

УДК 621.315.592

# Оптические спектры шести фаз кремния

© В.В. Соболев<sup>†</sup>, В.Вал. Соболев\*, С.В. ШушковУдмуртский государственный университет,  
426034 Ижевск, Россия\* Ижевский государственный технический университет,  
426069 Ижевск, Россия

(Получена 15 марта 2011 г. Принята к печати 21 марта 2011 г.)

В области 2–5 эВ при 295 К определены спектры комплексов оптических фундаментальных функций шести фаз кремния: монокристалла, матрицы пористого кремния, аморфной, микрокристаллической без водорода и с водородом пленок, а также *na-Si* в матрице  $\text{SiO}_2$ . Расчеты выполнены с помощью экспериментальных спектров диэлектрической проницаемости. Установлены основные особенности этих спектров, зависимости энергии их структур от природы фазы кремния.

## 1. Введение

Кремний известен в виде совершенных монокристаллов (№ 1) [1,2], напыленных аморфных (№ 2) и микрокристаллических пленок без водорода (№ 3) с водородом (№ 6) [3], а также нанокластеров в матрице  $\text{SiO}_2$  (№ 4) и пористого кремния (№ 5) [5,6].

Методами эллипсометрии их спектры диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2$  и  $\epsilon_1$  измерены в области 2–5 эВ при 295 К [4,7–9], а для пористого кремния (*PSi*) с помощью синхротронного излучения получены спектры отражения в области 1–25 эВ [10]. По спектрам  $R(E)$  *PSi* [10] в [11] рассчитаны спектры матрицы пористого кремния (*MSi*).

Общепринято, что наиболее полные сведения об электронном строении полупроводника представляют спектры комплекса большого количества оптических фундаментальных функций [1,2,12]: мнимой ( $\epsilon_2$ ) и реальной ( $\epsilon_1$ ) частей диэлектрической проницаемости; коэффициентов отражения ( $R$ ) и поглощения ( $\alpha$ ); показателей преломления ( $n$ ) и поглощения ( $k$ ); реальных ( $\text{Re}\epsilon^{-1}$ ,  $\text{Re}(1+\epsilon)^{-1}$ ) и мнимых ( $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ ,  $-\text{Im}(1+\epsilon)^{-1}$ ) частей функций  $1/\epsilon$  и  $1/(1+\epsilon)$ ; интегральной функции связанной плотности состояний  $J$ , которая с точностью до универсального множителя равна  $E^2\epsilon_2$  при постоянстве вероятности переходов; эффективного количества валентных электронов  $n_{\text{eff}}(E)$ , участвующих в переходах до заданной энергии  $E$ , и др. Все эти функции взаимосвязаны, но каждая из них имеет самостоятельное значение. Физический смысл и их взаимосвязь, непосредственно вытекают из общих уравнений Максвелла и интегральных соотношений Крамерса–Кронига.

Цель настоящего сообщения состоит в получении спектров полных комплексов фундаментальных оптических функций рассмотренных шести фаз кремния, определении их основных особенностей и сопоставлении их оптических спектров.

