

Исследования методом электронного парамагнитного резонанса пленок нанокристаллического кремния, полученных импульсным лазерным осаждением

© В.Я. Братусь[¶], С.М. Окулов, Э.Б. Каганович, И.М. Кизяк, Э.Г. Манойлов

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 11 сентября 2003 г. Принята к печати 17 октября 2003 г.)

Выполнены исследования методом электронного парамагнитного резонанса пленок кремния, сформированных методом лазерной абляции. Измерения осуществлялись в X-диапазоне с модуляцией магнитного поля на частоте ~ 100 кГц при температурах 300 и 77 К. Наблюдали два вида спектров. Первый вид, обнаруживающий большую концентрацию оборванных связей кремния в нанокристаллах Si и оболочках SiO_x , присущ пленкам нанокристаллического кремния (*nc*-Si), не обладающим видимой фотолюминесценцией. Второй вид спектров, указывающий на наличие E' -центров, центров (немостиковый кислород)—дырка (*NBOHC*) и пероксидных радикалов, характерен для пленок с видимой фотолюминесценцией, что свидетельствует о наличии в них высокобарьерных слоев SiO_2 . Наблюдался эффект увеличения интенсивности фотолюминесценции и уменьшения сигнала электронного парамагнитного резонанса на пористых пленках *nc*-Si при длительном хранении на воздухе.

1. Введение

После публикации сообщений о наблюдении интенсивной фотолюминесценции (ФЛ) в видимой области спектра при комнатной температуре на пористом кремнии (*por*-Si), полученном анодированием [1,2], появилось большое число работ, направленных как на выяснение механизма излучения, так и на поиск новых способов создания фотолюминесцентных наноструктур на основе кремния. К ним относятся нанокристаллический кремний (*nc*-Si), который представляет собой наноконкомпозит, наногетероструктуру, в которой квантово-размерные нанокристаллы (НК) Si погружены в матрицу SiO_x ($1 < x \leq 2$). Пленки *nc*-Si получают различными методами, среди которых метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО), относящийся к развитым технологиям, имеет особые преимущества при формировании композитных структур. Он отличается вакуумной чистотой, возможностью управления составом и структурой пленок в зависимости от параметров излучения лазера, состава и давления реактивного или инертного газа в камере, от состава мишени и т.д. [3–5]. Установлено: природа видимой ФЛ в этих материалах связана с квантово-размерным эффектом и эффектом диэлектрического усиления; рекомбинация определяется аннигиляцией электронно-дырочных возбуждений в квантовых точках (КТ), а в квантовых проводах — кинетически связанными подсистемами экситонов и электронно-дырочных пар; в значительной мере интенсивность ФЛ определяется степенью подавления безызлучательного канала рекомбинации. Известно, что основной канал безызлучательной рекомбинации определяется наличием оборванных связей кремния на поверхности НК Si. Окончательно не определены конкретные механизмы излучательной рекомбинации (например, для квантовых проволок — аннигиляция экситонов, свободных, авто-

локализованных или локализованных на связях Si–O), механизмы оже-рекомбинации с участием локальных состояний и т.п. в зависимости от условий получения пленок, их структуры. Объект — сложный, размеры НК составляют 1–5 нм, велика площадь внутренней поверхности Si/ SiO_x , разнообразен дефектный состав как интерфейсной области, так и оболочки НК SiO_x . В этой связи особое значение для выяснения механизмов рекомбинации и механизмов формирования фотолюминесцентных пленок *nc*-Si имеет установление спектра их дефектных состояний, его связи с условиями формирования.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) дает возможность определения дефектного состава монокристаллического (*c*-Si), аморфного (*a*-Si) кремния, пленок SiO_x , границ раздела. Краткий обзор исследований с применением техники ЭПР в наноразмерных гетероструктурах Si/ SiO_2 , проявляющих ФЛ в видимой области спектра, дан в [6]. Отмечается сложный характер спектров ЭПР в *por*-Si, трудности идентификации центров P_b на границах нанокристаллов Si/ SiO_2 из-за хаотической ориентации НК Si в пленках *nc*-Si. Тем не менее наблюдали антикорреляцию между концентрацией центров P_b в *por*-Si и интенсивностью ФЛ. В литературе имеется ряд работ по измерениям спектров ЭПР в *por*-Si, полученном анодированием (см., например, [7]) и окрашивающим химическим травлением [8], а также в пленках *nc*-Si с КТ Si и Ge, полученных имплантацией Si и Ge в SiO_2 [9,10]. Однако, насколько нам известно, не было сообщений об исследованиях ЭПР в пленках *nc*-Si, полученных методом ИЛО.

