

Состав и оптические свойства аморфных пленок $a\text{-SiO}_x : \text{H}$ с нанокластерами кремния

© В.А. Терехов*, Е.И. Теруков⁺, Ю.К. Ундалов⁺, Е.В. Паринава*, Д.Е. Спирин*, П.В. Середин*, Д.А. Минаков*, Э.П. Домашевская*

* Воронежский государственный университет, 394006 Воронеж, Россия

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

E-mail: ftt@phys.vsu.ru

(Получена 28 мая 2015 г. Принята к печати 9 июня 2015 г.)

Исследованы фазовый состав и оптические свойства гидрированных аморфных пленок субоксида кремния ($a\text{-SiO}_x : \text{H}$) с нанокластерами кремния. Методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии установлено, что с помощью модуляции DC-разряда можно получить пленки субоксида кремния с разной степенью окисления и с различной концентрацией кластеров аморфного кремния. В пленках с содержанием ncl-Si около 50% наблюдается край оптического поглощения, экстраполяция которого дает оценки оптической ширины запрещенной зоны около 3.2–3.3 эВ. При этом в видимой области наблюдаются довольно интенсивные полосы фотолюминесценции, положение максимумов которых свидетельствует о формировании в этих пленках нанокластеров кремния с размерами 2.5–4.7 нм в зависимости от состава пленки.

1. Введение

Аморфные пленки с нанокластерами кремния представляют собой новый интересный материал как с точки зрения физики и технологии, так и возможных практических приложений. Благодаря размерному квантованию такие пленки могут обладать фотолюминесценцией, положение максимума которой будет определяться размерами нанокластеров, что открывает новые технологические низкотемпературные возможности формирования светоизлучающих структур. При этом оптические свойства пленок с нанокластерами будут определяться концентрацией и размерами нанокластеров в широкозонной матрице. Однако отсутствие дальнего порядка в атомной структуре неоднофазной пленки существенно затрудняет применение к ним стандартных дифракционных методик анализа нанокристаллических фаз. Поэтому для диагностики аморфных нанокомпозитов следует использовать спектроскопические методы, чувствительные к ближайшему порядку атомов, формирующих структурную сетку аморфного нанокомпозита. К числу таких высокочувствительных методов относится рентгеновская спектроскопия, так как рентгеновские эмиссионные полосы, образующиеся в результате переходов электронов из валентной зоны на основной уровень и отражающие локальную парциальную плотность валентных состояний, будут чувствительны к характеру химического окружения излучающего атома. Как показано в работе [1], исследуя тонкую структуру эмиссионных полос в исследуемых объектах и сопоставляя ее с тонкой структурой в эталонных соединениях, можно определить вклад различных химических фаз в формировании композита.

Целью настоящей работы было исследование состава аморфных пленок субоксида кремния, содержащих нанокластеры кремния ($a\text{-SiO}_x : \text{H} + \text{ncl-Si}$), методом ультра-

мягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС), а также их оптических свойств для выяснения роли нанокластеров кремния в формировании спектров оптического поглощения (ОП) и фотолюминесценции (ФЛ) этих пленок.

2. Методика эксперимента

Аморфные пленки субоксида кремния ($a\text{-SiO}_x : \text{H}$) с нанокластерами кремния (ncl-Si) толщиной 400 нм были получены с помощью модулированной плазмы dc-магнетрона при температуре подложки $T_s = 265^\circ\text{C}$ [2]. В качестве рабочего газа использовалась смесь 80%Ar + 20%SiH₄ с добавлением кислорода ~ 15.5 мол.%. Модуляция плазмы осуществлялась путем многократного (до 180 раз) включения на время $t_{\text{on}} = 5, 10$ и 15 с и выключения на время $t_{\text{off}} = 1, 5$ и 10 с магнита dc-магнетрона, причем всегда $\Sigma t_{\text{on}} = 2700$ с. За счет эффекта самоиндукции в момент выключения магнита ток в катушке резко возрастает, что приводит к активации процессов ионизации кислорода, аргона и диссоциации силана. В плазме увеличивается концентрация ncl-Si. Концентрация ионов кислорода обоих знаков также возрастает, что приводит к увеличению потока ncl-Si, поверхность которых заряжена „прилипшими“ ионами кислорода, в сторону электродов. Все это, вместе взятое, приводит к появлению заметных количеств ncl-Si в пленках $a\text{-SiO}_x : \text{H}$ [3]. При этом состав матрицы $a\text{-SiO}_x : \text{H}$, концентрация и размер ncl-Si в плазме и в пленке изменялись в зависимости от значений t_{on} , t_{off} и их сочетаний. Эмиссионные спектры $L_{2,3}$ Si были получены на модернизированном ультрадлинноволновом рентгеновском спектрометре РСМ-500 [4] при возбуждении электрон-

ным пучком. При этом использовалась энергия электронов 3 кэВ, что соответствовало глубине анализа 60 нм.

