

# Оптические и структурные свойства тонких пленок, осажденных из золя наночастиц кремния

© С.Г. Дорофеев, Н.Н. Кононов<sup>\*†</sup>, А.А. Ищенко<sup>+</sup>, Р.Б. Васильев<sup>\*</sup>, М.А. Гольдштрах<sup>+</sup>,  
К.В. Зайцева<sup>+</sup>, В.В. Колташев<sup>‡</sup>, В.Г. Плотниченко<sup>‡</sup>, О.В. Тихоневич<sup>\*</sup>

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

<sup>\*</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

<sup>+</sup> Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова,  
119571 Москва, Россия

<sup>\*</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (факультет наук о материалах),  
119991 Москва, Россия

<sup>‡</sup> Научный центр волоконной оптики Российской академии наук,  
119333 Москва, Россия

(Получена 26 марта 2009 г. Принята к печати 6 апреля 2009 г.)

Предложен новый метод формирования тонких пленок нанокристаллического кремния (*nc*-Si), который заключается в размерно-селективном осаждении с помощью центрифугирования наночастиц из коллоидного раствора (золя), содержащего порошки *nc*-Si. Структурные и оптические параметры исходных порошков *nc*-Si и осажденных пленок изучены с помощью просвечивающей электронной микроскопии и анализа спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния. Величина коэффициента поглощения пленок *nc*-Si увеличивается с уменьшением размеров наночастиц, из которых состоят эти пленки. Измеренная ширина запрещенной зоны  $E_g$  в пленках увеличивается от 1.8 до 2.2 эВ при травлении порошков *nc*-Si, используемых для осаждения соответствующих пленок. Из анализа спектров комбинационного рассеяния сделано предположение, что наличие аморфной составляющей в исследованных порошках и пленках *nc*-Si определяется атомами кислорода, координированными на поверхности наночастиц.

PACS: 68.55.-a, 68.60.-p, 81.07.Wx, 81.15.-z

## 1. Введение

Тонкие пленки нанокристаллического кремния (*nc*-Si) весьма перспективны как элементы солнечных батарей [1], тонкопленочных транзисторов [2,3], газовых сенсоров и приборов, использующих процессы одноэлектронной перезарядки (single electronic devices) [4,5]. Применительно к солнечным батареям эти перспективы определяются тем, что фундаментальный край поглощения таких пленок может быть смещен в область фотонов с энергиями, меньшими 1 эВ, которые не поглощаются монокристаллическим кремнием (*c*-Si). Кроме того, в таких пленках отсутствует явление световой деградации (эффект Стеблера–Вронского), наблюдаемое на пленках из аморфного гидрогенизированного кремния (*a*-Si:H). Применительно к тонкопленочным транзисторам пленки из *nc*-Si обнаруживают высокую подвижность носителей заряда и высокую электрическую стабильность [2,3].

В настоящее время существует несколько технологий нанесения на подложки тонких ( $\sim 100$  нм) пленок из *nc*-Si, из которых наиболее часто применяется метод напыления в плазме, создаваемой в силане ( $\text{SiH}_4$ ) низкого давления радиочастотным разрядом (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD).

В данной статье сообщается о новом методе получения тонких пленок *nc*-Si, который заключается во фракционном осаждении наночастиц на подложку посредством центрифугирования их золя в этаноле. Приводятся данные по исследованию трансформации распределения частиц по размерам в порошках *nc*-Si, вызванной обработкой (травлением) в растворах фтористоводородной кислоты HF и ее смеси с азотной кислотой, HF + HNO<sub>3</sub>. Описаны также результаты сравнительного анализа спектров поглощения пленок, полученных из исходных порошков *nc*-Si, подвергшихся травлению. Результаты спектральных исследований свидетельствуют о наличии заметного поглощения в полученных пленках по сравнению с кристаллическим кремнием в области энергий перед фундаментальным краем поглощения до  $\sim 0.6$  эВ. Показано, что с уменьшением размеров наночастиц в оптические характеристики пленок начинают вносить заметный вклад поверхностные состояния, которые могут быть связаны с координацией на поверхности наночастиц атомов водорода и кислорода.

