

Исследование нанокристаллов кремния в слоях субоксида кремния методом комбинационного рассеяния света

© Н.Е. Маслова[¶], А.А. Антоновский, Д.М. Жигунов, В.Ю. Тимошенко, В.Н. Глебов⁺, В.Н. Семиногов⁺

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119991 Москва, Россия

⁺ Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук,
142190 Троицк, Россия

(Получена 16 декабря 2009 г. Принята к печати 21 декабря 2009 г.)

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы слои субоксида кремния SiO_x ($x \approx 1$), подвергнутые термическому отжигу при температурах от 950 до 1200°C для формирования в них нанокристаллов кремния. Сравнением полученных экспериментальных данных с моделью пространственного ограничения фононов найдены объемные доли кристаллической и аморфной фаз кремния в исследуемых слоях. Установлено, что средний размер нанокристаллов кремния увеличивается с 4 до 6.5 нм с ростом температуры отжига, что объясняется укрупнением нанокристаллов за счет кристаллизации аморфной фазы кремния, а также процессами слияния соседних нанокристаллов, происходящими при максимальных температурах отжига.

В течение последних лет значительное внимание уделяется исследованию нанокристаллов кремния (nc-Si), которые могут быть использованы для создания новых типов электронных и оптических устройств (см., например, работы [1–4]). Известно, что одним из эффективных методов экспресс-диагностики свойств нанокристаллов является спектроскопия комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС), которая была впервые применена для анализа nc-Si еще в работах [5,6]. Предложенная в этих работах модель пространственного ограничения (конфайнмента) фононов качественно объясняла наблюдаемые в экспериментах сдвиг в низкочастотную область и уширение линии КРС для nc-Si с размерами от 1 до 10 нм. В последующих исследованиях было установлено, что для точного описания формы линии рамановского рассеяния требуется применение более сложных моделей, учитывающих процессы рассеяния света на фононах из различных точек зоны Бриллюэна [7]. В целом современные модели позволяют по спектрам КРС определить размер и форму нанокристаллов кремния в различных матрицах [8,9]. В большинстве работ метод КРС используется в основном для обнаружения факта появления nc-Si и определения их средних размеров. В то же время важным вопросом является нахождение объемной доли, занимаемой nc-Si в исследуемых структурах. Так, в работе [10] метод КРС был использован для исследования nc-Si в слоях термически отожженного субоксида кремния SiO_x ($x \geq 1$), где может содержаться также значительная фракция аморфного кремния. При этом важной задачей является одновременное определение как размеров nc-Si, так и их объемной доли. Указанная задача решается в настоящей работе, где исследуется зависимость размеров и объемной доли нанокристаллов кремния от температуры отжига слоев SiO_x .

Исследованные образцы были получены осаждением на подложки из плавленого кварца пленок SiO_x с $x \approx 1$, что осуществлялось методом резистивного испарения порошка SiO в вакуумной установке ВАК-600 при остаточном давлении $P \leq 10^{-3}$ Па. Толщины пленок составляли $h = 500$ нм. Термический отжиг образцов проводился в печи в атмосфере азота при температуре $T_a = 950–1200^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. В процессе термического отжига часть атомов кремния выделялась в виде нанокластеров, что привело к трансформации исходного образца в систему nc-Si/SiO_y ($y > x$), представляющую собой матрицу SiO_y с внедренными в нее нанокристаллами кремния.

Измерение спектров КРС проводилось на установке MicroRaman LabRAM HR Visible фирмы „Horiba Jobin Yvon“. В качестве источника возбуждения использовалось излучение Ar-лазера с длиной волны 488 нм. Регистрация сигнала КРС осуществлялась в конфигурации на отражение. В качестве детектора использовалась цифровая камера с кремниевой ПЗС-матрицей. Учет вклада подложки в спектры КРС осуществлялся путем дополнительного измерения сигнала КРС от подложки с последующим его вычитанием. Измерения выполнялись при комнатной температуре. Отсутствие заметного нагрева образцов контролировалось по неизменности соотношения интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент спектров КРС.

