

Оптические постоянные тонких пленок наночастиц кремния, полученных методом лазерного электродиспергирования

© О.С. Ельцина, Д.А. Андроников, М.Ю. Семерухин, Д.А. Явсин, Ю.С. Вайнштейн, О.М. Сресели[†], С.А. Гуревич

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт Петербург, Россия

(Получена 1 апреля 2013 г. Принята к печати 8 апреля 2013 г.)

Продолжены исследования пленок, состоящих из аморфных плотноупакованных наночастиц кремния, полученных методом лазерного электродиспергирования. Были измерены спектры оптического пропускания и отражения пленок, изготовленных в вакууме и при различных давлениях кислорода, введенного в камеру для пассивации поверхности наночастиц. Рассчитаны спектры показателя преломления и коэффициента экстинкции пленок. По виду спектры оптических постоянных коррелируют со спектрами объемного аморфного кремния, но полученные величины отличаются от параметров объемного аморфного кремния. Различия связаны со значительным объемом пустот между наночастицами и с большим количеством оборванных связей (дефектов) на поверхности наночастиц. С увеличением содержания кислорода в пленках значения оптических постоянных уменьшаются, что отражает процесс пассивации оборванных связей кислородом.

1. Введение

В последнее время большое внимание уделяется попыткам использования наноструктурированного кремния в оптоэлектронике, в том числе для повышения эффективности кремниевых солнечных элементов. Известны работы по применению кремниевых наночастиц в качестве дополнительного промежуточного слоя в солнечном элементе для увеличения поглощения в коротковолновой части спектра [1], а также как слоя, обеспечивающего лучшую утилизацию ультрафиолетовой части солнечного спектра за счет ударной ионизации [2].

Одна из самых перспективных методик по нанесению гранулированных пленок кремния практически на любую поверхность — это метод лазерного электродиспергирования (ЛЭД) [3]. В основе ЛЭД лежит процесс каскадного деления расплавленных капель, заряженных в плазме лазерного факела. Этот метод позволяет получить ансамбли аморфных плотноупакованных, но не коагулированных частиц нанометровых размеров (nano-Si) с малой дисперсией размеров по ансамблю [4]. Такие структурные особенности пленок позволяют говорить о возможности и перспективности их применения в оптоэлектронике.

Проведенные ранее исследования пленок nano-Si, полученных методом ЛЭД, показали, что они не являются ансамблями изолированных кремниевых наночастиц (квантовых точек). Прежде всего эти пленки обладают довольно высокой проводимостью, на уровне чистого монокристаллического кремния (с концентрацией носителей $\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$) [4]. Пленки обладают очень слабой фотолюминесценцией (ФЛ) с максимумом вблизи 600 нм [5], что позволяет оценить размер аморфных

частиц в соответствии с [6] как ~ 1.5 нм. Это соответствует значениям, полученным при совместном анализе данных сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии [4]. Было высказано предположение, что слабая ФЛ пленок с частицами nano-Si может быть обусловлена, во-первых, специфическими свойствами их поверхности и, во-вторых, существованием электрических контактов между частицами вследствие плотной упаковки. Модификация установки ЛЭД позволила вводить кислород в камеру в процессе осаждения пленок для пассивации поверхности наночастиц кислородом, а также с целью локализации носителей в частицах благодаря появлению оксидной оболочки. Исследования таких образцов показали, что внедрение кислорода в пленки плотноупакованных частиц nano-Si приводит к возрастанию интенсивности ФЛ [5].

В данной работе были исследованы оптические свойства пленок nano-Si, полученных методом ЛЭД при введении кислорода в камеру. Определены спектры показателей преломления и коэффициента экстинкции исследованных пленок, обсуждается природа наблюдаемых особенностей.

2. Методика эксперимента

Тонкие (20–50 нм) пленки nano-Si наносились на подложки из плавленого кварца методом ЛЭД [4]. Напыление производилось в вакууме при остаточном давлении в камере 0.7 мПа или при напуске кислорода в камеру при различных давлениях от 5 до 50 мПа (см. таблицу).

