

УДК 621.315

© 1991

## СПЕКТР ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В УЛЬТРАТОНКИХ АМОРФНЫХ СВЕРХРЕШЕТКАХ Si/SiO<sub>2</sub>

*Е. А. Виноградов, А. В. Заяц, Ф. А. Пудонин*

Исследована структура электронных состояний, обусловленная пространственным квантованием в аморфных сверхрешетках Si/SiO<sub>2</sub> с толщиной слоев < 10 Å. Обнаружено от двух до трех энергетических подзон носителей, возникающих из-за размерного квантования в области разрешенных состояний кремния. Энергетическое положение подзон немонотонно зависит от толщины слоя кремния в сверхрешетке.

Полупроводниковые сверхрешетки вызывают в последнее время значительный интерес благодаря своим уникальным свойствам. Наличие искусственно созданного одномерного периодического потенциала приводит в таких структурах к возникновению квантовых размерных эффектов, оказывающих существенное влияние на их оптические и электрофизические свойства. В режиме пространственного квантования изменение толщины слоев как вещества с более широкой запрещенной зоной (образующего потенциальный барьер), так и полупроводника с более узкой запрещенной зоной (образующего потенциальную яму) приводит к изменению ширины запрещенной зоны, спектрального положения и интенсивности линий люминесценции, ее временных характеристик, изменению подвижности носителей в образованных двумерных полупроводниковых слоях и другим эффектам [1-3]. Все эти зависимости в основном определяются новой в сравнении с объемным веществом структурой энергетических состояний носителей, возникающей в сверхрешетках.

Аморфные сверхрешетки отличаются от кристаллических тем, что, во-первых, единственным периодическим потенциалом в них является одномерный потенциал, созданный чередованием слоев. Во-вторых, для их создания не требуется совместности кристаллических решеток веществ, которые образуют сверхрешетку, что позволяет подбирать компоненты, границы раздела между которыми являются почти атомно резкими (например, α-Si—SiO<sub>2</sub>, α-Si—SiO, α-Si : H—Si : H и др.) [3, 4].

В данной работе изучается влияние пространственного квантования на электронные состояния в аморфных сверхрешетках Si/SiO<sub>2</sub>, в которых толщина слоев кварца составляет 4 монослоя, а толщина кремния меняется от 2 до 4 монослоев. Эффекты, возникающие из-за пространственного квантования, обычно трудно выделить на фоне широкого бесструктурного поглощения аморфных веществ: кроме того, для получения информации из спектра коэффициента поглощения требуется привлечение теоретических моделей, описывающих тип и характер электронного перехода, выбор которых неоднозначен [4, 5]. Применение модуляционной спектроскопии позволяет проявлять в оптических спектрах особенности без привлечения дополнительных моделей [6]. В работе при использовании λ-модуляции в спектрах коэффициента поглощения сверхрешеток выделяются особенности, обусловленные возникновением новых состояний носителей в разрешенных зонах кремния. Исследованы зависимости энергетического положения электронных подзон пространственного квантования от толщины слоев кремния в сверхрешетке.

## 1. Эксперимент

Исследовавшиеся аморфные сверхрешетки, образованные слоями кремния и двуокиси кремния, были получены методом радиочастотного магнетронного распыления [7]. В качестве подложки использовался плавный кварц. Параметры сверхрешеток приведены в таблице. Резкость границ раздела слоев сверхрешетки и их периодичность подтверждаются данными профильной электронной Оже-спектроскопии и электронной микроскопии [7].

Спектры пропускания и отражения записывались для нормального падения света на образец при комнатной температуре. В качестве источника света непрерывного спектра применялась иодидная лампа «Narva» (100 Вт), излучение которой пропускалось через монохроматор МДР-23.

Параметры сверхрешеток Si/SiO<sub>2</sub>

Номер образца	Толщина слоя, Å		Полная толщина сверхрешетки, Å
	Si	SiO <sub>2</sub>	
1	2.7	10	667
2	5.5	10	889
3	8.2	10	737
4	11.0	10	629

Сигнал регистрировался при помощи ФЭУ-79 или ФЭУ-62. Для получения производных от оптических спектров по длине волны применялся метод модуляции длины волны ( $\lambda$ -модуляция). При этом выходное зеркало монохроматора колебалось с частотой  $\Omega=32$  Гц. С помощью системы синхронного детектирования, настроенной на частоту модуляции, регистрировался сигнал, пропорциональный

первой производной от спектра пропускания  $T_{\omega}$  или отражения  $R_{\omega}$  [8]. При использованных в работе глубинах модуляции и щелях спектрального разрешения было не хуже 1 мэВ.