Приведены результаты сравнительного анализа спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния пленок, полученных из исходных порошков *nc*-Si и порошков, подвергшихся травлению. Показано, что в пленках, осажденных из зольных порошков *nc*-Si, подвергшихся травлению, поглощение в области энергий падающих фотонов  $1.0 \leq \hbar\omega \leq 3.0$  эВ определяется в основном электронными состояниями, связанными с поверхностью наночастиц.

<sup>†</sup> E-mail: nnk@kapella.gpi.ru

Обнаружено, что в порошках  $nc$ -Si и в пленках, осажденных из этих порошков, присутствует аморфная компонента, относительная доля которой изменяется в процессах травления частиц и осаждения их на подложку. Из анализа спектров комбинационного рассеяния сделан вывод о связи этой компоненты с атомами кислорода, находящимися на поверхности наночастицы и искажающими ее кристаллическую решетку.

## 2. Описание условий эксперимента

### 2.1. Синтез порошков и осаждение пленок $nc$ -Si

Подробное описание установки и условий синтеза порошков  $nc$ -Si приводится в работах [6,7]. Кратко процедура синтеза наночастиц кремния заключается в следующем. В реакторной камере, заполненной буферным газом (гелий или аргон) при давлении  $P \approx 200$  Торр, формируется тонкая струя  $SiH_4$ , которая нагревается сфокусированным излучением непрерывного  $CO_2$ -лазера, пересекающего эту струю. В результате пиролиза силана происходит декомпозиция молекул  $SiH_4$  и образуются свободные атомы кремния. В процессах столкновений с атомами буферного газа и друг с другом атомы кремния формируют частицы, средние размеры которых в зависимости от давления буферного газа могут находиться в диапазоне от 10 до 100 нм.

Полученные таким образом порошки  $nc$ -Si диспергировали в этаноле с помощью ультразвуковой обработки и центрифугировали в течение 30 мин при ускорении 2000 g. В результате этой процедуры практически все агломераты частиц  $nc$ -Si выпадают в осадок. После первоначального центрифугирования остается устойчивый коллоидный раствор (золь)  $nc$ -Si в этаноле. Видимых изменений раствора, в том числе выпадения осадка, не наблюдалось на протяжении 2 лет. Для последующего осаждения наночастиц в золи добавляли водный раствор дигидрофосфата алюминия.

Для травления наночастиц часть коллоидного раствора  $nc$ -Si добавлялась в водный раствор кислот  $HF + HNO_3$  или в водный раствор кислоты  $HF$  и подвергалась ультразвуковой обработке в течение различного времени, в зависимости от концентрации кислот. Для остановки травления в растворе кислот  $HF + HNO_3$  в реакционную смесь добавлялся 10-кратный объем воды. В растворе  $HF$  травление частиц останавливалось самопроизвольно, так как происходила пассивация их поверхности. В результате травления наночастицы утрачивали способность образовывать золь. Для восстановления их растворимости проводилась трехкратная отмывка дистиллированной водой в ультразвуковой ванне с промежуточным отделением частиц из промывочных растворов центрифугированием в течение 10 мин при ускорении 2000 g. При этом получали не оседающие в центрифуге золи  $nc$ -Si.

Для получения пленок подложка вместе с золем, коагулированным гидрофосфатом алюминия, подвергалась

центрифугированию, после которого на поверхности подложки осаждалась пленка  $nc$ -Si. Пленки  $nc$ -Si осаждались на первом, втором и третьем этапах центрифугирования золей. При этом предполагалось, что на каждом последующем этапе размерно-селективного осаждения образуется пленка из частиц меньших размеров. Толщина осажденных пленок  $nc$ -Si в наших исследованиях изменялась в пределах от 40 нм до 2 мкм. Для увеличения механической прочности пленки  $nc$ -Si отжигались в вакууме при давлении  $10^{-5}$  Торр и температурах от 423 до 673 K.