Цель данной работы — определение основных типов парамагнитных дефектов и исследование их эволюции во времени в пленках *nc*-Si, условия формирования и фотолюминесцентные свойства которых изучены нами в предыдущих работах (см., например, [5,11–14]).

[¶] E-mail: dept_5@isp.kiev.ua

2. Методика эксперимента

Пленки с НК Si в SiO_x -матрице получали методом ИЛЮ при воздействии на мишень *c*-Si излучением YAG:Nd³⁺-лазера с длиной волны 1.06 мкм, работающего в режиме модулированной добротности: энергия в импульсе ~ 0.2 Дж, длительность импульса 10 нс, частота повторения импульсов 25 Гц [5,11–14]. Пленки I типа осаждали из прямого высокоэнергетического потока частиц эрозионного факела на подложку, удаленную по нормали от мишени на 15–30 мм. В качестве буферного газа использовали аргон, реактивного — кислород, давление (*P*) которых изменяли в пределах от 0.039 до 32 Па. Пленки II типа осаждали из обратного потока низкоэнергетических частиц на расположенную в плоскости мишени подложку в атмосфере Ar при давлении ~ 13 Па, оптимальном для получения пленок с интенсивной ФЛ. Подложками служили ситалл и слюда с размерами $15 \times 15 \text{ мм}^2$. Формировали также пленки *nc*-Si обоих типов с использованием Si-мишени с напыленной на ее поверхность пленкой Au толщиной ~ 80 нм. Толщины пленок *nc*-Si составляли ~ 0.9 мкм. Для увеличения интенсивности сигнала ЭПР образец разрезали на 4 полоски с размерами $3.75 \times 15 \text{ мм}^2$, которые склеивали.

Исследование ЭПР проводили в *X*-диапазоне при температурах $T = 300$ и 77 К с модуляцией магнитного поля *B* на частоте $\nu_H = 100$ кГц. Число парамагнитных дефектов и значение *g*-фактора определяли по отношению к эталонному образцу MgO:Mn²⁺ с известным числом спинов, который располагали в резонаторе вместе с исследуемым образцом. Погрешность в определении количества дефектов составляла в таких измерениях $\pm 40\%$, в то время как относительная погрешность при сравнении сигналов ЭПР от различных образцов не превышала $\pm 15\%$.

3. Результаты и их обсуждение

Из измерений установлено, что интенсивность и форма спектра ЭПР определяются условиями осаждения пленок *nc*-Si (рис. 1). Для пленок I типа, осажденных в атмосфере кислорода при его остаточном или большом (~ 15 Па) давлении, доминирующей в спектре является симметричная линия гауссовой формы, значение *g*-фактора для которой в точке пересечения с нулевой линией изменяется от 2.0029 до 2.0055, а ширина линии — от 1.3 до 0.6 мТл (рис. 1, кривые 1 и 2 соответственно) (спектр первого вида). Совершенно иная форма спектра ЭПР (спектр второго вида) обнаруживается у пленок *nc*-Si I типа, осажденных при давлении кислорода ~ 6.5 Па, оптимальном для достижения эффективной ФЛ. По форме спектр аналогичен спектрам пленок II типа и представляет собой суперпозицию нескольких линий (рис. 1, кривая 3). Число парамагнитных дефектов, определенное из сравнения интегральных

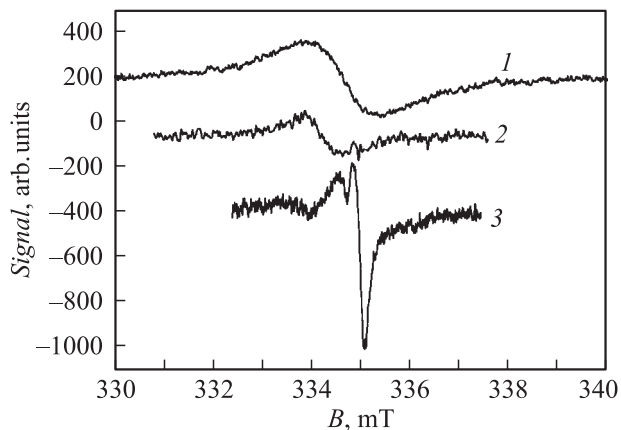


Рис. 1. Спектры ЭПР пленок *nc*-Si: 1, 2 — пленки I типа, полученные при давлении кислорода 0.039 (1) и 15 Па (2); 3 — пленки II типа. $\nu_H = 9.379$ ГГц, $P_{mw} = 0.8$ мВт, $T = 300$ К. Интенсивности нормированы на единицу объема образца.

