

# Особенности поглощения в наноструктурах $a\text{-Si}/\text{ZrO}_x$

© А.Ф. Хохлов, И.А. Чучмай, А.В. Ершов<sup>¶</sup>

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603600 Нижний Новгород, Россия

(Получена 7 октября 1999 г. Принята к печати 7 октября 1999 г.)

Исследовано поведение спектров коэффициента поглощения  $\alpha(\hbar\omega)$  в области края фундаментального поглощения многослойных наноструктур  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_x$ , полученных испарением, при уменьшении толщины слоев аморфного кремния от 10 до 3 нм. Число периодов структур составляло от 7 до 14. Периодичность контролировалась методами малоугловой рентгеновской дифракции и сканирующей зондовой микроскопии. Обнаружены участки линейной зависимости  $\alpha\hbar\omega = f(\hbar\omega)$  в спектрах коэффициента поглощения  $\alpha(\hbar\omega)$  и увеличение эффективной оптической щели при толщине слоев  $a\text{-Si} \leq 5$  нм. Результат интерпретирован как проявление эффекта размерного квантования.

## Введение

В последнее время важным направлением физики полупроводников является разработка новых материалов и устройств на основе аморфного кремния. Исследования в этой области стимулировали создание аморфных многослойных структур с нанометровым периодом — аналогов кристаллических сверхрешеток. Такие структуры часто рассматриваются как новый синтезированный материал, имеющий необычные электрические и оптические свойства. Они сочетают в себе особенности, присущие неупорядоченным системам — аморфным полупроводникам, и в то же время проявляют эффекты размерного квантования носителей в системе искусственно созданных чередующихся потенциальных ям и барьеров. В настоящее время наибольшее внимание уделяется структурам на основе гидрогенизированного аморфного кремния ( $a\text{-Si:H}$ ), характеризующегося низкой плотностью состояний в щели подвижности, который нашел важные применения в области создания активных пленочных приборов [1]. С другой стороны, эффекты размерного квантования наблюдались в многослойных наноструктурах  $a\text{-Si}/\text{SiO}_2$  [2], т.е. на основе негидрогенизированного аморфного углерода.

Настоящая работа посвящена исследованию многослойных нанопериодических структур на основе негидрогенизированного аморфного кремния. Нами были получены структуры  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_x$  и изучена зависимость спектров их оптического поглощения от толщины слоев барьеров и ям.

## Методика эксперимента

Многослойные структуры, представляющие системы периодически чередующихся слоев аморфного кремния и оксида циркония с периодом от 45 до 6 нм и числом периодов от 7 до 14, были получены методом электронно-лучевого испарения. Напыление проводилось на установ-

ке ВУ-1А с использованием системы "косвенного" фотометрического контроля толщины. В таблице представлены толщины слоев аморфного кремния  $\delta_W$  и оксида циркония  $\delta_B$ , а также число периодов в структуре.

Период структур  $d_{\text{DXR}}$  был измерен методом малоугловой рентгеновской дифракции на линии излучения  $\text{CuK}\alpha$  (длина волны  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Расчет проводился по формуле Вульфа–Брэгга с учетом эффектов поглощения и преломления рентгеновского излучения в образцах.

Периодичность исследовалась методом сканирующей зондовой микроскопии на атомно-силовом микроскопе ТМХ-2100 "Accurex" в режиме бесконтактной амплитудно-частотной модуляции (Non-contact AFM, Periodic contact). Для этого на образцах получали клин травления с рельефом, отображающим чередование слоев в структурах.