На рис. 1 представлены спектры стоксовой компоненты КРС для исследуемых образцов nc-Si/SiO_y и для сравнения приведен спектр кристаллического кремния (c-Si). В спектрах КРС образцов, отожженных при наименьших используемых температурах, присутствуют две полосы с максимумами вблизи 480 и 517–519 см⁻¹, характерные соответственно для аморфного и нанокристаллического кремния [6–9]. Относительная интенсивность полосы nc-Si увеличивается с ростом температуры отжига, что указывает на рост их объемной доли в исследуемых образцах [11–13].

[¶] E-mail: maslova@vega.phys.msu.ru

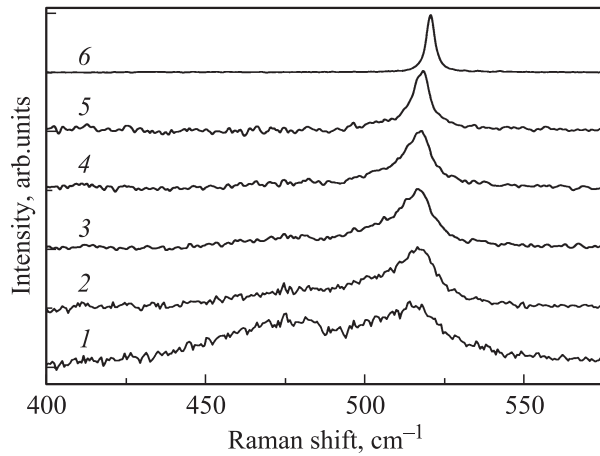


Рис. 1. Спектры КРС пленок nc-Si/SiO₂, сформированных при температурах отжига $T_a = 950$ (1), 1000 (2), 1050 (3), 1100 (4), 1200°C (5), а также кристаллического кремния c-Si (6).

Вклад от аморфного кремния в спектр КРС изучаемых слоев можно описать используя следующую формулу линии с максимумом вблизи 480 см^{-1} [7,13]:

$$I_A(\omega) = B_A \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_A)^2}{2\delta_A^2}\right], \quad \delta_A = \frac{\Gamma_A}{2\sqrt{2\ln 2}}, \quad (1)$$

где B_A — константа, $\omega_A = 480 \text{ см}^{-1}$ и $\Gamma_A = 70 \text{ см}^{-1}$ — положение максимума спектра и его ширина на полувысоте соответственно.

Предполагая сферичность формы и пренебрегая дисперсией размеров nc-Si, спектр КРС, обусловленный вкладом от нанокристаллов исследуемых образцов, можно описать следующей формулой [6–9,14]:

$$I_C(\omega) = B_C \int_0^1 \frac{\exp(-q^2 L^2/4) 4\pi q^2 dq}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_C/2)^2}, \quad (2)$$

где B_C — константа, $L = d/a_0$, d — диаметр нанокристаллов, $a_0 = 0.357 \text{ нм}$ — постоянная решетки c-Si, $\Gamma_C = 3 \text{ см}^{-1}$ — ширина линии КРС в c-Si при температуре $T = 300 \text{ К}$, q — волновой вектор фонона, выраженный в единицах $2\pi/a_0$, $\omega(q)$ — закон дисперсии оптических фононов, который аппроксимируется (см. [7]) в случае кремния зависимостью $\omega(q) = \omega_C(1 - 0.18q^2)$, $\omega_C = 520.5 \text{ см}^{-1}$ — частота оптических фононов c-Si в Г-точке зоны Бриллюэна.

Таким образом, полный спектр КРС может быть представлен как сумма $I(\omega) = I_A(\omega) + I_C(\omega)$. На рис. 2 приведены примеры аппроксимации спектров КРС по формулам (1) и (2) для образцов, отожженных при $T_a = 1000$ (a) и 1200°C (b). Как видно из рис. 2, a, для образца, сформированного при $T_a = 1000^\circ\text{C}$, имеет место некоторое различие между экспериментом и теорией в высокочастотной области спектра. Это может быть объяснено простотой использования модели, в которой пренебрегалось распределением нанокристаллов по размерам. В то же время экспериментальный спектр

КРС образца, полученного при $T_a = 1200^\circ\text{C}$ (рис. 2, b), хорошо описывается теоретической кривой, для которой доминирует вклад нанокристаллов одного размера.