## 2. Методики расчетов

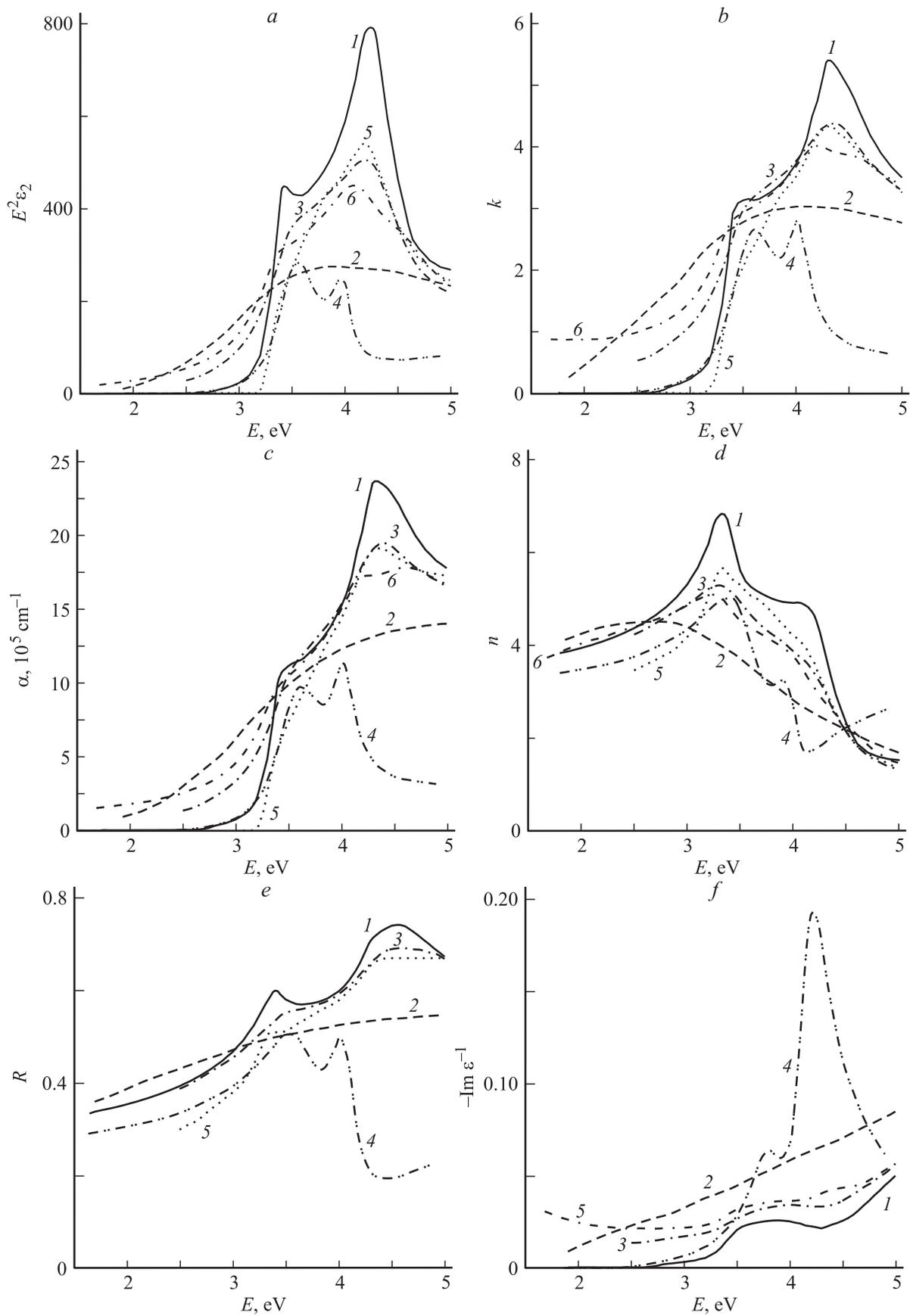
Обычно комплекс оптических функций определяют по специальным компьютерным программам на основе интегральных соотношений Крамерса–Кронига и аналитических формул связи между оптическими функциями, если известен спектр отражения  $R(E)$  в широкой области энергий. Существенно проще его рассчитать без применения соотношений Крамерса–Кронига на основе только аналитических формул связи, если имеются экспериментальные спектры  $\epsilon_2(E)$  и  $\epsilon_1(E)$ . В настоящей работе использован второй метод, подробно изложенный в [1,2,12] и обсужденный в [13–15].

## 3. Результаты расчетов и их обсуждение

Методами эллипсометрии спектры  $\epsilon_2(E)$  и  $\epsilon_1(E)$  в области 2–5 эВ при 295 К измерены для монокристаллов [7] (*c-Si*), микрокристаллических (*mc-Si*) и аморфных пленок (*a-Si*), изготовленных распылением мишени из кремния пучками ионов аргона [8], микрокристаллических пленок кремния с водородом [9] (*mc-Si:H*), полученных методом магнетронного распыления, нанокристаллов  $\text{Si}$  в матрице  $\text{SiO}_2$  [4] (*na-Si*). На их основе были рассчитаны спектры пяти комплексов оптических функций пяти фаз кремния. Спектры комплекса оптических функций матрицы пористого кремния (*MSi*) определены в [11] на основе синхротронного спектра отражения пористого кремния.