интенсивностей линий ЭПР исследуемого и эталонного образцов, имело порядок 10^{15} для свежеприготовленных пленок. В предположении равномерного распределения дефектов по толщине пленки их концентрация изменяется в пределах $(1-6) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Не было обнаружено отличия спектров ЭПР легированных золотом пленок от спектров нелегированных пленок, осажденных в идентичных условиях.

Измерения, выполненные при уровнях микроволновой мощности $P_{mw} > 1$ мВт и при двух температурах $T = 300$ и 77 К, позволили идентифицировать дефекты. Широкие линии ЭПР, наблюдаемые на пленках I типа (рис. 1, кривые 1, 2), не изменяют свои параметры при понижении температуры. Они практически не насыщаются при повышении значения P_{mw} до 50 мВт, что характерно для линий ЭПР оборванных связей кремния в кристаллическом и аморфном Si, где $g = 2.0055$ [15], и в аморфных слоях SiO_x , в которых *g*-фактор изменяется от 2.0055 до 2.0006 с ростом *x* от 0 до 2 [16]. Эти дефекты могут быть изображены в виде $\text{Si}_3 \equiv \text{Si}-$ и $\text{Si}_2\text{O} \equiv \text{Si}-$, $\text{SiO}_2 \equiv \text{Si}-$ соответственно.

Для пленок II типа при $T = 77$ К наблюдается значительное сужение и появление ряда отчетливых особенностей в низкополевой части спектра (рис. 2). Как и при комнатной температуре, узкая линия, которая наблюдается в порошках и может быть описана значениями $g_{\parallel} = (2.0017 \pm 0.0001)$ и $g_{\perp} = (2.0000 \pm 0.0001)$, легко насыщается с ростом P_{mw} (рис. 2, кривая 2). Такое поведение и параметры спектров являются типичными для *E'*-центров [17], представляющих собой оборванные связи Si в SiO_2 и имеющих конфигурацию $\text{O}_3 \equiv \text{Si}-$.

Другие линии спектров (рис. 2) возрастают по амплитуде с увеличением микроволновой мощности, что позволяет отчетливо определить их положение. Значения $g_1 = (2.0019 \pm 0.0002)$ и $g_2 = (2.0072 \pm 0.0002)$, определенные для спектра, обозначенного на рис. 2 PR, в пределах ошибки измерений совпадают с со-

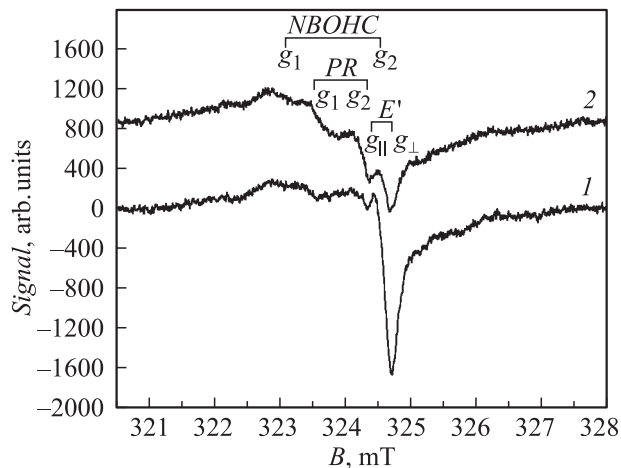


Рис. 2. Спектры ЭПР пленок *nc-Si* II типа при $P_{mw} = 0.8$ (1) и 10 мВт (2). $\nu_H = 9.089$ ГГц, $T = 77$ К. $g_{||} = 2.0017$ и $g_{\perp} = 2.0000$ (E' -центр, $O_3 \equiv Si-O-$); $g_1 = 2.0019$ и $g_2 = 2.0072$ (PR , $Si_3 \equiv Si-O-O-$); $g_1 = 2.0100$ и $g_2 = 2.0010$ ($NBOHC$, $O_3 \equiv Si-O-$).