Оптические свойства образцов изучались в диапазоне 6.5–1.4 эВ с помощью прибора LAMBDA 650 фирмы Perkin Elmer, оснащенного универсальной приставкой URA, позволяющей получать спектры отражения в интервале углов падения от 8 до 80°. Рабочая схема приставки позволяет получать абсолютное отражение. Спектры отражения нами были получены при различных углах падения в диапазоне 8–67°. Так как при съемке электромагнитное излучение проникает через тонкую пленку и, отражаясь от подложки, снова проходит через пленку, то мы получаем так называемые спектры отражения-пропускания. Для расчета коэффициента поглощения мы использовали спектры пропускания-отражения при максимальном для прибора угле падения излучения на структуру 67°. Далее с использованием возможностей программы Omnic спектр пропускания-отражения был перестроен в спектр поглощения с учетом формулы Ламберта–Бугера: $T = \exp(-D)$, где T — пропускание, D — оптическая плотность. Далее проводился графический анализ спектров, что позволило выявить довольно большой участок с линейной зависимостью квадрата оптической плотности от энергии квантов, что может указывать на наличие в этой спектральной области прямых разрешенных переходов. Линейная экстраполяция данных участков к нулевому значению позволила определить энергию прямых переходов.

Люминесцентные свойства пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H} + \text{ncl-Si}$ исследовались на экспериментальной установке с использованием оптико-волоконного спектрометра USB4000-VIS-NIR фирмы Ocean Optics. С помощью этой модели прибора можно существенно снизить потери при прохождении пучка фотонов от источника люминесценции до спектрометра [5]. Возбуждение люминесценции проводилось лазерными диодами на длинах волн 405 и 365 нм. Плотность мощности возбуждающего излучения не превышала 20 мВт/см². Излучение от лазера, а также сигнал с образца проходил по оптоволокну диаметром 600 мкм (QP600, Ocean Optics). Так как наряду с люминесцентным излучением по волноводу может возвращаться часть стимулирующего излучения, в оптической схеме были использованы поглощающие фильтры Longpass, которые пропускают исключительно люминесценцию с образцов. Спектральный диапазон работы прибора составлял 350–1050 нм.

3. Результаты и обсуждение

Исследования $L_{2,3}$ -спектров Si пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H} + \text{ncl-Si}$ и сопоставление этих спектров со спектрами эталонных структур $a\text{-Si:H}$, $\text{SiO}_{0.47}$ [6], $\text{SiO}_{1.3}$ [6] и SiO_2 (рис. 1) показали, что в зависимости от условия получения, т. е. времен включения и выключения магнитного поля (плазмы), форма этих спектров, а следовательно, и состав меняются в широких пределах, от спектра,

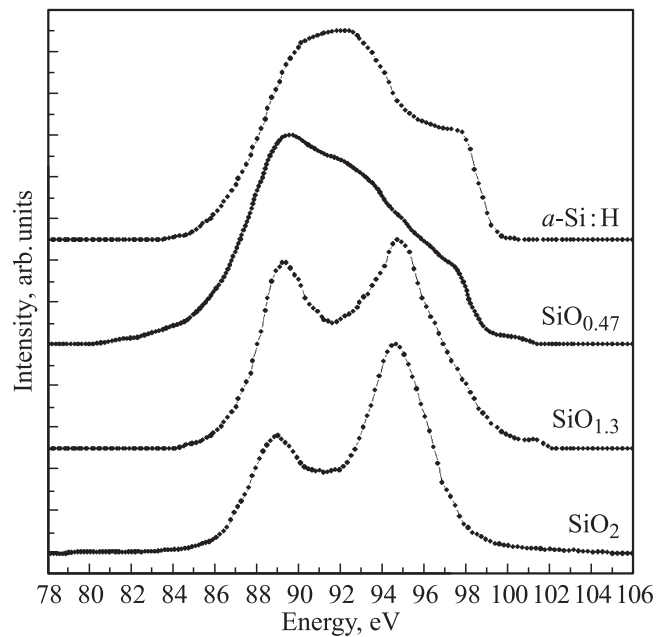


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные $L_{2,3}$ -спектры Si эталонных образцов на глубине исследования 60 нм.