При помощи соотношений (1), (2) и параметров, полученных из наилучшего согласия рассчитанных нами теоретических спектров с экспериментальным, были вычислены интегральные интенсивности, обусловленные аморфной фазой кремния и nc-Si, по следующим формулам:

$$\bar{I}_A \equiv \int I_A(\omega) d\omega, \quad \bar{I}_C \equiv \int I_C(\omega) d\omega. \quad (3)$$

Тогда относительная объемная доля nc-Si в кремниевой фракции может быть найдена из следующего соотношения [14–17]:

$$f_{nc} = \frac{\bar{I}_C/\bar{I}_A}{\sigma_0 + \bar{I}_C/\bar{I}_A}, \quad (4)$$

где $\sigma_0 = \sigma_C/\sigma_A$ — отношение интегральных сечений комбинационного рассеяния в кристаллической, σ_C , и

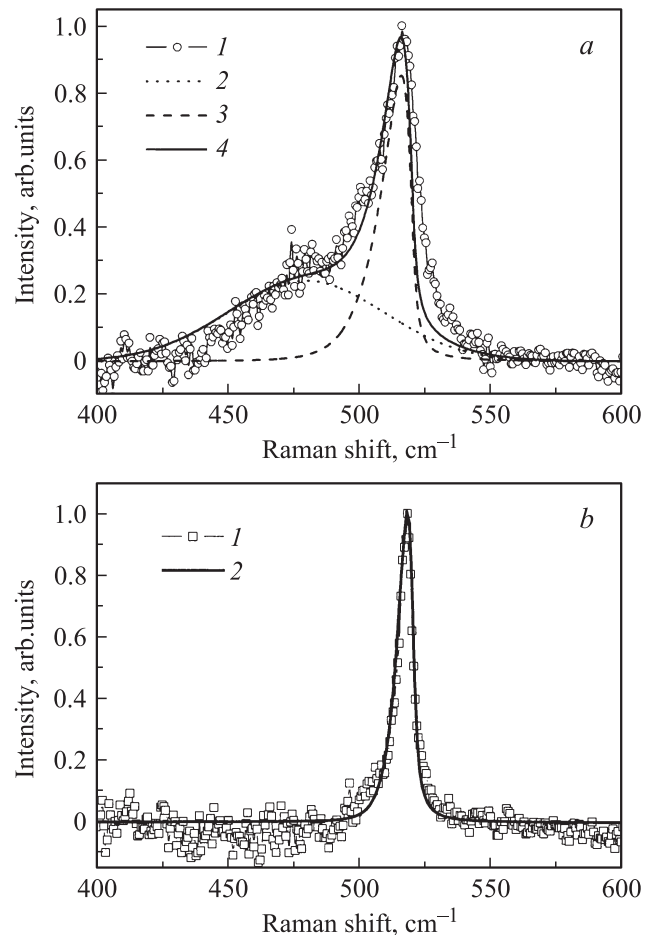


Рис. 2. Измеренные и рассчитанные по формулам (1), (2) спектры КРС пленок nc-Si/SiO₂, сформированных при температурах отжига $T_a = 1000$ (a) и 1200°C (b). a: 1 — экспериментальный спектр, 2 — $I_A(\omega)$, 3 — $I_C(\omega)$, 4 — суммарный спектр $I(\omega) = I_C(\omega) + I_A(\omega)$. b: 1 — экспериментальный спектр, 2 — $I(\omega) = I_C(\omega)$.