При исследовании пропускания или отражения пленок с толщинами, соответствующими полной толщине изучаемых сверхрешеток, в коротковолновой области могут проявиться интерференционные эффекты. Для исключения их влияния на получаемые результаты исследовались спектры пропускания  $T(\lambda)$  и спектры отражения  $R(\lambda)$  сверхрешеток. Тогда

$$T(\lambda) + R(\lambda) = \beta(\lambda) \exp(-ad), \quad (1)$$

где  $a$  — коэффициент поглощения, а  $\beta(\lambda)$  плавно зависит от длины волны падающего света. Для исследуемых сверхрешеток в рассматриваемом спектральном диапазоне  $\beta(\lambda)=1$  и меняется мало. Производная от коэффициента поглощения определяется формулой

$$d\alpha/d\lambda \sim (R_{\omega} + T_{\omega})/(R + T). \quad (2)$$

Как показывают экспериментальные данные, основной вклад в (2) дает член  $T_{\omega}$ ; влияние других членов, содержащих  $\beta(\lambda)$  или  $n(\lambda)$ , приводит к незначительному сглаживанию особенностей дифференциальных спектров  $d\alpha/d\lambda$ .

## 2. Результаты и их обсуждение

Спектральные зависимости коэффициента поглощения сверхрешеток, полученные из спектров пропускания и отражения по (2), представлены на рис. 1, а. На длинноволновом краю спектра наблюдается слабое поглощение, обусловленное, по-видимому, наличием распределенных локализованных состояний в запрещенной зоне аморфных веществ. Чем тоньше слой кремния в сверхрешетке, тем более сильное поглощение в этой области по отношению к его максимальному значению. Т. е. для более тонких слоев Si увеличивается плотность распределенных состояний вблизи краев запрещенной зоны. Исследования комбинационного рассеяния

в этих же сверхрешетках [9] показывают возрастание структурной неупорядоченности слоев кремния при уменьшении их толщины, вызванное отклонением угла между связями Si—Si от тетраэдрического. Это должно приводить к росту плотности состояний в хвостах зон, что и отражается в спектрах поглощения. По мере роста энергии фотонов коэффициент поглощения увеличивается, достигая максимума для  $\hbar\omega \sim 3$  эВ, причем максимум  $\alpha(\hbar\omega)$  сдвигается в сторону более высоких энергий при уменьшении толщины слоев кремния в сверхрешетке и происходит перераспределение поглощения по спектру (рис. 1, а). Абсолютное значение коэффициента поглощения в максимуме при этом тоже уменьшается. Последующее уменьшение поглощения на коротковолновом краю спектра связано с уменьшением плотности разрешенных состояний носителей для таких высоких энергий. Применение модуляционной спектроскопии позволяет выделить в этих бесструктурных линиях поглощения ряд особенностей (рис. 1, б). Дифференциальные спектры имеют ха-

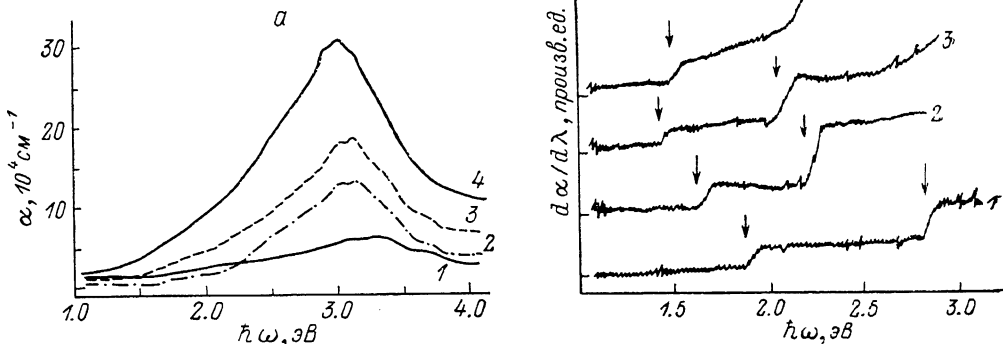


Рис. 1. Спектры коэффициента поглощения аморфных сверхрешеток Si/SiO<sub>2</sub> (а) и  $\lambda$ -модулированного поглощения аморфных сверхрешеток Si/SiO<sub>2</sub> (б).

Номер спектра соответствует номеру образца в таблице.

рактерную ступенчатую форму для всех исследовавшихся сверхрешеток.