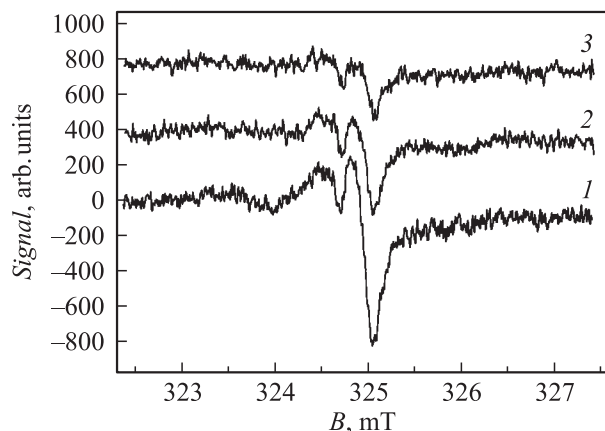


Рис. 3. Спектры ЭПР *nc-Si* пленок II типа: 1 — непосредственно после осаждения, 2 — через 20 ч, 3 — через 90 ч хранения на воздухе. $\nu_H = 9.379$ ГГц, $P_{mw} = 0.8$ мВт, $T = 300$ К.

ответствующими главными значениями g -тензора для пероксидных радикалов в SiO_2 [18,19]. Из-за относительно слабой интенсивности спектра PR нам не удалось детектировать сигнал в диапазоне магнитных полей, соответствующих $g_3 \approx 2.067$. По-видимому, как и в γ -облученном плавленном кварцевом стекле [18,19], эта часть спектра PR имеет на порядок меньшую амплитуду из-за значительного уширения, вызванного разбросом значений g_3 . Пероксидный радикал представляет собой молекулярный ион O_2^- , связанный с одним атомом Si в матрице SiO_2 , т. е. имеет конфигурацию $Si_3 \equiv Si-O-O-$.

Линия, уверенно детектируемая при значении $g_1 = (2.0100 \pm 0.0002)$ и обозначенная $NBOHC$ на рис. 2, может быть отнесена к центрам ⟨немостиковый кислород⟩-дырка, имеющим конфигурацию $O_3 \equiv Si-O-$ [20]. Таким образом, в зависимости от условий осажде-

ния, в пленках *nc-Si* II типа обнаруживаются дефекты, связанные как с оборванными связями атомов Si (E' -центры), так и с оборванными связями атомов кислорода ($NBOHC$ - и PR -центры).

Было обнаружено, что при хранении образцов I типа на воздухе при комнатной температуре интенсивность спектров ЭПР уменьшается не более чем на 35% за полгода. Для пленок *nc-Si* II типа она значительно падает при тех же условиях окисления. Как видно из рис. 3, это касается главным образом дефектов E' , сигнал ЭПР от которых не удалось наблюдать после хранения образцов в течение месяца. Тем не менее уменьшенные в несколько раз по интенсивности линии спектра PR удается зарегистрировать и через полгода. При хранении образцов в жидком азоте интенсивность спектров ЭПР пленок *nc-Si* II типа не изменяется.

Сопоставим результаты изучения спектров ФЛ [5,11–14] с результатами исследований ЭПР данной работы на одних и тех же пленках *nc-Si*. Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что спектры ЭПР для пленок, не проявляющих и проявляющих ФЛ, существенно различны. Как было показано в [5], пленки I типа, спектры ЭПР которых приведены на рис. 1 (кривые 1, 2), не проявляют ФЛ. Отсутствие ФЛ было объяснено в [5] тем, что пленки I типа, полученные при остаточном низком давлении кислорода в вакуумной камере, во-первых, в основном содержат крупные НК Si , в которых отсутствует квантовое ограничение носителей заряда, экситонов. Во-вторых, оболочки этих НК Si имеют состав низкобарьерной фазы SiO_x с $x = 1$. В пленках I типа, полученных при высоких давлениях кислорода, концентрация НК Si ничтожно мала, это аморфизованные структуры SiO_x ($1 < x < 2$).