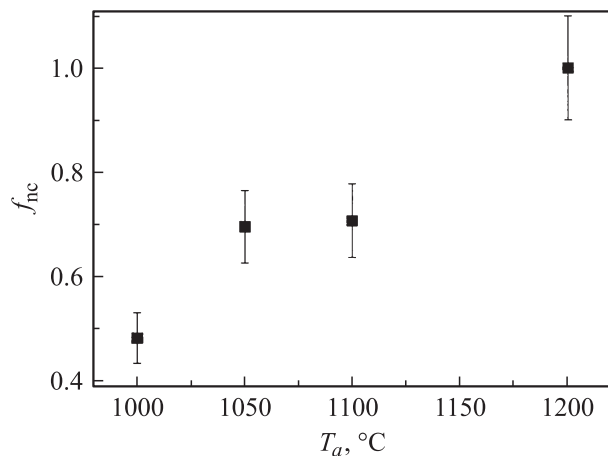


Рис. 3. Зависимость относительной объемной доли кремниевых нанокристаллов от температуры отжига исследуемых образцов.

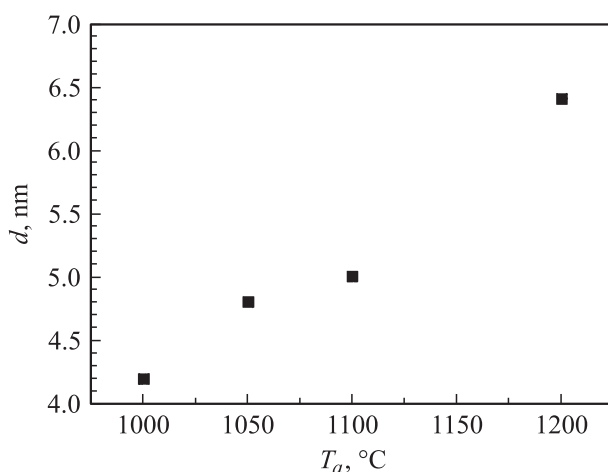


Рис. 4. Зависимость среднего размера нанокристаллов в исследуемых структурах от температуры отжига.

аморфной, σ_A , фазах кремния, выражаемое формулой $\sigma_0 = 0.1 + \exp(-d/d_0)$, причем $d_0 = 25$ нм [13].

Вычисленная с использованием соотношения (4) относительная доля nc-Si представлена на рис. 3. Видно, что при $T_a = 1000^\circ\text{C}$ она составляет $\sim 50\%$ от всего содержащегося кремния, а при $T_a = 1200^\circ\text{C}$ возрастает до 100%. Отметим, что общая объемная доля кремния в исследуемых структурах, V_{Si} , составляла $\sim 30\%$ и слабо зависела от T_a в используемом температурном диапазоне [10]. Таким образом, объемная доля nc-Si в исследуемых слоях, определяемая как произведение $f_{nc}V_{Si}$, с ростом T_a увеличивается с 15 до 30%. При таких концентрациях (порядка и выше порога перколяции) сферические частицы, как известно, могут образовывать связанные цепочки. Другими словами, становится возможным взаимодействие между ними, включая и слияние мелких нанокристаллов в более крупные.

На рис. 4 приведены средние размеры (диаметры) nc-Si в зависимости от T_a , найденные согласно указан-

ной выше процедуре аппроксимации экспериментальных спектров КРС теоретическими кривыми. Из данного рисунка видно, что имеет место непрерывный рост средних размеров нанокристаллов с увеличением T_a . Данный эффект можно объяснить, например, процессом твердофазной кристаллизации, контролируемой диффузией кремния из аморфной фазы. В то же время возможны также процессы прямого контакта между нанокристаллами, приводящие к их объединению. Простые оценки показывают, что при слиянии двух сферических нанокристаллов с диаметрами 5 нм образуется один нанокристалл диаметром 6.4 нм. Как следует из рис. 4, такое слияние, по-видимому, реализуется при $T_a = 1200^\circ\text{C}$. Указанное изменение средних размеров нанокристаллов хорошо согласуется с измеренными в работе [10] спектрами фотолюминесценции, в которых наблюдается уменьшение энергии максимума полосы с ростом T_a , что хорошо объясняется уменьшением энергии размерного квантования для носителей заряда в более крупных nc-Si.