Спектральные зависимости коэффициента поглощения структур  $\alpha(\lambda)$  рассчитывались из экспериментальных зависимостей коэффициентов отражения  $R(\lambda)$  и пропускания  $T(\lambda)$  в видимой области спектра (0.4–0.75 мкм), измеренных при углах падения, близких к нулевому, на двухлучевом спектрофотометре. При расчете многослойная структура рассматривалась как эффективная среда с показателем преломления  $n_{\text{eff}}$ , коэффициентом экстинкции  $k_{\text{eff}}$  и общей толщиной  $d$ . Дисперсии  $n_{\text{eff}}(\lambda)$

Параметры многослойных структур  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_x$

№ образца	$\delta_W$ , нм	$\delta_B$ , нм	Число периодов	$d_{\text{DXR}}$ , нм	$E_g$ , эВ
1	10	35	9	–	2.1
2	10	17	9	–	–
3	10	12	9	–	2.1
4	10	6	9	17	2.1
5	5	17	9	–	2.36
6	5	12	9	22	2.26
7	5	6	7	15	2.46
8	3	6	14	13	2.3
9	3	3	14	9	2.42

<sup>¶</sup> E-mail: ershov@phys.unn.runnet.ru

и  $k_{\text{eff}}(\lambda)$  находились решением системы уравнений [3]

$$\begin{cases} T(n_{\text{eff}}, k_{\text{eff}}, d, n_s, k_s, d_s, \lambda) - T_{\text{exp}} = 0, \\ R(n_{\text{eff}}, k_{\text{eff}}, d, n_s, k_s, d_s, \lambda) - R_{\text{exp}} = 0, \end{cases} \quad (1)$$

где  $n_s, k_s, d_s$  — оптические постоянные и толщина подложки;  $T, T_{\text{exp}}$  и  $R, R_{\text{exp}}$  — соответственно расчетные и экспериментальные значения коэффициентов пропускания и отражения; при этом учитывалось влияние подложки и интерференции света в пленках. В качестве первого приближения использовали значения  $n_{\text{eff}}, k_{\text{eff}}$  и  $d$ , найденные из эллипсометрических измерений на длине волны  $\lambda = 0.63$  мкм (эллипсометр ЛЭФ-3М).

Полученные в результате решения системы (1) спектральные зависимости коэффициента поглощения структур  $\alpha(\lambda)$  были глобально аппроксимированы для получения аналитических зависимостей  $\alpha = f(\lambda)$  и  $d\alpha/d\lambda = f(\lambda)$ . Аппроксимация осуществлялась кубическим сплайном [4] при минимизации функционала

$$I = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [\alpha''(\lambda_i)]^2 d\lambda + \xi \sum_{i=1}^p [\alpha(\lambda_i) - \alpha_i]^2 W_i, \quad (2)$$

где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — границы исследуемого диапазона по  $\lambda$ ;  $\alpha_i$  — экспериментальные точки;  $\alpha(\lambda_i)$  — точки аналитической кривой;  $\alpha''(\lambda_i)$  — вторая производная;  $p$  — число экспериментальных точек;  $\xi$  — коэффициент, характеризующий отношение гладкости кривой к отклонению от экспериментальных точек (при  $\xi \rightarrow 0$  результат аппроксимации — прямая линия, при  $\xi \rightarrow \infty$  — интерполяционная кривая);  $W_i$  — индивидуальный вес экспериментальной точки. Первый член правой части (2) является условием гладкости кривой, а второй описывает наименьшее квадратичное отклонение аналитической кривой от экспериментальных точек.

## Результаты и обсуждение

В таблице представлены усредненные по объему значения периода  $d_{\text{ДХР}}$  наноструктур  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_x$ , определенные методом малоугловой рентгеновской дифракции. На рис. 1 в качестве примера приведена дифракционная картина, полученная на образце 7 (см. таблицу). На ней можно видеть дифракционные пики относительной интенсивности  $I/I_0$  порядков  $m = 2, 3$  и  $4$ , которые возникли в результате периодичности структуры. Они расположены вблизи значений углов  $2\theta = 0.88, 1.09$  и  $1.37^\circ$  соответственно. Период структуры составил приблизительно 15 нм. Аналогичные картины были получены для других образцов. Следует отметить, что достаточно широкие дифракционные пики были характерны для всех образцов вследствие разброса периода по толщине.