Спектры инфракрасного (ИК) пропускания аналогичных пленок толщиной 100–300 нм, осажденных на подложки монокристаллического кремния, были сняты на фурье-спектрометре Shimadzu 4300 в интервале волновых чисел $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ и с разрешени-

[†] E-mail: Olga.Sreseli@mail.ioffe.ru

Толщины пленок SiO_2 , полученных при различных давлениях кислорода

№ образца	Давление кислорода, мПа	Толщина, нм
1	—	20
2	20	40 ± 5
3	10	33 ± 0.5
4	20	41 ± 1
5	30	41

ем 1 см^{-1} в области поглощения примесного кислорода ($700\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$).

Спектры оптического пропускания и зеркального отражения были измерены в диапазоне длин волн $\lambda = 200\text{--}2000 \text{ нм}$ с помощью спектрометра Varian Cary 5000 UV-Vis-IR. Измерения спектров отражения проводились при угле падения 7° . Эллипсометрия в спектральном диапазоне $380\text{--}900 \text{ нм}$ (эллипсометр LOT-Oriel Alpha-SE, фиксированный угол падения 70°) была использована для определения толщин пленок.

По спектрам коэффициентов отражения и пропускания исследованных пленок рассчитывались показатель преломления $n(\lambda)$ и коэффициент экстинкции $k(\lambda)$. Расчеты проводились по приближенным формулам для случая $n^2 \gg k^2$ [7]. Полученные значения оптических постоянных удовлетворяли этому условию во всем исследуемом спектральном диапазоне. Учитывались многократные отражения от обеих границ пленки, отражением от задней границы подложка–воздух пренебрегалось. Для каждой длины волны решалась система уравнений

$$T_{\text{exp}} = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)e^{-\alpha d}}{1 - R_1 R_2 e^{-2\alpha d}},$$

$$R_{\text{exp}} = R_1 + \frac{R_2(1 - R_1)^2 e^{-2\alpha d}}{1 - R_1 R_2 e^{-2\alpha d}}, \quad (1)$$

где T_{exp} и R_{exp} — экспериментально измеренные значения коэффициентов пропускания и отражения, α — коэффициент поглощения пленки, d — ее толщина, R_1 и R_2 — коэффициенты отражения от границы пленка–воздух и пленка–подложка соответственно, которые выражались через показатели преломления пленки (n) и подложки (n_{sub}) как

$$R_1 = \left(\frac{n - 1}{n + 1}\right)^2, \quad R_2 = \left(\frac{n - n_{\text{sub}}}{n + n_{\text{sub}}}\right)^2. \quad (2)$$

Принималось, что пленки однородны по толщине (толщина пленки одинакова по площади образца, и структура пленки однородна по толщине). Было показано, что варьирование показателя преломления подложки n_{sub} от 1.4 до 1.5 не приводит к сколь угодно заметному изменению результатов, поэтому величина n_{sub} считалась не зависящей от длины волны и равной 1.46 [8].

В результате решения системы (1) совместно с уравнениями (2) были найдены значения показателя преломления $n(\lambda)$ и произведения $\alpha(\lambda)d$. Коэффициент поглощения $\alpha(\lambda)$ и коэффициент экстинкции $k(\lambda) = \alpha(\lambda)\lambda/4\pi$ в исследуемом диапазоне были рассчитаны с использованием значений толщин пленок, полученных из эллипсометрических измерений.

3. Результаты измерений и обсуждение результатов

На рис. 1 представлены спектры ИК пропускания пленок, которые наносились при разных давлениях кислорода в камере и без кислорода. Спектр ИК пропускания пленки, полученной без кислорода (остаточное давление воздуха 0.7 мПа), характерен для аморфного кремния $a\text{-Si}$. В этой пленке наблюдается незначительное поглощение на колебаниях связей Si–O–Si в области $900\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$. Видно, что при увеличении давления кислорода в процессе получения пленок растет интенсивность полосы поглощения связей Si–O–Si (рис. 1), что свидетельствует об увеличении количества связанного кислорода в пленках.