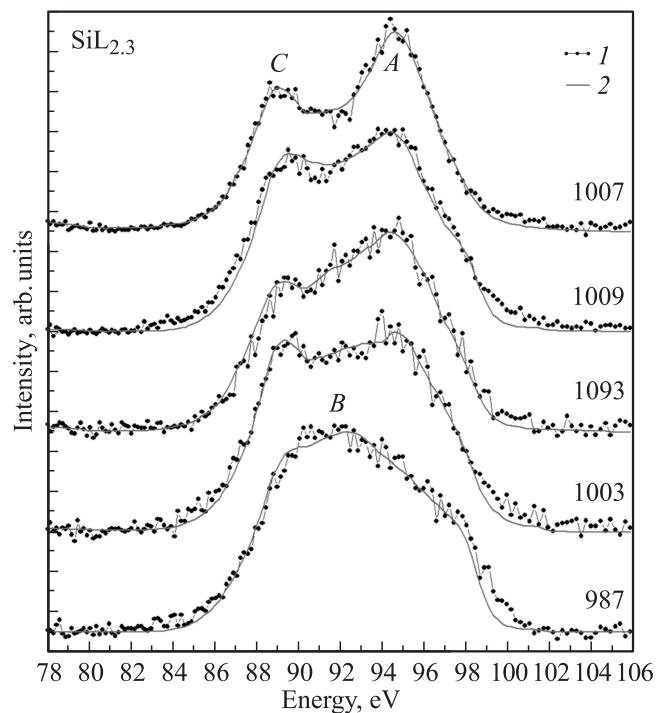


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные $L_{2,3}$ -спектры Si образцов на глубине исследования 60 нм: 1 — экспериментальные спектры, 2 — модельные спектры.

близкого к SiO_2 , до спектра, близкого к спектру $a\text{-Si:H}$. На рис. 2 выборочно приведены экспериментальные $L_{2,3}$ -спектры Si (точками) образцов, заметно отличающихся характером распределения валентных электронов. Из рисунка видно, что в образце № 1007 характер рас-

Состав исследуемых образцов по данным метода УМРЭС и ИК-спектроскопии

Образец	Содержание ncl-Si (%) в пленках $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ (по данным УМРЭС)	Значение x в $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ (по данным УМРЭС)	Значение x в $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ (по данным ИК-спектроскопии)
1007	15	1.67	1.6
1009	45	1.63	1.54
1093	50	2	1.39
1003	53	1.8	1.5
987	76	1.3	1.02

пределения валентных электронов в $L_{2,3}$ -спектре представляет собой нечто среднее между соответствующими спектрами SiO_2 и $\text{SiO}_{1,3}$ (рис. 1) и характеризуется двумя основными максимумами плотности состояний A и C с хорошо выраженным минимумом между ними. При этом главный максимум A обусловлен гибридизацией $\text{Si } 3s$ - и $\text{O } 2p$ -состояний [6]. В образце № 1009 максимум C начинает приближаться по относительной интенсивности к максимуму A , что говорит об уменьшении средней степени окисления кремния в пленке $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ (ср. $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры $\text{SiO}_{1,3}$ и SiO_2) (рис. 2). При этом начинает проявляться особенность между ними в виде плеча в области энергий 91–93 эВ. Так как в этой области находится главный широкий максимум, свойственный $a\text{-Si:H}$ (см. рис. 1), то это может быть обусловлено существенным ростом содержания кластеров ncl-Si в

пленке. Далее в образцах № 1093 и № 1003 эта тенденция усиливается, что говорит о дальнейшем росте содержания ncl-Si в пленке $a\text{-SiO}_x\text{:H}$. Наконец, в образце № 987 характер $L_{2,3}$ -спектра Si в соответствии с распределением валентных электронов становится похожим на распределение в $a\text{-Si:H}$ (рис. 1), что говорит о преобладании в этой пленке аморфного кремния.