На рис. 2 в качестве примера представлен профиль клина травления, который был получен методом сканирующей зондовой микроскопии на образце 9. Появление

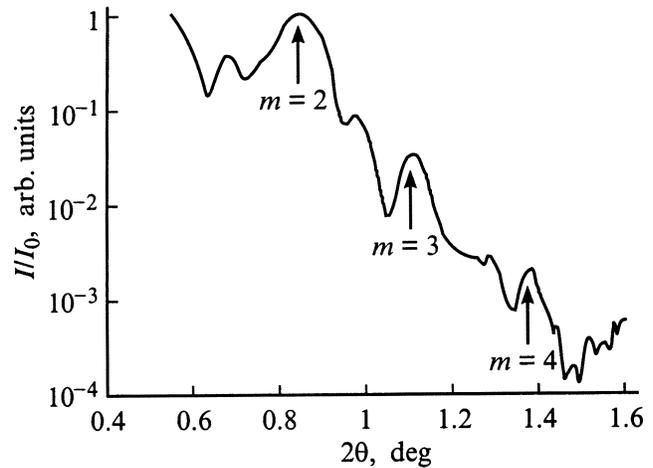


Рис. 1. Дифракционная картина, полученная на структуре  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_x$  с толщиной слоев  $a\text{-Si}$  и  $\text{ZrO}_x$  соответственно 5 и 6 нм (образец 7).

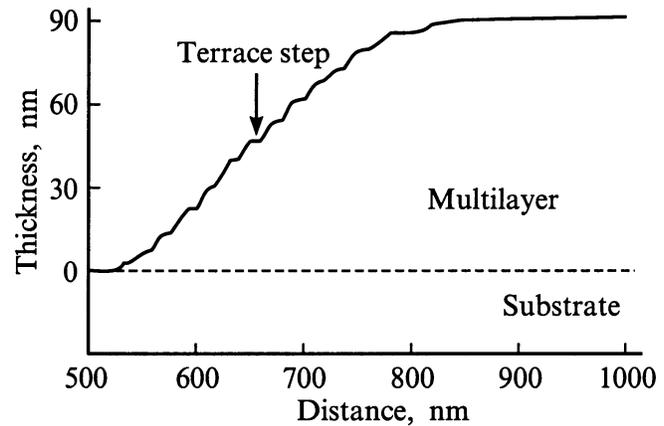
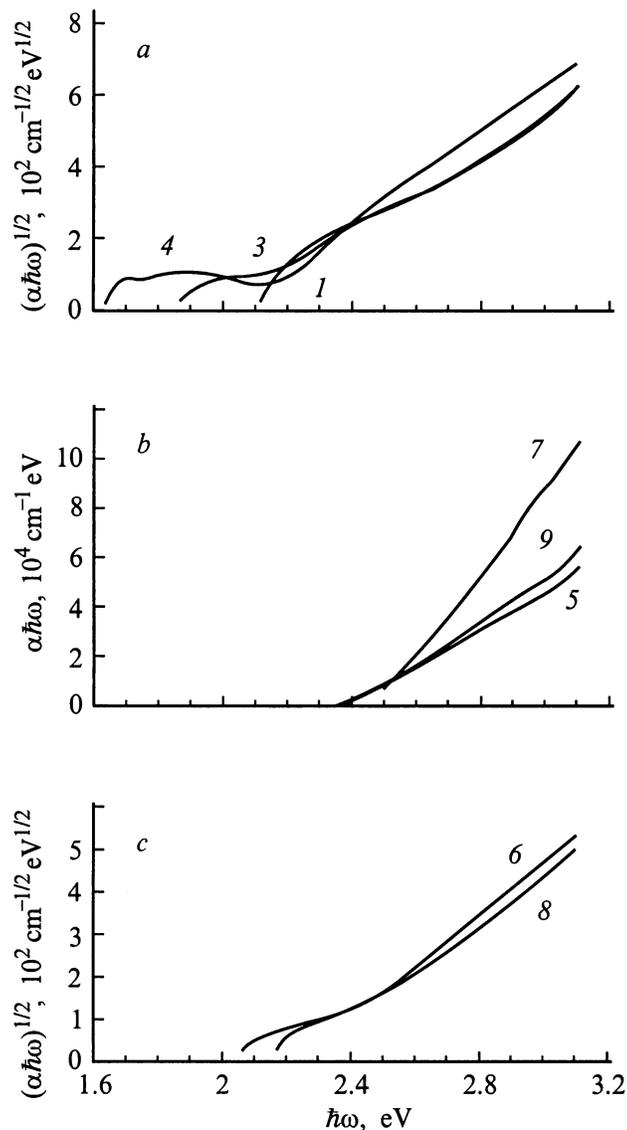