Исследования ЭПР этих пленок I типа, полученных при указанных условиях, также свидетельствуют о наличии фазы SiO_x и об отсутствии высокобарьерной фазы SiO_2 . Более того, по спектрам ЭПР обнаружена высокая концентрация оборванных связей Si . Поэтому даже для небольшого количества имеющихся НК Si не выполняются условия эффективной излучательной рекомбинации.

Спектры ЭПР второго вида (рис. 1, кривая 3) наблюдали только на фотолюминесцентных пленках. Это были пленки I типа, полученные при оптимальном давлении кислорода, и пленки II типа. Как было показано в [5,11–14], в этих пленках при возбуждении излучением азотного лазера ФЛ четко регистрируется в диапазоне энергий 1.55–3.2 эВ, времена релаксации ФЛ составляют < 50 нс.

Если в фотолюминесцентных пленках I типа при экспонировании на воздухе практически не изменялись параметры ФЛ, то в фотолюминесцентных пленках II типа увеличивались как интенсивность ФЛ, так и времена ее релаксации. Разное поведение этих двух типов пленок было объяснено тем, что в них резко различается пористость. Она составляет по эллипсометрическим данным несколько процентов для пленок I типа и 20–40% для

пленок II типа. Роль кислорода воздуха как пассиватора безызлучательных центров рекомбинации, как окислителя оболочек SiO_x ($x \leq 2$) до более высокобарьерных фаз из-за пористости пленок II типа проявилась при хранении на воздухе. Результаты исследований ЭПР с точки зрения эволюции дефектов во времени согласуются с измерениями ФЛ этих двух типов пленок. Если состав дефектов в пленках I типа стабилен, то в пленках II типа концентрация дефектов (особенно E' , т.е. оборванных связей Si в SiO_2) резко уменьшается. Наблюдается увеличение интенсивности ФЛ и коррелированное уменьшение концентрации безызлучательных центров рекомбинации при хранении *nc*-Si на воздухе.

По данным работ [11–14], где исследована ФЛ в пленках *nc*-Si II типа, легирование их золотом привело к увеличению интенсивности, стабильности ФЛ, увеличению более чем на 3 порядка времени релаксации ФЛ — до десятков микросекунд. Эффект был объяснен каталитическим действием электроположительного металла — золота при окислении НК Si и пассивацией оборванных связей Si в процессе формирования пленки.

Спектры ЭПР не легированных и легированных золотом пленок не обнаружили различий как в их дефектном составе, так и в количестве дефектов в виде оборванных связей. Возможно, это связано с тем, что при легировании атомы золота, аналогично атомам кислорода, насыщают парамагнитные оборванные связи Si, превращая их в диамагнитные (хотя предлагаемое объяснение нуждается в подтверждении). Действительно, с ненасыщенными оборванными связями Si взаимодействуют нейтральные центры, содержащие электрон и являющиеся центрами безызлучательной рекомбинации. Атом кислорода (золота), захватывая этот электрон, насыщает оборванную связь кремния, и таким образом возникает положительно заряженный центр излучательной рекомбинации. При легировании золотом количество E' -центров может оставаться почти неизменным вследствие увеличения объема окисной фазы из-за проявления золотом каталитических свойств в процессе окисления. Другая возможность отсутствия различий в дефектном составе не легированных и легированных золотом пленок может быть обусловлена структурой последних. Так, по данным атомно-силовой микроскопии в виде гистограмм вероятностей распределения диаметров зерен нелегированные пленки *nc*-Si имеют более однородное распределение зерен по размерам, чем легированные. Если в нелегированных наблюдается один характерный размер зерен, то в легированных помимо него существует еще несколько четко выраженных характерных размеров со стороны больших значений как следствие активационного воздействия золота на процесс кристаллизации. Большая неоднородность по размерам зерен легированных пленок свидетельствует о большей неравновесности их структуры и, следовательно, о большей их дефектности. Это увеличенное число дефектов, которое чувствуется ЭПР, компенсирует уменьшение количества дефектов, приводящее к улучшению

фотолюминесцентных характеристик пленок. Заметим, что изменение фотолюминесцентных характеристик связано и с влиянием золота не только на безызлучательную компоненту рекомбинации, но и на излучательную. Отсюда — сильное изменение ФЛ и незаметное в концентрации дефектов в виде оборванных связей Si по спектрам ЭПР. При легировании не меняется природа ФЛ, ее механизм. Излучение происходит вследствие аннигиляции электронно-дырочных возбуждений в нульмерных образованиях, каковыми являются НК Si [11–14]. При этом излучательные центры *NBOHC* не играют существенной роли.