На рисунке сопоставлены спектры, для краткости, только шести оптических функций рассмотренных шести фаз кремния. В экспериментальном спектре  $\epsilon_2(E)$  монокристалла наблюдаются два хорошо выраженных максимума при 3.40 и 4.20 эВ (№ 1, 2, таблица), которые при переходе к аморфной пленке трансформируются в одну очень широкую полосу с максимумом около 3.40 эВ. Предположительные аналоги обоих максимумов *c-Si* также хорошо наблюдаются только у нанокристаллов в матрице  $\text{SiO}_2$  со смещением в область

<sup>†</sup> E-mail: sobolev@uni.udm.ru



Спектры  $E^2\epsilon_2$  (a),  $k$  (b),  $\alpha$  (c),  $n$  (d),  $R$  (e) и  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  (f) в области 2–5 эВ монокристаллов *c*-Si (1), нанокристаллов Si в матрице SiO<sub>2</sub> (*na*-Si, 4), матрицы пористого Si (*MSi*, 5), напыленных пленок аморфного (*a*-Si, 2), микрокристаллического безводородного (*mc*-Si, 3) и с водородом (*mc*-Si : H, 6) кремния.

Энергии (эВ) максимумов и ступенек (в скобках) шести фаз кремния

о.ф	cryst.		mc-Si		na-Si		MSi		a-Si		mc-Si : H	
	№ 1	№ 2	№ 1	№ 2	№ 1	№ 2	№ 1	№ 2	№ 1	№ 2	№ 1	№ 2
$\varepsilon_2$	3.40	4.20	3.55	4.10	3.55	3.96	(3.5)	4.14 (3.9)	3.40	—	3.40	4.00
$E^2\varepsilon_2$	3.43	4.24	(3.0)	4.20	3.56	3.96	(3.4)	4.20 (3.9)	3.90	—	(3.40)	4.07
$k$	3.53	4.30	(3.58)	4.32	3.61	4.01	(3.8)	4.31	4.00	—	(3.40)	4.18
$\alpha$	(3.5)	4.34	(3.6)	4.40	3.62	4.03	(3.6)	4.37	(5.0)	—	(2.94)	4.20 4.26
$\varepsilon_1$	3.30	(4.0)	3.22	(3.9)	3.33	3.87	3.32	(3.8)	2.40	—	3.14	(4.0)
$n$	3.33	4.06	3.31	(4.0)	3.38	3.90	3.33	(4.0)	2.65	—	3.25	(3.94)
$R$	3.40	4.51	(3.53)	4.50	3.54	4.00	3.37	4.40	—	—	3.37	(4.20) (4.80)
$-\text{Im}\varepsilon^{-1}$	(3.6)	(4.2)	3.70	(4.4)	3.8	4.25	—	—	—	—	3.80	—

больших (№ 1) и меньших (№ 2) энергий. У микрокристаллов Si и Si : H оба максимума сильно уширяются до почти полного исчезновения минимума между ними и их слабого проявления с небольшими смещениями по энергии на  $\Delta E \simeq 0.01-0.15$  эВ.

Спектр  $\varepsilon_2(E)$  матрицы пористого кремния содержит аналог коротковолнового максимума *c*-Si при 4.14 эВ со сдвигом в область меньших энергий на  $\sim 0.06$  эВ, ступеньку — аналог длинноволнового максимума *c*-Si при  $\sim 3.5$  эВ и дополнительную ступеньку при  $\sim 3.90$  эВ. Кривые  $\varepsilon_2(E)$  пяти фаз относительно *c*-Si заметно понижены; например, для *a*-Si и *na*-Si в  $\sim 2$  раза в области 3.3–4.4 эВ, но очень сильно повышены в области 2–3.2 эВ для *a*-Si, *mc*-Si, *mc*Si : H.