На рис. 2, *a* и *b* представлены измеренные спектры коэффициентов отражения и пропускания образца 1 (без кислорода) и образцов 2–5, полученных при различных давлениях кислорода в рабочей камере. Надо отметить хорошее согласие кривых для двух различных образцов, изготовленных при одном и том же давлении кислорода (образцы 2 и 4). В дальнейшем приводятся спектры только образцов 1, 3–5.

Из приведенных данных видно, что при введении кислорода коэффициент отражения уменьшается, а прозрачность пленок увеличивается (притом, что толщина пленок тоже несколько увеличивается). Оба этих факта естественно связать с появлением оксида кремния и соответственно с уменьшением оптической плотности пленки.

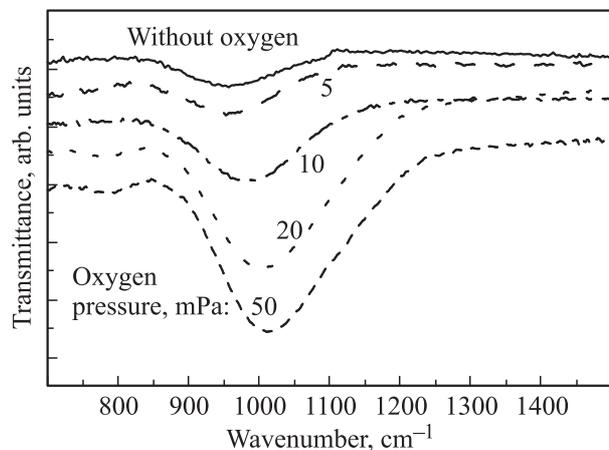


Рис. 1. Спектры ИК пропускания пленок, полученных без кислорода и при различных давлениях кислорода, на подложках монокристаллического кремния.

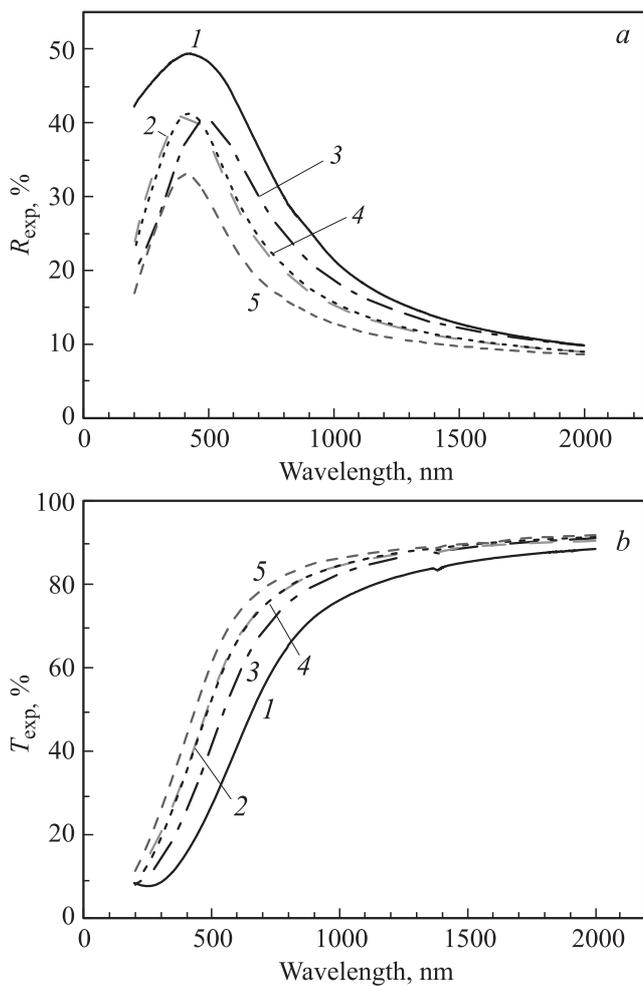


Рис. 2. Спектры отражения (a) и пропускания (b) образцов 1–5. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

На рис. 3, a и b приведены рассчитанные спектры (в шкале энергий фотонов $h\nu$) показателя преломления $n(h\nu)$ и коэффициента экстинкции $k(h\nu)$ образцов 1, 3–5. Для сравнения приведены литературные данные по пористому [9] и аморфному [10] кремнию.

