. В то же время спектр кремния, находящегося в матрице алюминия, не имеет такого затянутого „хвоста“, а вблизи дна валентной зоны (в области 84–87 eV) интенсивность линейно зависит от энергии: $I(E) \sim E$. Выше этой энергии и почти до первого максимума плотности состояний ($E = 87–89$ eV) интенсивность растет с энергией как $I(E) \sim \nu^2(E - E_0)^{1/2}$, где $E_0 = 86.7$ eV. Зависимость $I(E) \sim E^{1/2}$ вблизи дна валентной зоны теоретически предсказана для $L_{2,3}$ -спектров [11], что иллюстрирует теоретически рассчитанный по зонной структуре SiL_{2,3}-спектр [10]. Однако в экспериментальных SiL_{2,3}-спектрах *c*-Si вблизи дна зоны E_0 вместо зависимости $I(E) \sim E^{1/2}$ наблюдается широкий „хвост“, как хорошо видно из SiL_{2,3}-спектров *c*-Si и наноструктурированного кремния после вытравливания алюминия (рис. 3).

Согласно данным Томбулиана [11], появление „хвоста“ вместо зависимости $\sim E^{1/2}$ обусловлено неучитываемым в одноэлектронном приближении Оже-уширением уровней, находящихся у дна валентной зоны. Резкий спад интенсивности в SiL_{2,3}-спектрах исходных наноконкомпозитов, в которых нанокристаллы кремния находятся в матрице алюминия, свидетельствует об исчезновении