При переходе от  $\varepsilon_2(E)$  к спектрам  $E^2\varepsilon_2$ ,  $k(E)$ ,  $\alpha(E)$  интенсивность длинноволновой части кривых сильно понижается. Это приводит к сильному обострению коротковолнового максимума, существенному ослаблению длинноволновой ступеньки. При этом оба максимума *na*-Si четко выражены, а максимум *a*-Si сильно уширяется с существенным усилением коротковолновой области вплоть до исчезновения максимума в кривой  $\alpha(E)$ .

Экспериментальный спектр  $\varepsilon_1(E)$  *c*-Si содержит интенсивный длинноволновый максимум № 1 и коротковолновую широкую ступеньку № 2 вместо двух максимумов  $\varepsilon_2(E)$  со смещениями в область меньших энергий на  $\sim 0.10$  (№ 1) и 0.20 эВ (№ 2), а также резкий минимум при  $\sim 4.4$  эВ (см. рисунок и таблицу).

В спектрах  $\varepsilon_1(E)$  *mc*-Si, *mc*-Si : H, *M*-Si и *na*-Si наблюдаются максимум — аналог длинноволнового максимума *c*-Si со смещениями на  $\mp 0.08$  (*mc*-Si), 0.16 (*mc*-Si : H) и  $+0.03$  эВ (*na*-Si, *M*-Si); максимум *a*Si сдвинулся в область меньших энергий относительно максимума *c*-Si на  $\sim 0.9$  эВ. Аналоги коротковолновой ступеньки *c*-Si у *mc*-Si, *mc*-Si : H, *M*-Si очень сильно уширены и только

у *na*-Si проявляются в виде небольшого максимума. Аналогичные особенности наблюдаются в спектрах расчетных  $n(E)$ .

Расчетные спектры  $R(E)$  содержат два максимума (№ 1, 2) у *c*-Si и *na*-Si при сильном смещении коротковолновых пиков *na*-Si в область меньших энергий на  $\sim 0.5$  эВ и небольшом ( $\sim 0.14$  эВ) сдвиге длинноволнового пика в область больших энергий. С ростом энергии кривая  $R(E)$  *a*-Si монотонно повышается без четко выраженного максимума. У микрокристаллических слоев *mc*-Si коротковолновый максимум — аналог максимума № 2 *c*-Si — лишь слегка понизился, а длинноволновый аналог № 1 наблюдается как ступенька в отличие от спектра *mc*-Si : H, у которого аналог № 1 виден как слабый максимум, а аналог № 2 — как две ступеньки при 4.20 и 4.80 эВ. У матрицы пористого кремния сохранились оба максимума лишь с небольшими смещениями.

Поперечные компоненты полос переходов в  $\varepsilon_2(E)$  обычно смещены в область меньших энергий относительно продольных аналогов полос переходов в  $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$  на энергию продольно-поперечного расщепления  $\Delta E_{lt}$ . Наиболее четко максимумы  $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$  — аналоги поперечных компонент  $\varepsilon_2(E)$  — наблюдаются у *na*-Si с  $\Delta E_{lt} = 0.25$  (№ 1) и 0.29 эВ (№ 2). Расчетный спектр объемных характеристических потерь энергий электронов  $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$  монокристалла *c*-Si содержит широкую полосу в области 3.1–4.3 эВ со слабо выраженными ступеньками № 1, 2, которые у микрокристаллических слоев *mc*-Si и *mc*-Si : H проявляются значительно слабее благодаря слабому проявлению обеих структур № 1, 2 в виде ступенек на кривых  $\varepsilon_2(E)$ . Поэтому для них определение  $\Delta E_{lt}$  затруднительно.

Расчетные кривые  $n_{\text{eff}}(E)$ , *a*-Si, *mc*-Si, *mc*-Si : H начинаются с  $\sim 2$  эВ, а для *c*-Si — лишь с  $\sim 3$  эВ благодаря

сильному смещению кривых  $\varepsilon_2(E)$  пленок в область меньших энергий.