Прежде всего отметим, что в спектрах $n(h\nu)$ и $k(h\nu)$ исследованных пленок наблюдается один широкий пик, что характерно для аморфного кремния в отличие от узких пиков монокристаллического и пористого кремния.

При введении кислорода величина показателя преломления исследованных пленок уменьшается, но остается больше, чем значения $n(h\nu)$ для оксида кремния SiO_x ($n = 1.95\text{--}1.45$ при $x = 1\text{--}2$) [11]. Это позволило сделать вывод, что при введении кислорода в рабочую камеру он взаимодействует только с поверхностью капель и, несмотря на образование большого количества связей Si–O–Si, ядро (центр) капель остается кремниевым, окруженным оксидной оболочкой.

При сравнении полученных результатов с данными по $a\text{-Si}$ [10] надо отметить разницу в соотношениях показателей преломления $a\text{-Si}$ и исследованных пленок в коротковолновой и длинноволновой областях спектра,

при этом что положение максимума кривых (соответствующего ширине энергетической зоны Пенна) практически совпадает с максимумом $a\text{-Si}$. В длинноволновой области пленки nano-Si отличаются от $a\text{-Si}$ прежде всего существенно меньшим показателем преломления, в то время как в коротковолновой части спектра наблюдается обратное соотношение. С увеличением количества кислорода в пленках nano-Si показатель преломления уменьшается во всей области спектра.

Известно, что при энергиях фотонов $h\nu$ вблизи значения ширины запрещенной зоны E_g (когда $k \ll 1$) показатель преломления определяется ближним порядком решетки полупроводника и примерно одинаков для кристаллического и аморфного кремния [12]. В наших же образцах вблизи $h\nu \approx 1$ эВ ($k \ll 1$) показатель преломления пленки вдвое меньше, чем $a\text{-Si}$. Мы объясняем этот факт наличием пустот между наночастицами