### 2.2. Методы анализа

Форма и распределение частиц по размерам в исходных порошках  $nc$ -Si и в порошках, подвергшихся травлению, исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO912AB OMEGA. Распределение частиц  $nc$ -Si по размерам определялось при обработке ТЕМ изображений с помощью программы UTH SCSA Image Tool. Толщина пленок  $nc$ -Si определялась с помощью степ-профилометра Taly Step (Taylor-Hobson). Спектры пропускания пленок в УФ- и видимом диапазонах записывались с помощью спектрофотометра Lambda 900 (Perkin Elmer).

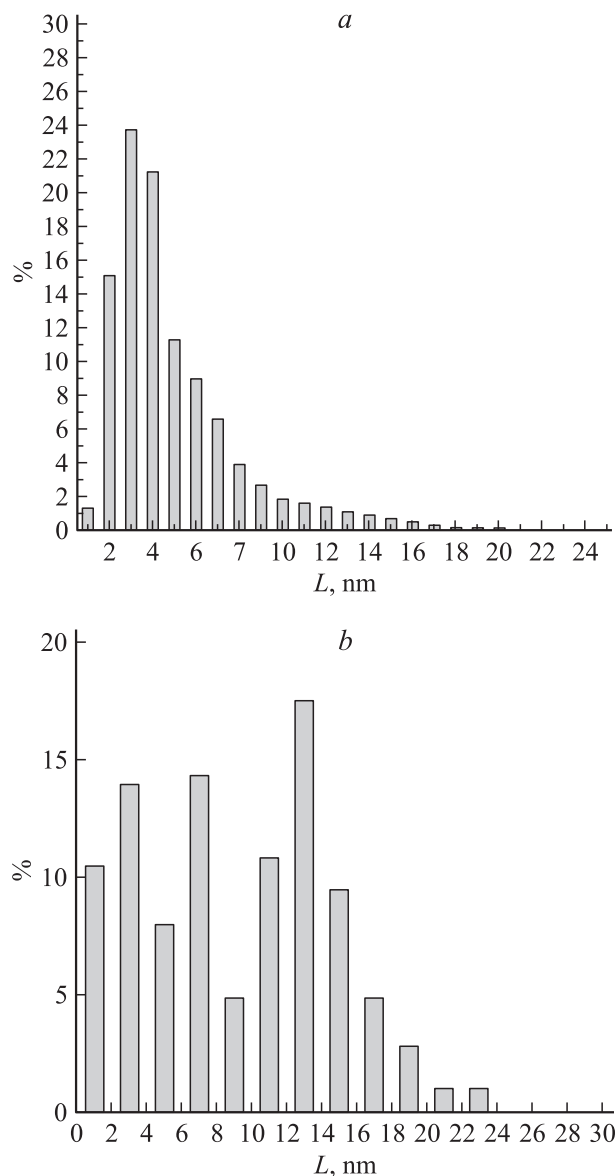
Спектры комбинационного рассеяния пленок регистрировались с помощью микроРамановского тройного спектрографа T-64000 (Jobin Ivon) при мощности излучения возбуждающего аргонового лазера 2 мВт в геометрии обратного рассеяния.

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

### 3.1. ТЕМ анализ

По данным ТЕМ, форма частиц в исходном порошке  $nc$ -Si близка к сферической, а сами частицы коагулируют в агломераты размером до нескольких сотен нанометров. Максимум распределения по размеру частиц в исходных порошках  $nc$ -Si находится в области величин диаметром  $L(nc-Si)_{max} \approx 20$  нм.