Если воспользоваться программой, предложенной для моделирования спектров с помощью эталонных спектров в нашей работе [1], то можно оценить вклад различных оксидных фаз SiO_x и аморфного кремния, приведенных на рис. 1, в формировании структурной сетки пленки субоксида $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ с включениями кремния. Результаты этого моделирования для образцов, экспериментальные спектры которых представлены на рис. 2 точками, приведены на тех же спектрах в виде тон-

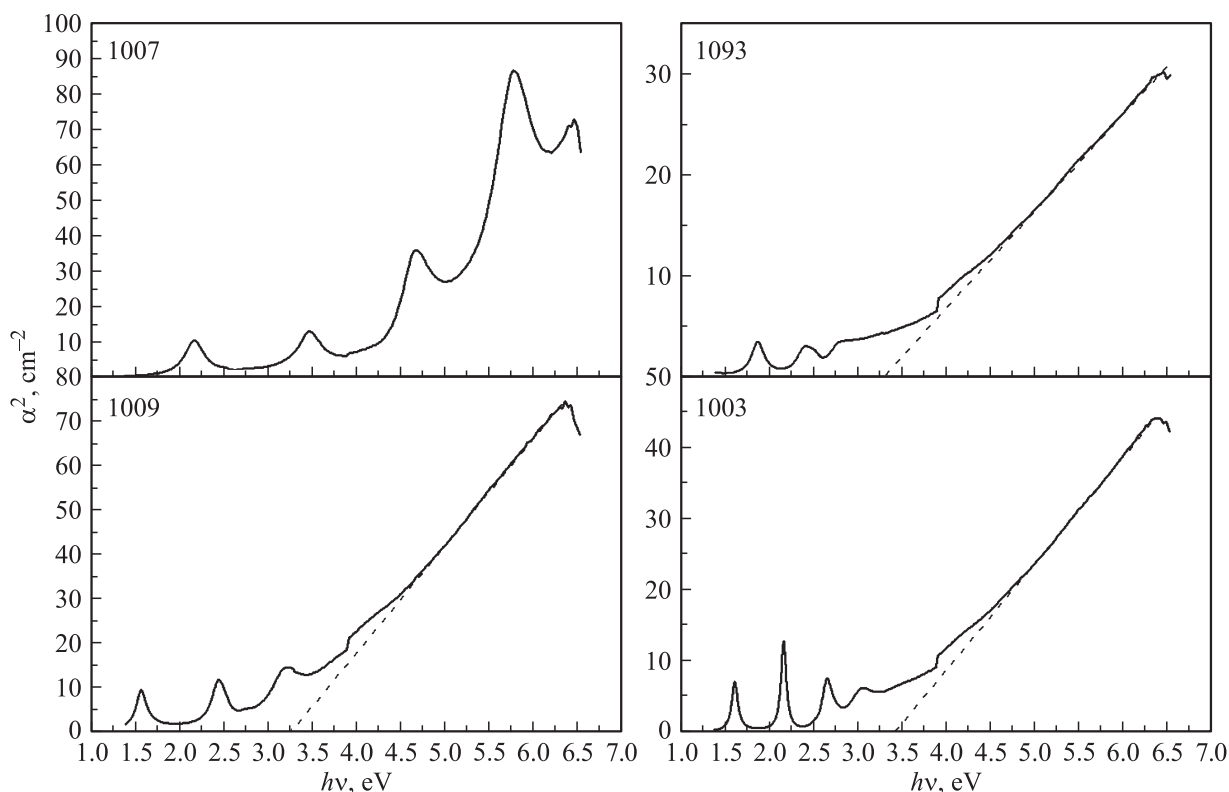


Рис. 3. Спектры оптического поглощения образцов № 1093, 1003, 1007, 1003.