Таким образом, из анализа спектров КРС пленок SiO_x установлено, что при увеличении температуры отжига возрастают как объемная доля кремниевых нанокристаллов, так и их средний размер. При температуре отжига 1200°C нанокристаллам меньшего размера, по-видимому, энергетически более выгодно объединиться в нанокристаллы большего размера, что следует из анализа данных КРС. Указанное объединение нанокристаллов в образцах с объемной долей кремния $\sim 30\%$ может быть основой для создания электропроводящих люминесцентных структур на основе кремния.

Работа была частично поддержана грантом РФФИ № 08-02-01041_a и выполнена на оборудовании ЦКП МГУ им. М.В. Ломоносова.

Список литературы

- [1] M.E. Castanga, S. Coffa, M. Monaco, L. Caristia, A. Messina, R. Mangano, C. Bongiorno. *Physica E*, **16**, 547 (2003).
- [2] M. Xie, Z. Yuan, B. Qian, L. Pavesi. *Chin. Opt. Lett.*, **7**, 319 (2009).
- [3] V.A. Belyakov, V.A. Burdov, R. Lockwood, A. Meldrum. *Adv. Opt. Technol.*, **2008**, 279 502 (2008).
- [4] Z.A.K. Durrani, M.A. Rafic. *Microelectron. Eng.*, **86**, 456 (2009).
- [5] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. *Sol. St. Commun.*, **39**, 625 (1981).
- [6] L.H. Campbell, P.M. Fauchet. *Sol. St. Commun.*, **58**, 739 (1986).
- [7] С.В. Гайслер, О.И. Семенова, Р.Г. Шарафутдинов, Б.А. Колесов. *ФТТ*, **46**, 1484 (2004).
- [8] J. Zi, H. Buscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang, X. Xie. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 200 (1996).
- [9] G. Faraci, S. Gibilisco, P. Russo, A.R. Pennisi, S.L. Rosa. *Phys. Rev. B*, **73**, 033 307 (2006).
- [10] D.M. Zhigunov, V.N. Seminogov, V.Yu. Timoshenko, V.I. Sokolov, V.N. Glebov, A.M. Malyutin, N.E. Maslova, O.A. Shalygina, S.A. Dyakov, A.S. Akhmanov, V.Ya. Panchenko, P.K. Kashkarov. *Phys. E*, **41**, 1006 (2009).

- [11] F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella, S. Boninelli, F. Priolo. *J. Appl. Phys.*, **95**, 3723 (2004).
- [12] В.И. Емельянов, В.Н. Семиногов. *Письма ЖТФ*, **32**, 18 (2006).
- [13] В.Г. Голубев, В.Ю. Давыдов, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ*, **39**, 1348 (1997).
- [14] A.T. Voutsas, M.K. Hatalis, J. Boyce, A. Chiang. *J. Appl. Phys.*, **78**, 6999 (1995).
- [15] E. Bustarred, M.A. Hachicha. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1675 (1988).
- [16] V. Paillard, P. Puech, M.A. Laguna, R. Carles. *J. Appl. Phys.*, **86**, 1921 (1999).
- [17] R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S.S. Chao, S.C. Lee, K. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 534 (1982).

Редактор Л.В. Шаронова

Investigation of silicon nanocrystals in silicon suboxide layers by Raman scattering spectroscopy

N.E. Maslova, A.A. Antonovsky, D.M. Zhigunov, V.Yu. Timoshenko, V.N. Glebov⁺, V.N. Seminogov⁺

Lomonosov Moscow State University
(Physical Department),
119991 Moscow, Russia

⁺ Institute on Laser and Information Technologies,
Russian Academy of Sciences,
142190 Troitsk, Russia

Abstract Layers of silicon suboxide (SiO_x , $x \approx 1$) subjected to thermal annealing at temperatures from 950 to 1200°C, which resulted in formation of silicon nanocrystals, were investigated by means of the Raman scattering spectroscopy. The obtained experimental data were compared with a model of the phonon confinement in order to determine the volume fractions of crystalline and amorphous phases in the investigated layers. It was found that the mean nanocrystal size increased from 4 to 6.5 nm with increasing of the annealing temperature. This fact is explained by considering both the crystallization of amorphous silicon phase and the fusion processes for neighboring nanocrystals, which took place at maximal annealing temperature.