Примеры распределений частиц  $nc$ -Si по размерам, полученные из компьютерного анализа ТЕМ изображений, показаны на рис. 1. Травление порошка  $nc$ -Si в течение 1 ч в водном растворе кислот (5 мас%  $HF$ , 14 мас%  $HNO_3$ ) сдвигает максимум распределения в область  $L(nc-Si)_{max} \approx 3$  нм, а травление в водном растворе  $HF$  при концентрации 12 мас% — в область от 7 до 13 нм. Из сравнения гистограмм, приведенных на рис. 1, *a* и *b*, видно, что для порошка, подвергнутого травлению в смеси  $HF + HNO_3$ , распределение по размерам  $nc$ -Si имеет единственный, ярко выраженный максимум. Для порошка, подвергнутого травлению в растворе  $HF$ , наблюдается более сложная структура распределения. Эта особенность распределений по размерам  $nc$ -Si, подвергшихся воздействию фтористоводородной кислоты, может быть связана с остановкой



**Рис. 1.** *a* — гистограмма распределения по размерам частиц, полученная при обработке ТЕМ изображений порошка *nc*-Si, травленного в смеси кислот (HF + HNO<sub>3</sub>) (см. таблицу); *b* — гистограмма распределения по размерам частиц, полученная при обработке ТЕМ изображений порошка *nc*-Si, травленного в кислоте HF (см. таблицу).

травления, которое прекращается в тот момент, когда поверхность частицы *nc*-Si оказывается насыщенной водородом. Кроме того, поскольку поверхность таких частиц лишена оксидной оболочки, скорость коагуляции возрастает, что приводит к образованию агломератов наночастиц больших размеров.

### 3.2. Поглощение в УФ и видимой области

Для записи спектров пропускания частицы *nc*-Si осаждались из золь на кварцевые подложки. Для сравнительного анализа были записаны спектры пропускания

пленок, осажденных из золь *nc*-Si на первом, втором и третьем этапах размерно-селективного осаждения. Маркировка пленок, полученных из золь исходного порошка *nc*-Si, приведена в таблице.

На основе спектров пропускания были рассчитаны коэффициенты поглощения полученных пленок, зависимости которых от энергии падающих фотонов показаны на рис. 2, *a*. Для сравнения на этом же рисунке приведен спектр поглощения кристаллического кремния.

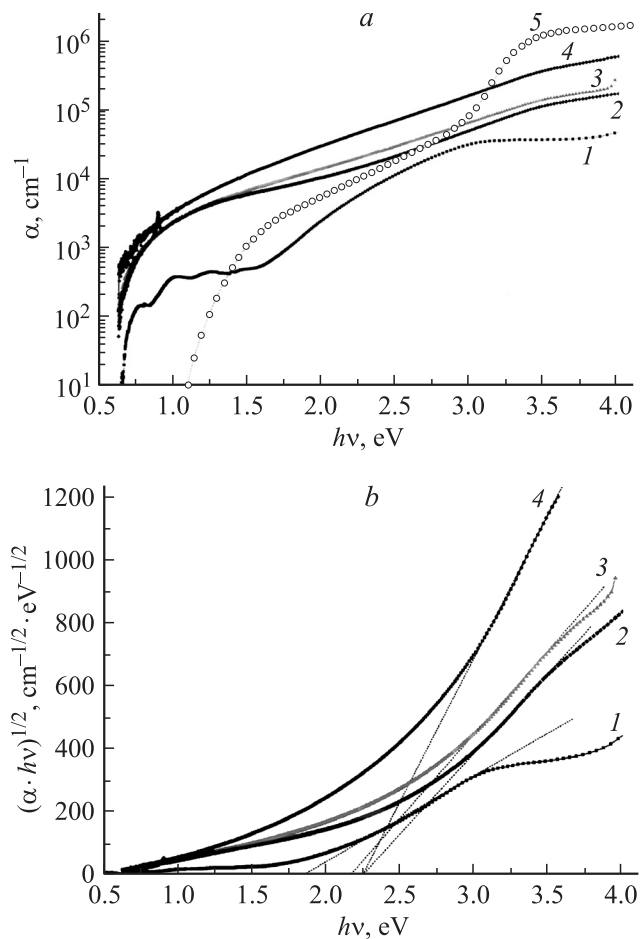
Из приведенных спектров поглощения видно, что у всех исследованных пленок (см. таблицу) в области энергий падающих фотонов  $0.6 \leq \hbar\omega \leq 1.0$  эВ присутствует заметное поглощение, что радикально отличает эти спектры от спектра поглощения *c*-Si.