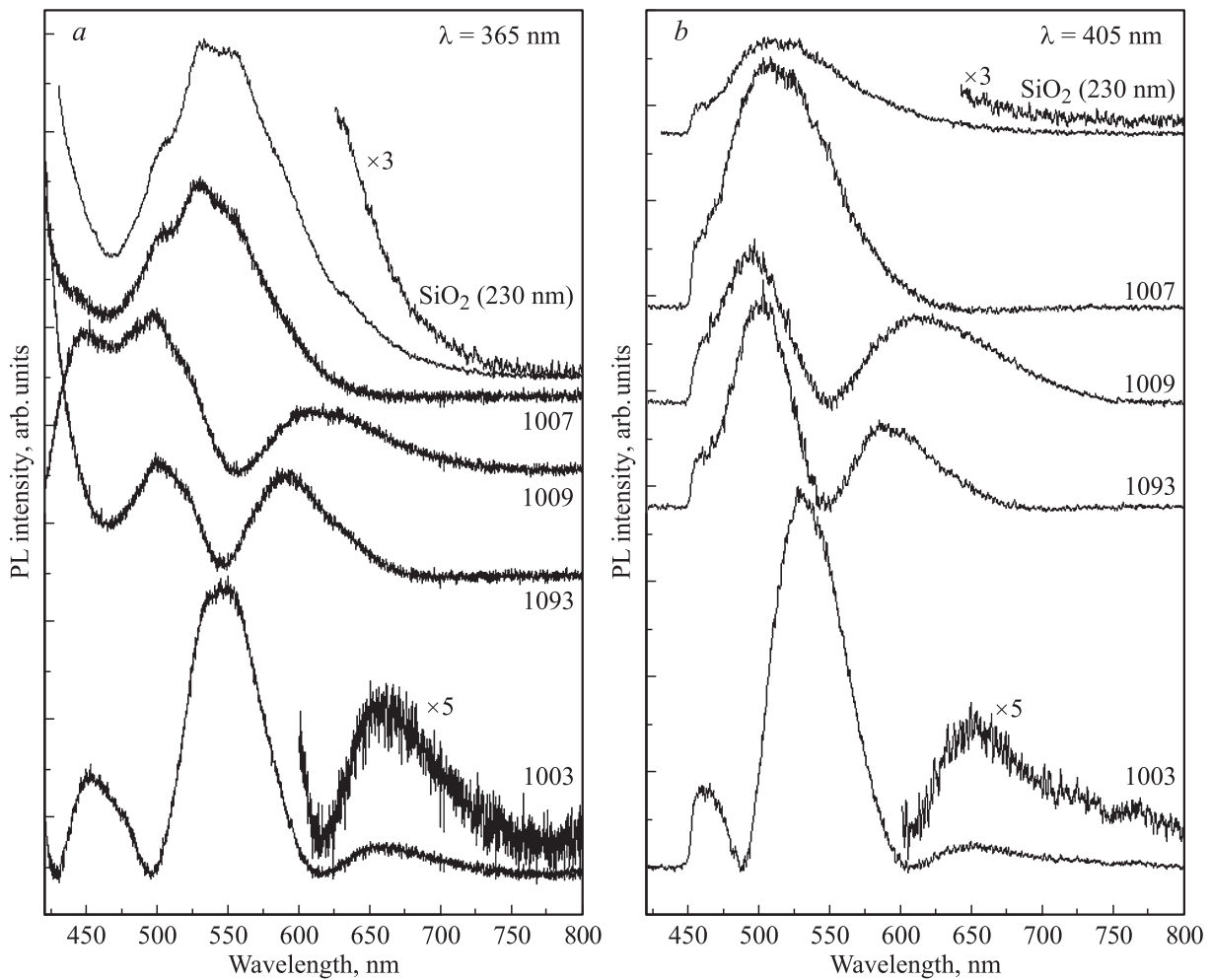


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции образцов № 1007, 1009, 1003, 1093 и эталонного образца диоксида кремния SiO_2 (толщина 230 нм), полученные при возбуждении лазерными диодами 365 (а) и 405 нм (б).

ких линий. Близость этих линий к экспериментальным точкам спектра свидетельствует об адекватности моделирования. При этом программа при близости модельного спектра к экспериментальному выдает относительный вклад спектров эталонных фаз [1], т.е. примерное содержание различных аморфных фаз в структуре пленки.

Таким образом, оценка содержания в пленке субоксида кластеров аморфного кремния проводилась по результатам моделирования. Данные по содержанию ncl-Si во всех изученных пленках приведены в таблице. Для оценки средней степени окисления кремния, т.е. содержания кислорода x в различных пленках $a\text{-SiO}_x : \text{H}$, был учтен относительный вклад спектров субоксидов с различным соотношением атомов кремния и кислорода [5]. Эти данные также приведены в таблице. Кроме того, в той же таблице приведены оценки степени окисления кремния по данным ИК-спектроскопии [7], которые показывают довольно хорошее согласие с данными УМРЭС.