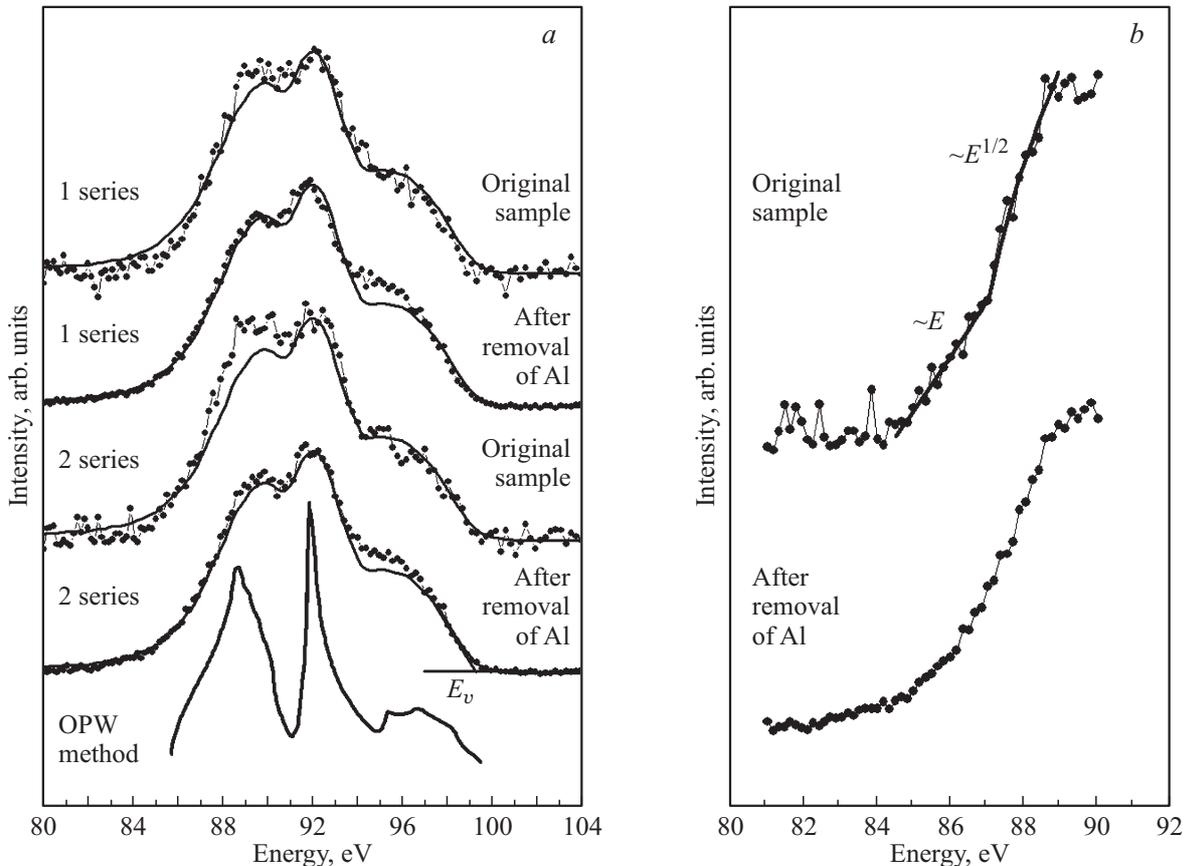


Рис. 3. SiL_{2,3}-спектры пленок композита Al–Si (показаны точками). а) — в диапазоне энергий 80–100 eV, сплошной линией показан спектр кристаллического кремния, внизу приведен теоретически рассчитанный методом ОПВ спектр [10]; б) — SiL_{2,3}-спектры пленок композита Al–Si (30% Si, вторая серия) в области дна валентной зоны, сплошной линией показан результат аппроксимации.

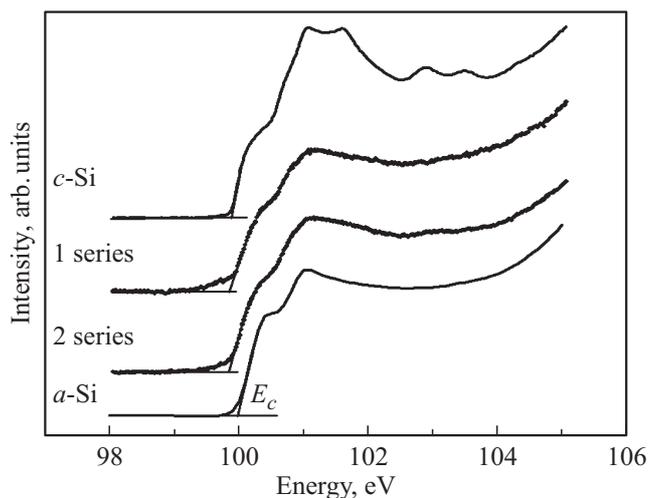


Рис. 4. XANES-спектры аморфного, кристаллического кремния и пленок композита Al–Si после удаления алюминия в области SiL_{2,3}-края.

Оже-уширения уровней у дна валентной зоны. Поскольку вероятность Оже-процесса определяется межэлектронным взаимодействием, матричный элемент которого включает волновые функции взаимодействующих электронов [12], исчезновение Оже-„хвоста“ возможно, если волновые функции этих электронов локализованы. Причиной локализации может быть тот факт, что нанокристаллы кремния находятся в матрице алюминия и не взаимодействуют друг с другом. В результате этого энергетический спектр валентных электронов кремния является суммой всех состояний, принадлежащих всем нанокристаллам, немного различающимся по размерам и не взаимодействующим между собой. Так как ширина валентной зоны для каждого нанокристалла будет зависеть от его размеров, различные состояния у дна валентной зоны могут быть локализованы на разных нанокристаллах. Подтверждением такого механизма локализации является тот факт, что после удаления алюминия SiL_{2,3}-спектр частиц становится идентичным спектру объемного кремния (рис. 3), потому что нанокристаллы приходят в контакт и начинают взаимодействовать друг с другом (рис. 1).

Хорошо известно, что для локализованных электронных состояний [13] наблюдается экспоненциальный спад плотности этих состояний у границы зоны. В то же время, согласно [14,15], в области локализованных состояний интенсивность рентгеновского спектра пропорциональна логарифму плотности состояний. В этом случае экспоненциальный спад плотности электронных состояний должен давать в рентгеновском спектре линейный спад интенсивности, что и наблюдается в эксперименте.

Для анализа особенностей атомной и электронной структуры поверхностных слоев (~ 5 nm) наноконпозитов Al–Si были проведены синхротронные исследования плотности свободных электронных состояний по спектрам ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES — X-ray absorption near edge spectra)

в области SiL_{2,3}-края поглощения, которые позволяют получить информацию о ближайшем окружении поглощающих атомов и характере их упорядочения [16,17].

К сожалению, SiL_{2,3}-спектр для исходного образца получить не удалось, ввиду отсутствия заметного сигнала в заданной области энергий фотонов синхротронного излучения. Это свидетельствует об очень малой концентрации кремния на поверхности композита. Однако после удаления алюминия был получен достаточно интенсивный SiL_{2,3}-спектр (рис. 4) в области дна зоны проводимости E_c . На рис. 4 также приведены эталонные спектры для монокристалла *c*-Si и аморфной пленки *a*-Si : H. Сопоставление представленных спектров показывает, что на поверхности наногранулированного кремния после удаления алюминия наблюдается идентичный аморфному кремнию характер распределения плотности состояний. Кроме того, анализ спектров XANES обнаруживает довольно заметные „хвосты“ плотности состояний ниже E_c (99.2–100 eV), причем эти „хвосты“ выражены намного сильнее, чем в случае спектра аморфного кремния. Это может указывать на перестройку электронной структуры кремниевых включений в изученных композитах.

4. Заключение

Таким образом, комплексные исследования наноконпозитов алюминий–кремний показали, что наночастицы кремния, находящиеся в матрице алюминия, представляют собой нанокристаллы, средний размер которых зависит от количества кремния, содержащегося в матрице алюминия, и не изменяется после травли алюминия. Поверхность каждого нанокристалла покрыта слоем аморфного кремния. Отсутствие взаимодействия между нанокристаллами кремния, находящимися в матрице алюминия, приводит к появлению у дна валентной зоны локализованных состояний. После удаления алюминия оставшиеся нанокристаллы взаимодействуют между собой. При этом ниже дна зоны проводимости обнаруживаются довольно заметные „хвосты“ плотности состояний.

Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- [2] В.Я. Братусь, В.А. Юхимчук, Л.И. Бережинский, М.Я. Валах, И.П. Ворона, И.З. Индутный, Т.Т. Петренко, П.Е. Шепелявый, И.Б. Янчук. ФТП **35**, 854 (2001).
- [3] Е.С. Демидов, Н.А. Добычин, В.В. Карзанов, М.О. Марычев, В.В. Сдобняков, С.В. Хазанова. Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского **5**(2), 298 (2010).
- [4] С.К. Лазарук, Д.А. Сасинович, П.С. Кацуба, В.А. Лабунов, А.А. Лешок, В.Е. Борисенко. ФТП **41**, 1126 (2007).
- [5] С.К. Лазарук, А.А. Лешок, П.С. Кацуба. Аморфные и микрокристаллические полупроводники. Сб. трудов VIII Междунар. конф. Изд-во Политехн. ун-та, СПб. (2012). С. 124.

- [6] В.А. Терехов, С.Н. Тростянский, А.Е. Селезнев, Э.П. Домашевская. Поверхность. Физика, химия, механика **5**, 74 (1988).
- [7] А.С. Шулаков, А.П. Степанов. Поверхность. Физика, химия, механика **10**, 146 (1988).
- [8] В.А. Немошкаленко, В.Г. Алешин. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Наук. думка, Киев (1974). 376 с.
- [9] Т.М. Зимкина, В.А. Фомичев. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия. Изд-во ЛГУ, Л. (1971). 132 с.
- [10] J. Klima. J. Phys. C **3**, 70 (1970).
- [11] Д.Г. Томбулиан. В сб.: Рентгеновские лучи / Под ред. М.А. Блохина. ИИЛ, М. (1960). 468 с.
- [12] Т. Карлсон. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Машиностроение, Л. (1981). 432 с.
- [13] Н.Ф. Мотт, Э.А. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982). Т. 1. 368 с.
- [14] С.К. Балагуров, Н.Ю. Карпова, В.А. Терехов, С.Н. Тростянский, Э.П. Домашевская. ФТТ **33**, 3033 (1991).
- [15] V.A. Terekhov. Поверхность **4–5**, 167 (1997).
- [16] V.A. Terekhov, S.Yu. Turishchev, V.M. Kashkarov, E.P. Domashevskaya, A.N. Mikhailov, D.I. Tetel'baum. Physica E **38**, 16 (2007).
- [17] V.A. Terekhov, S.Yu. Turishchev, K.N. Pankov, I.E. Zanin, E.P. Domashevskaya, A.N. Mikhailov, D.I. Tetelbaum, A.N. Mikhailov, A.I. Belov, D.E. Nikolichev, S.Yu. Zubkov. Surface Interface Analys. **42**, 891 (2010).