Ширина запрещенной зоны у кварца значительно больше, чем у другой компоненты сверхрешетки  $\alpha$ -кремния (разница между ними составляет около 7 эВ), поэтому особенности оптических свойств (поглощения и люминесценции) сверхрешетки обуславливаются в первую очередь структурой электронных состояний в зоне проводимости и валентной зоне полупроводника. Для объемных аморфных полупроводников поглощение при переходах между параболическими валентной зоной и зоной проводимости вблизи края запрещенной зоны Тауца  $E_0$  описывается законом [5]

$$\alpha(\hbar\omega) n(\hbar\omega)^{\pm 1} \sim (\hbar\omega - E_0)^2 \theta(\hbar\omega - E_0), \quad (3)$$

где  $\alpha(\hbar\omega)$  — коэффициент поглощения,  $n$  — показатель преломления,  $\theta(x)$  — ступенчатая функция, а показатель степени  $+1$  или  $-1$  зависит от выбранной модели [4, 5]. Зависимость  $\alpha(\hbar\omega)$  вдали от края фундаментального поглощения определяется в аморфных полупроводниках плотностью состояний в разрешенных зонах, так как правило отбора по волновому вектору носителей в таких веществах снято. Если толщина слоя полупроводника  $L$  настолько мала, что электроны находятся в режиме размерного квантования ( $L$  меньше длины свободного пробега электрона), то зона проводимости и валентная зона разбиваются на  $k$  подзон, обусловленных энергетическими уровнями носителей в потенциальной яме  $L$  (или в случае сверхрешетки — в периодической структуре из потенциальных ям). Тогда для переходов электронов между валентной зоной и зоной проводимости должно выполняться правило отбора  $\Delta k=0$ , т. е. переходы

разрешены между соответствующими подзонами пространственного квантования, и коэффициент поглощения [6]

$$\alpha(\hbar\omega) n\hbar\omega \sim \sum_k (\hbar\omega - E_k) \Theta(\hbar\omega - E_k), \quad (4)$$

где  $E_k$  — расстояние между подзонами с номером  $k$ , возникающими из-за размерного квантования в зоне проводимости и валентной зоне.

Структура спектра поглощения, описываемого (4), оказывается слабой и трудно отделяемой от (3). Но в модуляционных спектрах регистрируется производная по длине волны, которая в случае (4) имеет вид, совпадающий с тем, который наблюдается в спектрах (рис. 1, б).

$$d\alpha/d\lambda \sim \sum_k E_k \Theta(\hbar\omega - E_k). \quad (5)$$

В то же время для спектра типа (3)  $d\alpha/d\lambda$  оказывается плавной бесструктурной функцией. Отличие реальных спектров (рис. 1, б) от вида (5) вы-

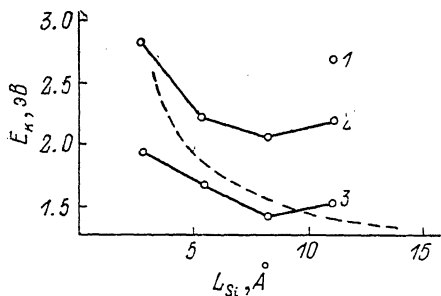


Рис. 2. Зависимость положения энергетических подзон носителей от толщины слоев кремния в сверхрешетке (толщина слоев кварца 10 Å). Теоретическая зависимость для модели прямоугольного потенциала (штрихи).

1 —  $k=2$ , 2 — 1, 3 — 0.

звано тем, что при получении формулы (5) не принималась во внимание слабая зависимость  $n$  ( $\lambda$ ) и не учитывался коэффициент  $\beta$  ( $\lambda$ ) при обработке модуляционных спектров (2).

Таким образом, наблюдаемый вид спектров  $\lambda$ -поглощения показывает наличие в спектре электронных состояний подзон, возникающих из-за пространственного квантования. Из модуляционных спектров можно непосредственно определить энергетическое расстояние между подзонами с одинаковыми  $k$ : оно совпадает с положением соответствующих ступенек в дифференциальных спектрах. Наиболее низкоэнергетичная особенность в спектрах определяется переходами между ближайшими подзонами (с  $k=0$ ) зоны проводимости и валентной зоны. Именно это энергетическое расстояние  $E_{k=0}$  будет определять ширину запрещенной зоны сверхрешетки. Более коротковолновые «ступеньки» соответствуют переходам для подзон с  $k=1$ . В образце № 4 наблюдаются даже переходы между подзонами  $k=2$ . Для других образцов более высокоэнергетических подзон не видно, по-видимому, из-за того, что они попадают в область, где существенно сказывается понижение плотности состояний в разрешенных зонах кремния.