Поскольку пленки $a\text{-SiO}_x$ с нанокластерами кремния представляют интерес с точки зрения их оптических свойств, то для пленок с самым малым ($\sim 15\%$) и сред-

ним ($\sim 45\text{--}55\%$) содержанием кластеров кремния в матрице $a\text{-SiO}_x : \text{H}$ были проведены исследования спектров поглощения и фотолюминесценции в видимой области. Пленки с большим содержанием кластеров аморфного кремния представляли собой уже не нанокластеры кремния в матрице субоксида, а, наоборот, кластеры субоксида в матрице $a\text{-Si} : \text{H}$ и не представляли интереса.

Из-за того что все исследованные пленки были сформированы на подложке кремния, съемка спектров пропускания в видимой области была невозможна, поэтому данные о коэффициенте поглощения были рассчитаны, как упомянуто выше, по спектрам пропускания-поглощения. Данные этих расчетов приведены на рис. 3.

Согласно этому рисунку, при относительно малом содержании нанокластеров кремния в матрице $a\text{-SiO}_x : \text{H}$ в видимой области хорошо наблюдается интерференционная структура и рост общего поглощения при $h\nu > 3.5$ эВ. При содержании ncl-Si около 50% во всех трех пленках, кроме интерференционной структуры в области энергии 1.5–3 эВ, хорошо наблюдается достаточно пологий край в области энергий фотонов 4–6.2 эВ. Экстраполяция этого края дает значение

3.25–3.3 эВ, что свидетельствует о формировании в пленках $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$ при большом содержании нанокластеров довольно широкой примесной подзоны при значительном уменьшении оптической запрещенной зоны.

По интерференционной структуре была рассчитана толщина пленки, которая оказалась близка к 400 нм, что хорошо согласуется с технологическими данными. При этом показатель преломления в области интерференционной структуры имеет значение $n \approx 2.14$.

Далее были получены спектры фотолюминесценции этих образцов, а также для сопоставления был получен спектр ФЛ от пленки SiO_2 (термически окисленного $c\text{-Si}$) толщиной 230 нм (рис. 4).

Как можно было ожидать, спектр ФЛ для пленки с малым содержанием ncl-Si в матрице $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$ (№ 1007) подобен спектру фотолюминесценции пленки SiO_2 (термически окисленного $c\text{-Si}$) и обусловлен дефектами в оксидной структуре. Однако рост концентрации нанокластеров кремния до 45% приводит к появлению мощной полосы ФЛ в области 550–750 нм с максимумом при $\lambda = 611$ нм ($h\nu = 2.03$ эВ). Кроме того, рядом с ним наблюдается слабо выраженный максимум примерно при $\lambda = 638$ нм ($h\nu = 1.94$ эВ). При увеличении концентрации ncl-Si до 50% (рис. 4) эта полоса ФЛ смещается в коротковолновую сторону, так что максимум находится при $\lambda = 585\text{--}590$ нм ($h\nu = 2.12\text{--}2.10$ эВ). Дальнейший рост содержания нанокластеров до 53% прежде всего приводит к длинноволновому сдвигу полосы ФЛ, так что ее максимум уже находится при $\lambda = 650$ нм ($h\nu = 1.91$ эВ). При этом наблюдается перестройка интенсивности спектра ФЛ в длинноволновую сторону в области дефектного оксида так, что главный максимум находится уже при $\lambda = 530$ нм ($h\nu = 2.34$ эВ). Кроме того, с длинноволновой стороны этой полосы при $\lambda = 700$ нм (рис. 4) наблюдаются слабо выраженное плечо ($\lambda = 725$ нм ($h\nu = 1.71$ эВ)) и максимум при $\lambda = 770$ нм ($h\nu = 1.62$ эВ).

Таким образом, результаты исследования спектров фотолюминесценции показывают, что наличие в пленке $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$ достаточного количества нанокластеров кремния приводит к появлению с длинноволновой стороны от полосы ФЛ дефектного оксида (см. рис. 4) достаточно интенсивных и широких полос фотолюминесценции. Появление этих полос при $\lambda \geq 600$ нм ($h\nu < 2.07$ эВ) можно однозначно связать с фотолюминесценцией нанокластеров кремния [8–10,2]. При этом, согласно экспериментальным зависимостям энергии максимумов ФЛ от размера нанокластеров, сформированных лазерной абляцией [8] и ионным распылением кремниевой мишени [9] в образце с концентрацией ncl-Si около 45% и положением пика ФЛ ~ 2.03 эВ, размер кластеров составляет ~ 2.6 нм. При увеличении содержания ncl-Si до 50% в соответствии со сдвигом максимума ФЛ до 2.12 эВ, размер кластеров немного уменьшается, до 2.5 нм. Однако дальнейшее небольшое увеличение концентрации ncl-Si до 53%, согласно данным по ФЛ (рис. 4), приводит к росту их размеров до 3 нм с появлением кластеров с