Второй существенной особенностью этих спектров является то, что коэффициенты поглощения пленок 2 и 3 оказываются больше коэффициентов поглощения *c*-Si и в области энергий падающих фотонов  $1.0 \leq \hbar\omega \leq 3.0$  эВ. Подобное поведение коэффициента поглощения для пленок из микрокристаллического кремния наблюдалось также в работах [8–10], однако причина этого не была установлена. Применительно к полученным в настоящей работе пленкам, высокие значения коэффициента поглощения в рассматриваемом диапазоне энергий являются достаточно неожиданными. Действительно, если воспользоваться результатами ТЕМ исследований порошков *nc*-Si, из которых осаждались пленки, то необходимо принять во внимание, что значительная доля частиц в них имеет размеры, существенно меньшие 10 нм, и, следовательно, в таких пленках на величину поглощения должно влиять увеличение ширины запрещенной зоны вследствие эффекта квантового ограничения. Очевидно, что такое увеличение ширины запрещенной зоны должно приводить к уменьшению поглощения для каждого из значений энергии падающих фотонов (синее смещение). Синее смещение действительно наблюдается для пленок 2 и 3 в области энергий  $\hbar\omega \geq 2.7$  эВ и для пленки 4 — в области  $\hbar\omega \geq 3.1$  эВ, т. е. вблизи критической точки,

Маркировка пленок, полученных из золь исходного порошка *nc*-Si

Номер пленки	Воздействие кислот*	Толщина пленки <i>nc</i> -Si, нм**	Этап фракционно-селективного осаждения
1	Отсутствует	1600	1
2	5 мас% HF + 14 мас% HNO <sub>3</sub>	215	2
3	12 мас% HF	180	2
4	12 мас% HF	45	3

*Примечание.* \* Время воздействия кислот — 1 ч при температуре 293 К. \*\* Точность измерений используемого степ-профилометра Taly Step (Taylor-Hobson) составляет 2 нм. Однако шероховатость пленки и неоднородность ее толщины приводят к увеличению относительной погрешности измерения до ~ 15%.



**Рис. 2.** *a* — коэффициенты поглощения пленок 1, 2, 3 и 4 (см. таблицу). Светлыми кружками показана спектральная зависимость коэффициента поглощения монокристаллического кремния; *b* — коэффициенты поглощения пленок 1, 2, 3 и 4 (см. таблицу) в координатах  $\sqrt{\alpha \cdot \hbar\omega} - \hbar\omega$ . Пунктирные линии соответствуют зависимостям  $\sqrt{\alpha \cdot \hbar\omega} = A(\hbar\omega - E_g)$  для исследованных пленок.

соответствующей прямому переходу  $\Gamma'_{25} - \Gamma_{15}$  в кристаллическом кремнии.

Влияние квантового ограничения на оптические свойства исследуемых пленок можно обнаружить также, анализируя энергетические зависимости  $\sqrt{\alpha \cdot \hbar\omega}$ , где  $\alpha(\hbar\omega)$  — коэффициент поглощения пленки для фотона с энергией  $\hbar\omega$ . Соответствующие графики для пленок 1–4 приведены на рис. 2, *b*. Из этих графиков видно, что для пленки 1 в диапазоне энергий падающих фотонов  $2.2 \leq \hbar\omega \leq 3.0$  эВ и для пленок 2, 3 и 4 в диапазоне  $3.0 \leq \hbar\omega \leq 3.5$  эВ функция  $\sqrt{\alpha \cdot \hbar\omega}$  хорошо аппроксимируется линейной зависимостью  $\sqrt{\alpha \cdot \hbar\omega} = A(\hbar\omega - E_g)$ . Применительно к аморфному кремнию в соответствии с моделью Тауца [11,12] величины  $E_g$ , полученные из подобной зависимости, определяют ширину запрещенной зоны в *a*-Si: H. Подобная процедура применялась также и к пористому кремнию [13,14], причем линейная экстраполяция  $\sqrt{\alpha \cdot \hbar\omega} = A(\hbar\omega - E_g)$  вблизи критических точек в по-