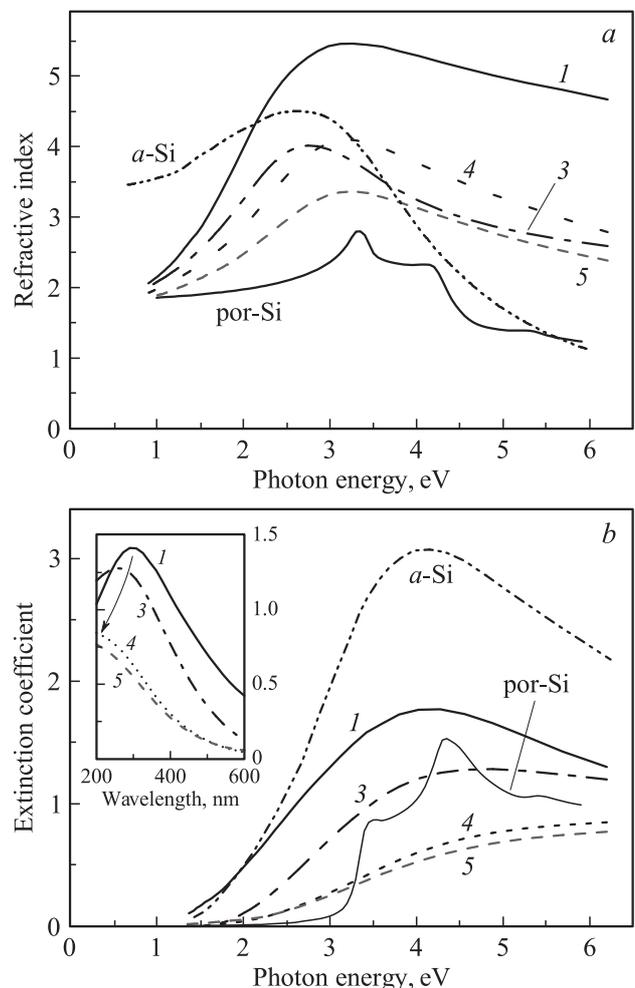


Рис. 3. Спектральные зависимости показателя преломления $n(h\nu)$ (a) и коэффициента экстинкции $k(h\nu)$ (b) для образцов 1, 3–5, а также пористого кремния por-Si [9] и аморфного кремния $a\text{-Si}$ [10]. Номера кривых соответствуют номерам образцов. На вставке (b) стрелкой показан сдвиг максимума коэффициента экстинкции при увеличении количества кислорода в пленке.

кремния в пленке: известно, что даже при плотнейшей упаковке сферических частиц количество материала в слое не превышает 74%. Приведенные на рис. 3 данные для пористого кремния также характеризуются низкими значениями оптических параметров при сохранении вида спектров, типичного для кристаллического кремния.

Поскольку размер наночастиц кремния много меньше длины волны света, можно рассматривать пленку nano-Si как среду с эффективной макроскопической диэлектрической постоянной и использовать приближение эффективной среды Бруггемана [13] для определения доли аморфного кремния в пленке. Расчет для двухкомпонентной эффективной среды (воздух–аморфный кремний) дает объемную долю $a\text{-Si}$ в плотноупакованном слое (без кислорода) $\sim 50\%$.

В коротковолновой части спектра, при $h\nu > 3.5$ эВ, показатель преломления пленок nano-Si спадает с ростом $h\nu$ значительно медленнее, чем для $a\text{-Si}$, и остается достаточно большим даже при $h\nu = 4\text{--}6$ эВ. Мы объясняем этот факт существованием большого количества дефектов и примесей на внутренней, сильно развитой благодаря большому числу наночастиц, поверхности пленки [14]. Прежде всего эти дефекты обусловлены наличием оборванных связей. В пользу этого предположения говорит уменьшение показателя преломления при введении в пленки кислорода: кислород пассивирует поверхность наночастиц и уменьшает количество оборванных связей.

Поведение коэффициента экстинкции исследованных пленок подтверждает сделанные выше выводы — коэффициент экстинкции наших образцов значительно меньше, чем коэффициент экстинкции аморфного кремния. Для плотноупакованного слоя без кислорода это связано с наличием пустот между частицами, а при введении в пленки кислорода — с появлением оксидной оболочки вокруг кремниевых наночастиц. При этом происходит не только уменьшение значений коэффициента экстинкции, но и сдвиг его максимума в коротковолновую область спектра (см. вставку на рис. 3, *b*). Диффузия кислорода приводит к насыщению оборванных связей и образованию связей Si-O вместо Si-Si . Поскольку связь Si-O более сильная, чем Si-Si , происходит увеличение зоны Пенна и наблюдаемое смещение максимума $k(h\nu)$ [15].

Исследования влияния кислорода на интенсивность ФЛ пленок nano-Si [5] подкрепляют объяснения наблюдаемых закономерностей. Так, низкая интенсивность ФЛ образцов nano-Si , полученных в вакууме, является следствием высокой скорости поверхностной рекомбинации и подтверждает наличие большого количества дефектов — оборванных связей на поверхности кремниевых наночастиц. В то же время более интенсивная ФЛ пленок, полученных в атмосфере кислорода, свидетельствует о более эффективной пассивации поверхности наночастиц и уменьшении количества оборванных связей.

4. Заключение

Определены спектры показателя преломления и коэффициента экстинкции пленок nano-Si , полученных

методом лазерного электродиспергирования в вакууме, в том числе при введении кислорода в камеру. Вид спектров оптических постоянных исследованных пленок коррелирует со спектрами для объемного аморфного кремния, однако полученные значения значительно отличаются от значений параметров объемного аморфного кремния. Различия связаны, во-первых, со значительным объемом пустот между наночастицами и, во-вторых, с большим количеством оборванных связей (дефектов) на поверхности наночастиц. С увеличением количества кислорода в пленках значения показателя преломления и коэффициента экстинкции уменьшаются, что отражает процесс пассивации оборванных связей кислородом и уменьшения количества аморфного кремния в пленках.