Зависимость положения  $E_k$  от толщины слоев кремния в сверхрешетке представлена на рис. 2. Ширина запрещенной зоны изучаемых сверхрешеток  $E_0$  значительно превосходит ширину запрещенной зоны объемного аморфного кремния  $E_g=0.9$  эВ. Как для  $E_0$ , так и для  $E_1$  зависимость (рис. 2) является немонотонной. Аналогичная немонотонная зависимость  $E_0$  от периода сверхрешеток Si/SiO<sub>2</sub> наблюдалась ранее [10] при изменении толщины слоев кварца. Увеличение запрещенной зоны в таких же сверхрешетках происходит и при уменьшении толщины слоев кремния ниже 60 Å при неизменной толщине SiO<sub>2</sub> 25 Å [11]. Немонотонные зависимости  $E_k$  от толщины слоев компонент не могут быть объяснены, если при изменении толщины меняется только период потенциала в сверхрешетке. По-видимому, для таких тонких слоев кремния (2—10 монослоев) при изменении их толщины меняется форма или глубина потенциального

рельефа или же от толщины Si зависит эффективная масса носителей: глубина потенциальной ямы уменьшается или эффективная масса растет при уменьшении толщины слоев кремния. Это будет приводить к тому, что для сверхрешеток с более толстыми слоями кремния конкуренция между эффектами, связанными с уменьшением периода потенциала и уменьшением его глубины, приводит к немонотонной зависимости энергетического положения подзон носителей, а при более тонких слоях Si (2—6 монослоев) сдвиг в более коротковолновую сторону оказывается менее сильным, чем следовало бы ожидать в модели Кронига—Пенни, если бы менялся только период потенциала (рис. 2).

Из-за большой глубины потенциальных ям в сверхрешетках Si/SiO<sub>2</sub> влияние на нее толщины слоев не должно сильно сказываться. Изменение же формы потенциала, например, при изменении плотности зарядов на поверхности раздела Si—SiO<sub>2</sub> для слоев разной толщины приводит к немонотонности в зависимостях ширины запрещенной зоны [9]. Увеличение эффективной массы носителей может быть обусловлено влиянием поляронного вклада, возрастающего при уменьшении толщины слоев [12].

Таким образом, исследование поглощения короткопериодических сверхрешеток Si/SiO<sub>2</sub> показывает наличие в спектре разрешенных состояний кремния подзон носителей, возникающих из-за пространственного квантования, обусловленного наличием одномерного потенциала, созданного чередованием слоев кремния и кварца. Наблюдается тенденция сдвига ширины запрещенной зоны и более высоких энергетических подзон в коротковолновую сторону при уменьшении толщины слоя кремния в сверхрешетке, хотя эта зависимость имеет немонотонный характер и не описывается моделью Кронига—Пенни для прямоугольного потенциала. По-видимому, для сверхрешеток, образованных ультратонкими слоями кремния и кварца (вплоть до десяти монослоев), форма потенциального рельефа сверхрешетки меняется при изменении толщины слоев или же для таких тонких слоев эффективная масса носителей начинает зависеть от толщины кремния. Ширина запрещенной зоны сверхрешеток Si/SiO<sub>2</sub> меняется с уменьшением толщины слоев кремния от 8 до 2 монослоев при толщине слоев кварца 4 монослоя в пределах ~1.5÷2 эВ. Относительная плотность распределенных локализованных состояний в хвостах разрешенных зон увеличивается в сверхрешетках с более тонкими слоями Si.

#### Список литературы

- [1] Hirose M., Miyazaki S. // J. Non-Cryst. Sol. 1984. V. 66. P. 327—238.
- [2] Murayama Y. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 2500—2507.
- [3] Collins R. W., Huang C.-Y. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 2910—2913.
- [4] Kalem S. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 8837—8841.
- [5] Frova A. // Tetrahedrally—Bonded Amorphous Semiconductors. / Ed. D. Adler. N. Y.: Plenum, 1985. P. 271.
- [6] Hattori K., Mori T., Okamoto H., Hamakawa Y. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 825—828.
- [7] Плотников А. Ф., Пудонин Ф. А., Стопачинский В. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. С. 443—446.
- [8] Георгобиани А. Н., Грузинцев А. Н., Озеров Ю. В., Тигиняну И. М. // Тр. ФИАН. 1985. Т. 163. С. 39—101.
- [9] Денисов В. Н., Маврин Б. Н., Пудонин Ф. А., Виноградов Е. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 7. С. 2174—2177.
- [10] Виноградов Е. А., Макаров Г. И. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 10. С. 111—114.
- [11] Крюков С. А., Плотников А. Ф., Пудонин Ф. А., Стопачинский В. Б. // Кр. сообщ. по физике. 1986. № 5. С. 34—37.
- [12] Покатилов Е. П., Фомин В. М., Берил С. И. Колебательные возбуждения, поляроны и экситоны в многослойных системах и сверхрешетках. Кишинев: Штиинца, 1990. С. 278.