глощении, соответствующем фундаментальному переходу  $\Gamma'_{25} - X_1$  и непрямому переходу  $\Gamma'_{25} - L_1$ , дает величины  $E_g$ , равные 1.80 и 2.50 эВ соответственно. Так как для *c*-Si при комнатной температуре  $E_g(\Gamma'_{25} - X_1) = 1.12$  эВ и  $E_g(\Gamma'_{25} - L_1) = 1.80$  эВ [15], полученные величины авторы [13] связывали с увеличением ширины фундаментальной запрещенной зоны  $\Gamma'_{25} - X_1$  и не прямой зоны  $\Gamma'_{25} - L_1$  в пористом кремнии *p*-Si, вызванном квантовым ограничением.

Применительно к пленкам 1, 3 и 2, 4 (см. таблицу) величины  $E_g$  составляют 1.80, 2.20 и 2.25 эВ соответственно (рис. 2, *b*), что существенно больше ширины фундаментальной запрещенной зоны в *c*-Si. Так как диапазон энергий, в котором справедлива данная линейная аппроксимация, находится вблизи критической точки  $\Gamma'_{25} - L_1$ , мы связываем измеренные величины  $E_g$  с шириной запрещенной зоны в этой точке в исследованных пленках. Как уже отмечалось, для *c*-Si величина  $E_g(\Gamma'_{25} - L_1) = 1.80$  эВ, поэтому можно утверждать, что для пленки 1 эффекта квантового ограничения не наблюдается, в то время как в пленках 2, 3 и 4 вследствие квантового ограничения ширина не прямой зоны  $\Gamma'_{25} - L_1$  увеличивается на 0.40 и 0.45 эВ соответственно.

Из сравнения коэффициентов поглощения пленок 2, 3 и 4 в области энергий падающих фотонов  $1.0 \leq \hbar\omega \leq 3.0$  эВ видно, что наибольшим поглощением обладает самая тонкая пленка 4, толщина которой составляет 45 нм. Вид спектра поглощения этой пленки очень похож на спектр поглощения пленки 3, которая была осаждена из того же золя *nc*-Si на предварительном этапе центрифугирования. Из рис. 1, *b* следует, что распределение по размерам частиц *nc*-Si, подвергшихся травлению в растворе HF (12 мас%), имеет несколько максимумов. Естественно предположить, что на предварительном этапе центрифугирования происходит осаждение более крупных частиц *nc*-Si из данного золя, чем на последующем этапе. Соответственно весьма вероятным является предположение, что пленка 4 сформирована из более маленьких частиц *nc*-Si, чем пленка 3. Так как средние размеры частиц в обеих пленках не превосходят 10 нм, на их свойства должны в заметной степени влиять электронные состояния, связанные с поверхностью частиц. Степень влияния поверхностных состояний возрастает с уменьшением размера наночастицы, и, так как пленка 4 сформирована из более мелких наночастиц, чем пленка 3, степень влияния поверхностных состояний на поглощение в ней также должна быть выше, чем в пленке 3. Таким образом, поведение спектров поглощения пленок 3 и 4 дает основание утверждать, что в диапазоне энергий фотонов  $1.0 \leq \hbar\omega \leq 3.0$  эВ поглощение определяется в основном электронными состояниями, связанными с поверхностью наночастиц кремния. Этот же вывод применим и к пленке 2, которая сформирована из золя *nc*-Si, подвергшегося воздействию смеси HF + HNO<sub>3</sub>. Действительно, как следует из предыдущего рассмотрения, ширина запрещенной зоны в этой пленке совпадает с шириной запрещенной