размерами 3.7 и 4.7 нм. С одновременным спадом люминесценции кластеров кремния. Из этого следует, что при концентрации нанокластеров $> 50\%$ начинается их коалесценция в более крупные и происходит формирование матрицы аморфного кремния уже с включениями кластеров субоксида кремния вместо оксидной матрицы с включениями в нее нанокластеров кремния. Появление кластеров субоксида кремния, видимо, и приводит к интенсивной люминесценции в области 500–600 нм, что согласуется с данными работы [8].

4. Заключение

Таким образом, в работе методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии показано, что с использованием модулированной DC -плазмы с различным временем включения и выключения магнитного поля можно получать пленки субоксида кремния с различной концентрацией кластеров кремния в широких пределах. При этом в пленках с содержанием ncl-Si около 50% наблюдается край оптического поглощения, экстраполяция которого дает оценки оптической ширины запрещенной зоны около 3.2–3.3 эВ. При этом в видимой области наблюдаются довольно интенсивные полосы ФЛ, положение максимумов которых свидетельствует о формировании в этих пленках нанокластеров кремния с размерами 2.5–4.7 нм в зависимости от состава пленки.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.574.21.0093. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57414X0093.

Список литературы

- [1] V.A. Terekhov, V.M. Kashkarov, E.Yu. Manukovskii, A.V. Schukarev, E.P. Domashevskaya. *J. Electron Spectroscopy and Relat Phenomena*, **114–116**, 895 (2001).
- [2] О.Б. Гусев, Ю.С. Вайнштейн, Ю.К. Ундалов, О.С. Ельцина, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков, О.М. Сресели. *Письма ЖЭТФ*, **94** (5), 402 (2011).
- [3] Ю.К. Ундалов, Е.И. Теруков. *ФТП*, **49** (7), 887 (2015).
- [4] Т.М. Зимкина, В.А. Фомичев. *Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия* (Л., Изд-во ЛГУ, 1971) с. 132.
- [5] И.Н. Сарычева О.О. Янушевич, Д.А. Минаков. Патент РФ № 2464549 (2011).
- [6] G. Wiech, H.-O. Feldhutter, A. Simunek. *Phys. Rev. B*, **47** (12), 6981 (1993).
- [7] И.А. Брытов, В.А. Гриценко, Ю.Н. Ромашенко. *ЖЭТФ*, **89** (2), 562 (1985).
- [8] L. Patrone, D. Nelson, V. I. Safarov, M. Sentis, W. Marine, S. Giorgio. *J. Appl. Phys.*, **87** (8), 3829 (2000).
- [9] G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois, C. Reynaud. *J. Appl. Phys.*, **80** (25), 4834 (2002).
- [10] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3161 (1997).

Редактор А.Н. Смирнов

Composition and optical properties of amorphous $a\text{-SiO}_x : \text{H}$ films with Si nanoclusters

V.A. Terekhov*, E.I. Terukov⁺, Yu.K. Undalov⁺,
E.V. Parinova*, D.E. Spirin*, P.V. Seredin*,
D.A. Minakov*, E.P. Domashevskaya*

* Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

⁺ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract In this paper the phase composition and optical properties of hydrogenated amorphous suboxide of silicon ($a\text{-SiO}_x : \text{H}$) films with Si nanoclusters (ncl-Si) were investigated. Ultrasoft X-ray emission spectroscopy determined that suboxide of silicon films with varying degrees of oxidation and with different concentrations of amorphous silicon clusters can be obtained by modulating DC-discharge. In films with about 50% of ncl-Si concentration is observed optical absorption edge, whose extrapolation evaluates the optical band gap is about 3.2–3.3 eV. In the visible region quite intense bands are observed, which photoluminescence peaks position indicates the formation of these films in the silicon nanocluster sizes of 2.5–4.7 nm, depending on the film composition.