Рис. 2. Профиль клина травления структуры  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_x$  с толщинами слоев  $a\text{-Si}$  и  $\text{ZrO}_x$  соответственно 3 и 3 нм и числом периодов 14 (образец 9), полученный методом сканирующей зондовой микроскопии.

ступеней обусловлено различными скоростями травления слоев аморфного кремния и слоев оксида циркония. Высота ступени соответствует периоду структуры, а число ступеней — числу периодов. К сожалению, полученные результаты позволяют только качественно судить о периоде структур. Для точного определения периода необходим более тщательный подбор травителя и получение идеально резкого клина травления. Тем не менее этот результат позволяет наглядно увидеть чередование слоев в структуре.

На рис. 3 представлены спектры края поглощения многослойных структур  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_x$ . Эти данные свидетельствуют о разном характере зависимости  $\alpha$  от энергии фотонов  $\hbar\omega$  при разной толщине слоев кремния в структуре.



**Рис. 3.** Спектральные характеристики коэффициентов поглощения структур  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_x$ . Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице. Пояснения в тексте.

В структурах с толщиной слоев  $a\text{-Si}$ , равной 10 нм, (рис. 3, *a*) зависимость  $\alpha(\hbar\omega)$  описывается законом Тауца, характерным для однородных "объемных" аморфных пленок кремния [5]:

$$(\alpha\hbar\omega)^{1/2} \sim (\hbar\omega - E_g), \quad (3)$$

где  $E_g$  — ширина оптической щели по определению Тауца. Кроме того, при  $\hbar\omega < E_g$  в этих структурах наблюдается хвост поглощения, описываемый законом Урбаха:

$$\alpha \sim \exp(\hbar\omega - E_0)/kT,$$

где  $E_0$  — размытие краев зон (параметр Урбаха) [5]. Таким образом, поглощение в структурах с толщиной слоев  $a\text{-Si}$  10 нм описывается теми же законами, что

и в аморфных пленках, при этом эффекты, связанные с размерным квантованием, не наблюдаются.

Аномальные спектры поглощения наблюдались в структурах с толщиной слоев кремния 5 и 3 нм (рис. 3, *b*). На них были обнаружены участки линейной зависимости коэффициента поглощения  $\alpha\hbar\omega = f(\hbar\omega)$  и отсутствие хвоста Урбаха на крае поглощения. Характер такой зависимости предполагает квантованную плотность состояний в слоях  $a\text{-Si}$ . Это означает, что переходы возбужденных носителей происходят между состояниями энергетических подзон валентной зоны и зоны проводимости. Поэтому коэффициент поглощения подчиняется линейной зависимости [6]

$$\hbar\omega\alpha \sim \sum_n (\hbar\omega - E_n)U(\hbar\omega - E_n), \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (4)$$

где  $E_n$  — энергетическое расстояние между краями подзон с квантовым числом  $n$  в зоне проводимости и валентной зоне,  $U(E)$  — ступенчатая функция. Согласно выражению (4), квантование приводит к изменению наклона при каждой энергии перехода  $E_n$ . На кривых рис. 3, *b* можно выделить несколько таких линейных участков. Однако оценить по ним значения энергий переходов с достаточной точностью представляется затруднительным из-за слабой выраженности линейных участков. Как правило, экспериментально обнаружить подобную линейную зависимость не удастся, поскольку связанные с квантованием слабые особенности спектров поглощения размываются за счет уширения, обусловленного беспорядком [6].