4. Заключение

1) В пленках *nc*-Si, полученных абляцией, наблюдаются два вида спектров ЭПР. Первый вид, наблюдаемый в пленках, не обладающих видимой ФЛ, свидетельствует о большой концентрации оборванных связей кремния в НК Si и о составе SiO_x их оболочек. Второй вид спектров ЭПР наблюдали только на пленках с видимой ФЛ. Обнаружены E' -центр, пероксидный радикал и центр (немостиковый кислород)—дырка, свидетельствующие о высокобарьерной фазе SiO_2 оболочек.

2) При хранении на воздухе пленок I типа, осажденных из прямого пучка эрозионного факела, спектр дефектов, по данным ЭПР, остается стабильным, интенсивность ФЛ не увеличивается. При тех же условиях пленки II типа, осажденные из обратного потока частиц, характеризуются уменьшением концентрации E' -дефектов оболочки SiO_2 и коррелированным возрастанием интенсивности ФЛ. Результат объясняется большой пористостью пленок II типа.

Список литературы

- [1] V. Lehmann, U. Gösele. Appl. Phys. Lett., **58**, 1046 (1991).
- [2] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57** (10), 1046 (1990).
- [3] D.H. Lowndes, D.B. Geohegan, A.A. Puretzky, D.P. Norton, C.M. Poulean. Science, **273**, 898 (1996).
- [4] L. Patrone, D. Nelson, V.I. Safarov, M. Sentis, W. Marine. J. Appl. Phys., **87**, 3829 (2000).
- [5] E.B. Kaganovich, A.A. Kudryavtsev, E.G. Manoilov, S.V. Svechnikov, I.Z. Indutnyi. Thin Sol. Films, **349**, 298 (1999).
- [6] Е.С. Демидов, В.В. Карзинов, Н.Е. Демидова. *Матер. совещ. „Нанопотоника“* (Н.Новгород, 2003) p. 48.
- [7] П.К. Кашкаров, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко. ФТП, **30** (8), 1479 (1996).
- [8] M. Schoisswohl, J.L. Cantin, von Bardeleben, J. Amato. Appl. Phys. Lett., **66** (26), 3660 (1995).
- [9] V.Я. Bratus, M.Я. Valakh, I.P. Vorona, T.T. Petrenko, V.A. Yukhimchuk, P.L.F. Hemment, T. Komoda. J. Luminesc., **80**, 269 (1999).
- [10] B. Garrido Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie. J. Appl. Phys., **91** (2), 798 (2002).

- [11] А.В. Саченко, Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, С.В. Свечников. ФТП, **35** (12), 1445 (2001).
- [12] Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, С.В. Свечников. УФЖ, **46** (11), 1196 (2001).
- [13] Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, И.Р. Базылюк, С.В. Свечников. ФТП, **37** (3), 353 (2003).
- [14] Э.Б. Каганович, И.М. Кизяк, С.И. Кириллова, Э.Г. Манойлов, В.Е. Примаченко, С.В. Свечников, Е.Ф. Венгер. ФТП, **36** (9), 1105 (2002).
- [15] M.H. Brodsky, R.S. Title. Phys. Rev. Lett., **23**, 581 (1969).
- [16] E. Holzenkampfer, F.-W. Richter, J. Stuke, U. Voget-Grote. J. Non-Cryst. Sol., **32**, 327 (1979).
- [17] W.L. Warren, E.H. Poindexter, M. Offenber, W. Muller-Warmuth. J. Electrochem. Soc., **139**, 872 (1992).
- [18] M. Stapelbroek, D.L. Griscom, E.J. Friebele, G.H. Sigel, Jr. J. Non-Cryst. Sol., **32**, 313 (1979).
- [19] R.A. Weeks, R.H. Magruder III, P.W. Wang. J. Non-Cryst. Sol., **149**, 122 (1992).
- [20] D.L. Griscom, E.J. Friebele. Phys. Rev. B, **24** (8), 4896 (1981).

Редактор Л.В. Шаронова

EPR study on nanocrystalline silicon films obtained by pulsed laser deposition

V.Yu. Bratus, S.M. Okulov, E.B. Kaganovich, I.M. Kiziak, E.G. Manoilo

E.V. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics
National Academy of Science of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine