

Видимая фотолюминесценция нанопорошков кремния, созданных испарением кремния мощным электронным пучком

М. Д. Ефремов, В. А. Володин¹⁾, Д. В. Марин, С. А. Аржанникова, С. В. Горяинов⁺, А. И. Корчагин*,
В. В. Черепков*, А. В. Лаврухин*, С. Н. Фадеев*, Р. А. Салимов*, С. П. Бардаханов[□]

Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

⁺ Институт минералогии и петрографии Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

* Институт ядерной физики им. Г. Г. Будкера Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

□ Институт теоретической и прикладной механики, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 6 сентября 2004 г.

Нанопорошки кремния, сформированные испарением массивного образца кремния электронным пучком в атмосфере аргона, исследованы методами фотолюминесценции (ФЛ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). В порошках, состоящих из нанокристаллов кремния, при комнатной температуре обнаружен пик ФЛ в видимом спектральном диапазоне. Сильный коротковолновый сдвиг пика ФЛ может быть объяснен как эффект размерного квантования электронов и дырок в нанокристаллах кремния с малыми размерами (около 2 нм). Размеры нанокристаллов кремния определены из анализа спектров КР и совпали с оценками, полученными из данных фотолюминесценции.

PACS: 63.22.+m, 78.40.Fy, 78.55.-m, 81.15.-z

Интерес к исследованию полупроводниковых нанокристаллов вызван возможностью модификации их электронных и оптических свойств, определяемых квантоворазмерными эффектами (“band gap engineering”). Начиная с пионерских исследований, выполненных в начале 80-х годов прошлого столетия [1], разработан ряд способов создания полупроводниковых нанокластеров в диэлектрическом окружении. Практически все они основаны на самоформировании полупроводниковых кластеров в процессе термических обработок диэлектриков либо используют контролируемое окисление полупроводниковых наноструктур. С помощью этих методов, использующих эффекты самоорганизации, можно создать нанокристаллы с размерами несколько нанометров. Следует отметить, что современные возможности литографии не достигают этого предела. Интерес к нанокристаллам кремния связан, в первую очередь, с возможностью осуществления в них квазипрямых оптических переходов в результате свертки зон в k -пространстве за счет размерного квантования электронов [2].

Оптические свойства нанокристаллов кремния, сформированных различными методами в пленках двуоксида кремния, довольно хорошо изучены [3–6]. На примере тонкого двумерного слоя кремния (кван-

товой ямы), окруженного диоксидом кремния, было напрямую показано влияние квантоворазмерного эффекта на оптические свойства подобной гетероструктуры [7]. С уменьшением размера нанокристаллов наблюдается коротковолновый сдвиг максимума сигнала фотолюминесценции (ФЛ). При выделении избыточного кремния в SiO_x ($x < 2$) средний размер нанокристаллов можно слегка варьировать, изменяя концентрацию избыточного кремния или режимы термообработок [3–6]. Однако с использованием данного подхода не удается создать стабильные нанокристаллы кремния с размерами менее 3 нм, по видимому, из-за большого вклада поверхности в их свободную энергию. Минимальная длина волны пика ФЛ при сдвиге его в коротковолновую область спектра достигает значения 700 нм.

Используя другие подходы к формированию кремниевых нанокластеров, можно создавать кластеры меньших размеров. В этом смысле перспективными являются формирование наночастиц кремния непосредственно в процессе плазмо-химического осаждения [8, 9] либо методы, использующие лазерную абляцию кремния [10]. В данной работе использовался оригинальный радиационный метод формирования наночастиц кремния с использованием испарения слитков кремния под воздействием мощного электронного пучка в атмосфере инертного газа (аргона).

¹⁾ e-mail: volodin@isp.nsc.ru

Нанопорошки кремния были получены с использованием ускорителя электронов прямого действия ЭЛВ-6 производства ИЯФ СО РАН. Ускоритель оборудован системой выпуска пучка в атмосферу. Энергия облучающих электронов составляла 1.4 МэВ. Мощность электронного пучка поддерживалась достаточной для испарения массивного образца кремния в атмосфере аргона с давлением газа несколько выше атмосферного. Нанопорошки кремния собирались на специальном фильтре и в дальнейшем хранились в открытой атмосфере, так что могли быть покрыты слоем оксида кремния.

Для возбуждения ФЛ применяли импульсный N_2 -лазер ($\lambda = 337$ нм), а спектры регистрировали спектрометром СДЛ-1 с ФЭУ-79 в качестве приемника. Спектры комбинационного рассеяния света при комнатной температуре получены с применением спектрометра ДФС-52 (с использованием линии Ar-лазера 514.5 нм), а также с использованием микро-рамановской приставки на базе спектрометра Dylor. Применялась геометрия квазиобратного рассеяния, без анализа поляризации падающего и рассеянного света.

Экспрессный и неразрушающий метод КР в сочетании с расчетами является весьма информативным для исследования нанобъектов. Положение пика КР на оптических фонах, локализованных в нанокристаллах, определяется размерами нанокристаллов и потому их средний размер можно определять, используя метод свертки эффективной плотности состояний [11, 12]. Спектр КР от нанопорошка кремния (в диапазоне оптических колебаний) представлен на рис.1 в сравнении со спектром объемного кремния. Как видно, спектр существенно изменяется: наблюдается частотный сдвиг, уменьшение интенсивности и уширение спектральной линии. Смещение пика от нанокристаллов в область более низких частот от позиции пика объемного кремния проявляется вследствие смягчения правил отбора по импульсу. В спектрах КР нанокристаллов проявляются колебательные моды с волновыми векторами, отличными от нуля, частота которых меньше частоты длинноволновых оптических фононов. Оценки размеров нанокристаллов проводились в рамках приближения эффективной свертки колебательных мод. Модель расчета среднего размера нанокристаллов по положению пика КР на оптических фонах описана в работах [11,12]. Из сопоставления экспериментальных и рассчитанных данных получаем, что средний диаметр нанокристаллов кремния в нанопорошках составляет примерно 2 нм. Следует отметить, что наши оценки соответствуют расчетам частот активных в КР локализован-

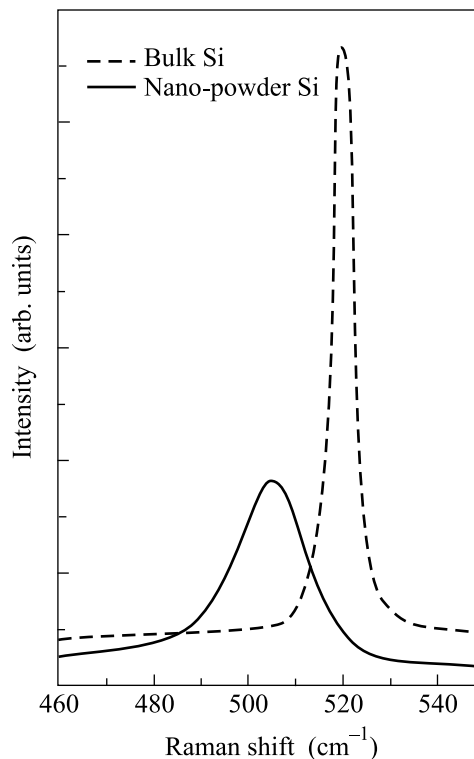


Рис.1. Спектры комбинационного рассеяния света объемного кремния (штрихованная линия) и нанопорошка кремния, полученного испарением электронным пучком

ных оптических фононов в шарообразных кластерах кристаллического кремния, выполненных с использованием микроскопической модели валентных сил [13]. Уширение пика КР от нанопорошка связано как с усилением ангармонизма в нанокристаллах, приводящим к уменьшению времени жизни оптического фонона, так и с дисперсией нанокристаллов по размерам.

На рис.2 приведен спектр ФЛ нанопорошков кремния при комнатной температуре. В спектре ФЛ проявляется широкий пик с максимумом в зеленой области спектрального диапазона. Максимум интенсивности ФЛ приходится на 2.4 эВ и разница с величиной запрещенной зоны объемного кремния, следовательно, составляет примерно 1.3 эВ. Столь сильный сдвиг может быть обусловлен квантоворазмерными эффектами в нанокристаллах кремния. Большая ширина пика, по-видимому, связана с дисперсией нанокристаллов по размерам.

Проведены оценки энергетических уровней локализованных состояний для электронов и дырок в нанокристаллах кремния в простейшей модели сферически симметричной ямы. Детали расчетов в данной модели приведены в работах [12, 14]. Задача находже-

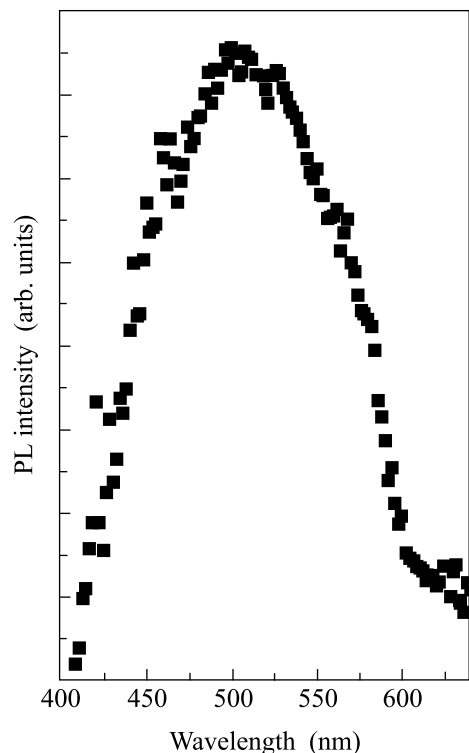


Рис.2. Спектр фотолюминесценции нанопорошка кремния (возбуждение – импульсный N₂-лазер, $\lambda = 337$ нм, температура 300 К)

ния уровней в случае сферически симметричной ямы радиуса r_0 с барьером высотой U_0 решается следующим образом [15]. Разделение переменных приводит к одномерному уравнению следующего вида для радиальной волновой функции с нулевым орбитальным моментом:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r^2 \Psi(r)) - \frac{2m(r)}{\hbar^2} (E - U(r)) \Psi(r) = 0.$$