Спектры, представленные на рис. 3, *c*, носят именно такой "смешанный" характер. С одной стороны, они подчиняются квадратичной зависимости Тауца (3), а с другой — на них наблюдается сдвиг края поглощения в сторону более высоких энергий, что указывает на увеличение эффективной оптической щели. Последнее может быть также обусловлено частичным окислением слоев  $a\text{-Si}$ .

Интересно также отметить, что в структурах с толщиной слоев  $a\text{-Si}$  3 и 5 нм на форму края поглощения оказывает влияние толщина барьерных слоев  $\text{ZrO}_x$ . Мы полагаем, что это связано со свойствами границ раздела, однако для получения однозначного ответа требуются дальнейшие исследования.

Для более детального изучения особенностей кривых поглощения были построены производные  $d\alpha/d\lambda$ . Как и ожидалось, в структурах с линейными участками в спектрах поглощения на зависимости  $d\alpha/d\lambda$  проявились ступени, которые, согласно выражению (4), соответствуют значениям энергий переходов  $E_n$ :

$$\hbar\omega \frac{d\alpha}{d\lambda} \sim \sum_n U(\hbar\omega - E_n), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5)$$

На рис. 4 в качестве примера представлена производная от спектра поглощения для кривой 5 на рис. 3. Зна-

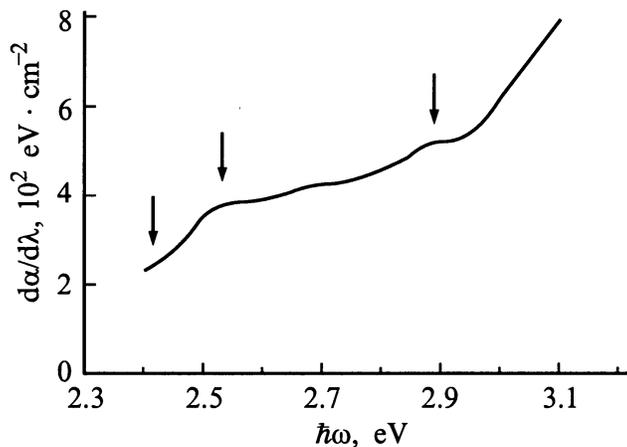


Рис. 4. Производная от спектра поглощения  $d\alpha/d\lambda$  для образца 5. Стрелками отмечены энергии переходов  $E_n$ .

чения  $E_n$  для нее составили:  $E_1 = 2.36$ ,  $E_2 = 2.53$  и  $E_3 = 2.89$  эВ. Согласно выражению (5), в случае размерного квантования [6] должно выполняться соотношение

$$E_n S(E_n) / E_1 S(E_1) = n, \quad (6)$$

где  $S(E_n) = d\alpha/d\lambda$  — значения производной при каждой пороговой энергии перехода  $\hbar\omega = E_n$ . После подстановки значения левой части (6) составили 1.87 и 2.92 для  $n = 2$  и 3 соответственно, что доказывает проявление размерного квантования. Несоответствие результатов подстановки целочисленным значениям  $n$  мы объясняем тем, что расчеты проводились в предположении строгой периодичности прямоугольных потенциальных ям и барьеров, без учета разброса слоев по толщине, чего, очевидно, не было достигнуто в эксперименте.

Минимальные значения энергий переходов  $E_1$ , найденные для структур с толщиной слоев  $a\text{-Si} \leq 5$  нм как значения эффективной оптической щели  $E_g$ , представлены в таблице (образцы 5, 7, 9). Видно, что  $E_g$  увеличивается с уменьшением толщины слоев  $a\text{-Si}$ . Этот результат хорошо согласуется с данными [1,2,6] и подтверждает связь особенностей оптического поглощения в этих структурах с эффектом размерного квантования.