Авторы благодарны сотрудникам предприятия ОАО «НИИ „Гириконд“» (Санкт-Петербург) Н.Э. Тропиной и А.Н. Тропину за помощь в осуществлении компьютерных расчетов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-02-00576, гранта Президента РФ „Ведущие научные школы“ № НШ 3008.2012.2, программы Отделения физических наук Российской академии наук „Физика новых материалов и структур“, а также ГК № 16.526.12.6017.

Список литературы

- [1] A. Martí, N. López, E. Antolín, E. Cánovas, C. Stanley, C. Farmer, L. Cuadra, A. Luque. *Thin Sol. Films*, **638**, 511 (2006).
- [2] O.M. Sreseli, O.S. El'tsina, L.V. Belyakov, D.N. Goryachev. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 031 914 (2009).
- [3] V.M. Kozhevnikov, D.A. Yavsin, V.M. Kouznetsov, V.M. Busov, V.M. Mikushkin, S.Yu. Nikonov, S.A. Gurevich, A. Kolobov. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**, 1402 (2000).
- [4] С.А. Гуревич, Д.А. Андроников, В.Ю. Давыдов, В.М. Кожевников, И.В. Макаренко, А.Н. Титков, Д.А. Явсин, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин. *Тр. XIV Междунар. симп. Нанопластика и нанопластика* (Н. Новгород, Россия, 2009) с. 333.
- [5] O.S. Yeltsina, D.A. Andronikov, A.V. Kukin, J.S. Vainshtein, O.M. Sreseli. *Phys. Status Solidi C*, **9** (6), 1471 (2012).
- [6] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3161 (1997).
- [7] Ю.В. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977) гл. 2, с. 58.
- [8] E.D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids* (N.Y., Academic Press, 1985).
- [9] <http://refractiveindex.info>
- [10] D.T. Pierce, W.E. Spicer. *Phys. Rev. B*, **5** (8), 3017 (1972).
- [11] H.R. Philipp. *J. Phys. Chem. Sol.*, **32**, 1935 (1971).
- [12] S.H. Wemple. *Phys. Rev. B*, **7**, 3767 (1973).
- [13] D.A.G. Bruggeman. *Ann. der Physik*, **24**, 636 (1935).
- [14] S. Adachi, H. Mori. *Phys. Rev. B*, **62**, 10 158 (2000).
- [15] А.В. Ершов, А.И. Машин, А.Ф. Хохлов, Д.Е. Касьянов, А.В. Нежданов, Н.И. Машин, И.А. Карабанова. *Тр. 1-го совещ. по проекту НАТО „SP-973799 Semiconductors“* (Н. Новгород, Россия, 2001) с. 124.

Редактор Л.В. Шаронова

Optical constants of the silicon nanoparticles thin films obtained by laser electrodispersion technique

*O.S. Yeltsina, D.A. Andronikov, M.Yu. Semerukhin,
D.A. Yavsin, J.S. Vainshtein, O.M. Sreseli, S.A. Gurevich*

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

Abstract In this work, the investigation of films consisting of amorphous silicon nanoparticles obtained by the laser electrodispersion technique is continued. Spectra of optical transmittance and reflectance of the films obtained in vacuum and at different pressures of oxygen, introduced into the chamber in order to passivate the nanoparticles surface, were measured. Spectra of the refractive index and the extinction coefficient were evaluated. The shape of the optical constants spectra correlates with that of the bulk amorphous silicon, but the obtained values differ appreciably from the bulk amorphous silicon parameters. The differences are related with a significant volume of the voids between the nanoparticles as well as with a large amount of the dangling bonds (defects) on the nanoparticles surface. The optical constants values decrease with the increase of the oxygen content in the films, which denotes the oxygen passivation of the dangling bonds.