Коэффициент поглощения равен  $\sim 2.3$  ( $c$ -Si),  $1.9$  ( $mc$ -Si,  $M$ -Si),  $1.7$  ( $mc$ -Si : H),  $1.1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$  ( $na$ -Si) в максимуме № 2 и  $\sim 1.3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$  при  $4.4 \text{ эВ}$  для  $a$ -Si, а в окрестности длинноволновой структуры № 1 поглощение различается сравнительно слабо на уровне  $\alpha \simeq (1.0-1.1)10^6 \text{ см}^{-1}$ , в области  $2-3 \text{ эВ}$   $\alpha(E)$  изменяется почти в 5 раз, от  $10^5$  до  $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$  ( $a$ -Si), и несколько менее для микрокристаллических пленок. Сильное завышение поглощения  $mc$ -Si,  $mc$ -Si : H относительно монокристалла связано в основном с наличием в микрокристаллических пленках аморфной фазы. Кривые поглощения матрицы пористого кремния  $na$ -Si и  $c$ -Si в области энергии  $E < 3.2 \text{ эВ}$  весьма близки. Это свидетельствует, видимо, о малой концентрации аморфной фазы в  $M$ -Si и  $na$ -Si.

Спектры всех оптических функций  $mc$ -Si и  $mc$ -Si : H заметно различаются по интенсивности, а для  $k(E)$ ,  $\alpha E$ ,  $R(E)$  — по структуре. Различия по интенсивности связаны, видимо, с особенностями методик получения слоев в различных работах [8,9], а различия по структуре спектров — с возможным влиянием водорода.

Природа обеих структур (№ 1,2) монокристалла кремния хорошо известна [1,12]. Спектры всех оптических функций обеих микрокристаллических фаз  $mc$ -Si и  $mc$ -Si : H весьма сходны со спектрами  $c$ -Si. Естественно считать, что и природа структур спектров этих трех фаз кремния одинакова. Наибольшие отличия по интенсивности и положению структур обусловлены наличием в микрокристаллических слоях деформаций и аморфной фазы до 33% [8,9].

В работе [16] методом электролита изучены спектры электроотражения слоев  $mc$ -Si. Они содержат хорошо выраженные структуры при  $\sim 3.4$  и  $4.4 \text{ эВ}$ , объясненные по классической модели переходов  $c$ -Si в области  $3-5 \text{ эВ}$ .

В работах [17,18] теоретически рассчитаны спектры плотностей состояний  $N(E)$   $a$ -Si. Спектр  $N(E)$  занятых состояний имеет триплетную структуру, весьма сходную со структурой  $N(E)$   $c$ -Si [17], или очень сильно уширен при сохранении только верхнего максимума [18]. Для свободных состояний  $N(E)$  обоих расчетов почти не структурен. Рассчитанные по этим спектрам  $N(E)$  кривые  $\varepsilon_2(E)$  в области  $1-7 \text{ эВ}$  содержат только одну широкую полосу с максимумом при  $\sim 3$  [17] и  $4 \text{ эВ}$  [18] при экспериментальном значении  $\sim 3.4 \text{ эВ}$ .

Теоретически [19,20] экситоны могут играть большую роль не только в  $c$ -Si, но и в нанокристаллах. В спектре  $\varepsilon_2(E)$  нанокластеров Si имеется интенсивная полоса в области  $3.4-8 \text{ эВ}$  с весьма сложной линейчатой структурой и основным максимумом при  $\sim 5.0 \text{ эВ}$  [20], который смещен на  $1-1.5 \text{ эВ}$  относительно экспериментального дублета  $\varepsilon_2(E)$  нанокристаллов в матрице  $\text{SiO}_2$  (см. таблицу). Это свидетельствует в пользу модели экситонной природы дублетной полосы оптических функций  $na$ -Si, которая, возможно, отличается от модели

экситонов монокристалла из-за неодинаковых по знаку смещений максимумов № 1, 2  $na$ -Si и  $c$ -Si (см. таблицу).

Средний размер нанокристаллов Si в матрице  $\text{SiO}_2$  составляет  $\sim 4 \text{ нм}$  [4], а четкость проявления их дублетной полосы не хуже, чем у  $c$ -Si. Поэтому естественно предположить, что экситоны обеих фаз ( $na$ - и  $c$ -Si) относятся к модели экситонов малого радиуса.