Будучи локализованными, состояния электронов в зоне проводимости с волновыми векторами как вдоль, так и поперек кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$ будут “перемешаны”, поэтому, следуя подходу, изложенному в работе [14], эффективную массу для электрона возьмем $m_e = 0.26$, а дырки $m_h = 0.19$ от массы свободного электрона. Решение для конечного барьера (в данном случае был рассмотрен барьер из SiO₂) находилось из сшивки волновой функции и ее производной на границе. Соответствующие уравнения были решены численно, с учетом разрыва масс в яме и в барьере. Результаты расчетов представлены на рис.3 и находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными (стрелками указана ширина экспериментального пика ФЛ на полувысоте). Таким образом,

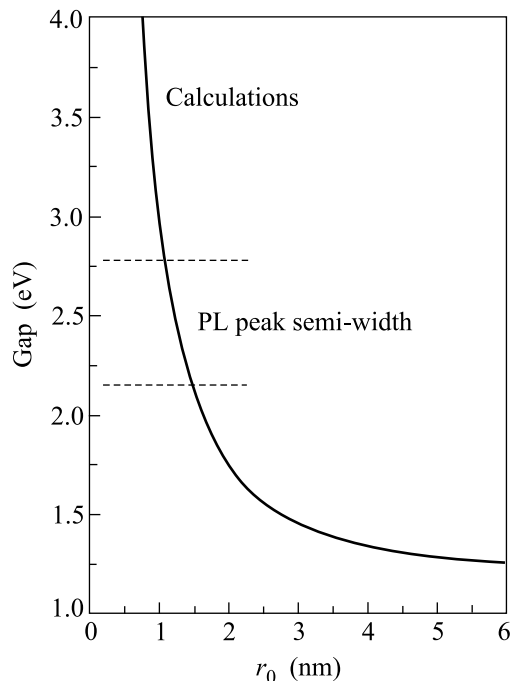


Рис.3. Рассчитанная оптическая щель в нанокристаллах кремния

обнаруженный сигнал ФЛ в зеленой области спектра в нанопорошках кремния при комнатной температуре может быть обусловлен квантоворазмерными эффектами, так же как и в случае гетеросистемы нанокристалл Si – матрица SiO₂.

В заключение коснемся преимуществ выбранного метода формирования нанопорошков в сравнении с существующими способами. Первым достоинством является потенциально высокая производительность метода. Так, эффективность методов, использующих лазерную абляцию [10], определяется средней мощностью лазера, но даже для современных, уникальных лазеров средняя мощность ограничена единицами киловатт. Мощность пучка электронов в ускорителе может достигать 100 кВт. Во-вторых, можно управлять размерами наночастиц кремния “ex situ”, проводя контролируемое окисление их поверхности. В-третьих, существует принципиальная возможность сепарации наночастиц по размерам, что очень важно для их потенциального применения. Одним из таких применений (помимо оптоэлектронных приборов) является создание элементов памяти на нанокристаллах кремния с возможностью сверхплотной упаковки [9].

Авторы благодарны академику РАН В.М. Бузнику за плодотворное обсуждение работы и полезные замечания. Работа частично поддержана средствами

междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН # 159.

1. А. И. Екимов, А. А. Онущенко, Письма в ЖЭТФ **34**, 363 (1981).
2. D. Kovalev, H. Heckler, M. Ben-Chorin et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 2803 (1998).
3. T. T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao et al., J. Appl. Phys. **75**, 7779 (1994).
4. Г. А. Качурин, С. Г. Яновская, В. А. Володин и др., Физика и техника полупроводников **36**, 685 (2002).
5. Г. А. Качурин, И. Е. Тыщенко, В. Скорупа и др., Физика и техника полупроводников **31**, 730 (1997).
6. D. Nesheva, C. Raptis, A. Perakis et al., J. Appl. Phys. **92**, 4678 (2002).
7. Eun-Chel Cho, M. A. Green, J. Xia et al., Appl. Phys. Lett. **84**, 2286 (2004).
8. N-M. Park, C-J. Choi, T-Y. Seong et al., Phys. Rev. Lett. **86**, 1355 (2001).
9. M. L. Ostraat, J. W. De Blauwe, M. L. Green et al., Appl. Phys. Lett. **79**, 433 (2001).
10. G. Ledoux, *Trends in Nanotechnology Research. Photoluminescence Properties of Silicon Nanocrystals Synthesised by Laser Pyrolysis*, New York, Nova Science Publishers Inc., 2004.
11. V. Pailard and P. Puech, J. Appl. Phys. **86**, 1921 (1999).
12. В. А. Володин, Е. Б. Горохов, М. Д. Ефремов и др., Письма в ЖЭТФ **77**, 485 (2003).
13. Wei Cheng and Shang-Fen Ren, Phys. Rev. **B65**, 205305 (2002).
14. В. А. Бурдов, Физика и техника полупроводников **36**, 1233 (2002).
15. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, М.: Наука, 1989.