В таблице представлены значения оптической щели и для структур, где выполняется закон Тауца (3), определенные стандартным для этого закона способом [3]. Так, для структур с толщиной слоев  $a\text{-Si}$ , равной 10 нм, оптическая щель составляет 2.1 эВ независимо от толщины слоев  $\text{ZrO}_x$ . Для образцов 6, 8 значение  $E_g$  оказывается больше (см. таблицу), что отражает смещение края поглощения в сторону высоких энергий в соответствии с рис. 3, с. Отметим, что в случае толщины слоев  $a\text{-Si} \leq 5$  нм наблюдается изменение величины оптической щели в зависимости от толщины слоев барьерных  $\text{ZrO}_x$ . Мы полагаем, что послед-

нее связано с нарушением резкости границ раздела структур, но доказательство этого требует дальнейших исследований.

## Заключение

Таким образом, для периодических структур  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_x$ , полученных испарением, при толщине слоев  $a\text{-Si} \leq 5$  нм обнаружены участки линейной зависимости  $\alpha\hbar\omega = f(\hbar\omega)$  в спектрах поглощения и увеличение эффективной оптической щели, которые обусловлены проявлением эффекта размерного квантования в этих структурах.

Авторы выражают благодарность С.С. Андрееву за проведение измерений малоугловой рентгеновской дифракции и Ю.А. Семину за помощь в обработке экспериментальных результатов.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Госкомвуза РФ по фундаментальным и прикладным исследованиям в области электроники и радиотехники, проект 97-5-3.1-12 и гранта RESC-01-02 Фонда гражданских исследований и разработок США (CRDF).

## Список литературы

- [1] J.P. Conde, V. Chu, D.S. Shen, S. Wagner. *J. Appl. Phys.*, **75**, 1638 (1994).
- [2] Е.А. Виноградов, А.В. Заяц, Ф.А. Пудонин. *ФТТ*, **33**, 197 (1991).
- [3] А.Ф. Хохлов, А.В. Ершов, А.И. Машин, Ю.А. Мордвинова, Н.И. Машин. *ФТП*, **20**, 1288 (1986).
- [4] Д.Э. Форсайт, М.А. Малькольм, К.Б. Моулер. *Машинные методы математических вычислений* (М., Мир, 1980) [Пер. с англ.: G.E. Forsythe, M.A. Malcolm, C.B. Moler. *Computer Methods for Mathematical Computations* (Englewood Cliffs, N.J., 1977)].
- [5] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982). [Пер. с англ.: N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979)].
- [6] К. Хаттори, Т. Морри, Х. Окамото, Й. Хамакава. В кн.: *Аморфный кремний и родственные материалы*, под ред. Х. Фришше (М., Мир, 1991) с. 443. [Пер. с англ.: *Amorphous Silicon and Related Materials*, ed by H. Fritzsche (Singapore—N. Y.—London—Hong Kong, World Scientific, 1989)].

Редактор Л.В. Шаронова

## Peculiarities of absorption in $a\text{-Si}/\text{ZrO}_x$ nanostructures

A.F. Khokhlov, I.A. Chuchmai, A.V. Ershov

N.I. Lobachevsky State University,  
603600 Nizhni Novgorod, Russia

**Abstract** The behaviour of the absorption coefficient spectra  $\alpha(\hbar\omega)$  in the fundamental edge region of  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_x$  multilayer nanostructures prepared by evaporation with a thickness of  $a\text{-Si}$  layers from 10 to 3 nm have been investigated. The number of periods in the structures has been varied from 7 to 14. The periodicity has been controlled using small-angle  $x$ -ray diffraction and scanning probe microscopy. The regions of linear dependence  $\alpha\hbar\omega = f(\hbar\omega)$  and the increasing of effective optical gap for  $a\text{-Si}$  layer thickness  $\leq 5$  nm has been found. The result is explained as a quantum-size effect.