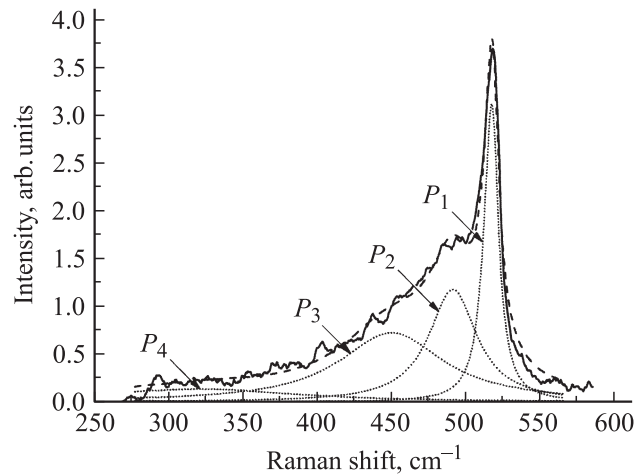
зоны в пленке 4 (см. также рис. 2, *b*). Поэтому можно допустить, что средние размеры наночастиц в пленках 2 и 4 близки, и степень влияния поверхностных состояний на поглощение, вследствие близости величин их удельной поверхности, также должна быть примерно одинакова. Однако из рис. 2, *a* видно, что в диапазоне энергий падающих фотонов  $\hbar\omega \geq 1.5$  эВ коэффициент поглощения пленки 4 примерно в 3 раза больше коэффициента поглощения пленки 3. Такое различие, по видимому, связано с различными условиями пассивации поверхности наночастиц кремния при их травлении в растворе фтористоводородной кислоты по сравнению со смесью кислот HF + HNO<sub>3</sub>. Различие в величинах коэффициентов поглощения пленок 2 и 4 указывает на различные концентрации электронных состояний, связанных с поверхностями частиц *nc*-Si в пленках 2 и 4, а также, возможно, на различный характер этих состояний. Различие в характере поверхностных состояний в основном должно определяться различием концентраций фрагментов типа ( $\equiv$  Si-H) и ( $\equiv$  Si-O-) на поверхности наночастицы в зависимости от предыстории ее обработки.

### 3.3. Комбинационное рассеяние

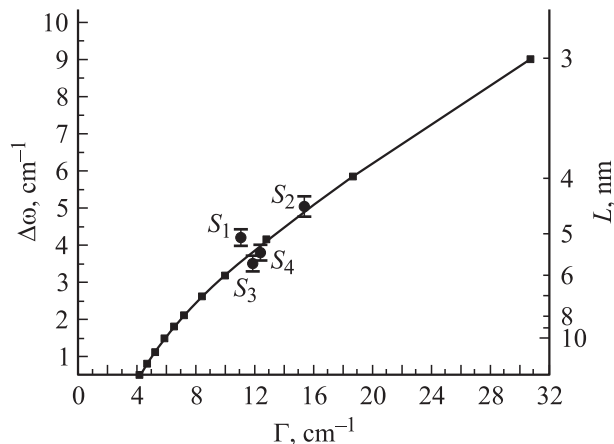
Для регистрации спектров комбинационного рассеяния на кварцевую подложку напылялась алюминиевая пленка толщиной  $\sim 300$  нм, на которую затем осаждалась из золя пленка *nc*-Si. Это делалось для того, чтобы в спектрах рассеяния избавиться от фоновой составляющей, связанной с кварцевой подложкой.