Итак, в настоящем сообщении впервые рассчитаны спектры комплексов оптических функций  $mc$ -Si,  $mc$ -Si : H,  $a$ -Si и нанокристаллитов в матрице  $\text{SiO}_2$ , которые сопоставлены со спектрами  $c$ -Si и матрицы пористого кремния. Установлены их основные особенности. Дублетные структуры  $c$ -Si,  $mc$ -Si,  $mc$ -Si : H и  $na$ -Si весьма сходны по положению в спектрах, но сильно различаются по интенсивности. Предположена их природа по модели экситонов малого радиуса. Структура спектров матрицы пористого кремния существенно отличается от структуры других фаз кремния. Полученные результаты демонстрируют наличие как большого сходства, так и существенных различий в оптических спектрах шести фаз кремния.

## Список литературы

- [1] В.В. Соболев, С.А. Алексеева, В.И. Донецких. *Расчеты оптических функций полупроводников по соотношениям Крамерса-Кронига* (Кшинева, Штиинца, 1976).
- [2] В.В. Соболев. *Собственные энергетические уровни твердых тел группы  $A^{IV}$*  (Кишинева, Штиинца, 1987).
- [3] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982).
- [4] L. Ding, T.P. Chen, J. Liu, C.J. Ng, S. Fing. *Phys. Rev. B*, **72**, 125 419 (2005).
- [5] Е.В. Астрова, В.Б. Воронков, А.Д. Ременюк, В.А. Толмачев, В.Б. Шуман. *ФТТ*, **33**, 1264 (1999).
- [6] U. Rossow. *Phys. Status Solidi A*, **184**, 57 (2001).
- [7] D.E. Aspnes, A.A. Studna. *Phys. Rev. B*, **27**, 985 (1983).
- [8] R.W. Collins, H. Windischmann, J.M. Cave. *J. Appl. Phys.*, **58**, 954 (1985).
- [9] S. Logothetidis, G. Kiriakidis, E.C. Paloura. *J. Appl. Phys.*, **70**, 2791 (1991).
- [10] N. Koshida, H. Koyama, Y. Suda, Y. Yamamoto, M. Araki, T. Saito, K. Sato, N. Sata, S. Shin. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2774 (1993).
- [11] В. Вал, А.П. Соболев, А.П. Тимонов, В.В. Соболев. *Журн. прикл. спектроскопии*, **70**, 385 (2003).
- [12] В.В. Соболев, В.В. Немощкаленко. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1988).
- [13] А.И. Kalugin, V.V. Sobolev. *Phys. Rev. B*, **71**, 115 112 (2005).
- [14] В.В. Соболев, Е.А. Антонов, В.Вал. Соболев. *ФТП*, **44**, 1206 (2010).
- [15] С.В. Шушков, В.В. Соболев, В.Вал. Соболев. *Тр. VII Межд. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“* (СПб., Изд-во СПбГПУ, 2010) с. 249.
- [16] V.I. Gavrilenko, J. Humlicek, N.J. Klyui, V.G. Litovchenko. *Phys. Status Solidi B*, **155**, 723 (1989).
- [17] Y.F. Tsay, D.K. Paul, S.S. Mitra. *Phys. Rev. B*, **8**, 2827 (1973).
- [18] W.Y. Ching, C.C. Lin. *Phys. Rev. B*, **18**, 6829 (1978).

[19] А.С. Москаленко, И.Н. Ясневич. ФТТ, **46**, 1465 (1994).

[20] K. Leung, K.B. Whaley. Phys. Rev. B, **56**, 7455 (1977).

Редактор Л.В. Беляков

## Optical spectra of the six phases of the silicon

V.V. Sobolev, V.Val. Sobolev\*, S.V. Shushkov

Udmurt State University,  
426034 Izhevsk, Russia

\* Izhevsk Technical State University,  
426069 Izhevsk, Russia

**Abstract** The spectra of the sets of optical fundamental functions in the range 2–5 eV at 295 K were determined for the six phases of the silicon: monocrystal, matrix of the porous silicon, amorphous, microcrystalline without and with the hydrogen films, and also the nanocrystals Si embedded in a SiO<sub>2</sub> matrix. The calculations were performed with the experimental spectra of the dielectric permittivity. The main features of spectra and the dependencis their sturctures from the phases of the silicon were established.