В этом разделе будут анализироваться спектры комбинационного рассеяния, зарегистрированные в исходном порошке *nc*-Si, а также в пленках, осажденных на втором этапе центрифугирования из зольей исходного порошка *nc*-Si, порошка *nc*-Si, травленного в смеси кислот HF + HNO<sub>3</sub> при условиях травления, соответствующих пленке 2 (см. таблицу), и в пленке, аналогичной предыдущей, но отожженной в течение 1 ч в вакууме при давлении  $P = 10^{-5}$  Торр и температуре  $T = 673$  К. Мы будем маркировать их как образцы *S*<sub>1</sub>, *S*<sub>2</sub>, *S*<sub>3</sub> и *S*<sub>4</sub> соответственно. Характерный спектр комбинационного рассеяния, записанный для пленки *S*<sub>3</sub>, приведен на рис. 3. Все зарегистрированные спектры очень похожи на спектры комбинационного рассеяния, которые были получены для *p*-Si в работах [16,17] и для кластеров *nc*-Si в [18]. Спектры комбинационного рассеяния всех исследованных образцов с хорошей точностью могут быть аппроксимированы четырьмя лоренцевыми контурами (рис. 3), которые в дальнейшем мы будем маркировать как пики *P*<sub>1</sub>, *P*<sub>2</sub>, *P*<sub>3</sub> и *P*<sub>4</sub>.

Комбинационное смещение максимума наиболее интенсивного пика *P*<sub>1</sub> относительно частоты излучения зондирующего лазера находится в диапазоне волновых чисел от 515 до 517 см<sup>-1</sup> для всех исследованных образцов. Для максимума аналогичного пика *c*-Si это смещение соответствует волновому числу 520.5 см<sup>-1</sup>.



**Рис. 3.** Спектр комбинационного рассеяния пленки *S*<sub>3</sub>, осажденной из золя, содержащего порошок *nc*-Si, предварительно травленный в смеси кислот (HF + HNO<sub>3</sub>) (см. таблицу), для пленки 3. Пунктирной линией на спектре показана аппроксимация лоренцевыми контурами (пики *P*<sub>1</sub>, *P*<sub>2</sub>, *P*<sub>3</sub> и *P*<sub>4</sub>).



**Рис. 4.** Сплошная линия — зависимость полуширины и красного смещения пика *P*<sub>1</sub> от диаметра сферической наночастицы кремния по модели фононного ограничения [19,20]. Сплошные кружки — результат лоренцевой аппроксимации пика *P*<sub>1</sub> в образцах *S*<sub>1</sub>, *S*<sub>2</sub>, *S*<sub>3</sub> и *S*<sub>4</sub>.

Таким образом, для всех исследованных пленок максимум пика *P*<sub>1</sub> смещен в область меньших волновых чисел относительно максимума пика *c*-Si (красное смещение).

Наличие в спектрах пика *P*<sub>1</sub> определяется комбинационным рассеянием света в частицах *nc*-Si с участием продольных (LO) и поперечных (TO) оптических фононов центральной точки  $\Gamma'_{25}$  зоны Бриллюэна для кристаллической решетки кремния. Величина красного смещения пика *P*<sub>1</sub> и его полуширина, в зависимости от размеров наночастиц, хорошо описываются моделью фононного ограничения [19,20]. Результат применения этой модели к сферическим наночастицам показан на рис. 4. Из этого рисунка видно, что средний размер частиц *nc*-Si в исследованных образцах находится в диапазоне 4–6 нм

независимо от того, подвергались частицы исходного порошка *nc-Si* какому-либо воздействию или нет. Для зольей из порошков *nc-Si*, подвергшихся травлению в смеси  $\text{HF} + \text{HNO}_3$ , средние размеры частиц, полученные из модели фононного ограничения, хорошо согласуются с размерами частиц, соответствующим максимуму распределения по размерам частиц, полученного в результате обработки ТЕМ изображений. Однако для исходных порошков *nc-Si* средние размеры частиц, определенные с помощью этих двух методов, отличаются примерно в 3 раза.

Различие в средних размерах частиц, определенных из модели фононного ограничения и из обработки ТЕМ изображений, определяется двумя возможными причинами.

Первая причина связана с тем, что в модели фононного ограничения наночастицы считаются монокристаллическими. Поэтому величина волнового вектора фонона  $q$  в наночастице может изменяться в пределах от 0 до  $2\pi/L$ , где  $L$  — диаметр частицы. Если же ядро наночастицы поликристаллическое и средний размер элементарной кристаллической решетки в ней  $l$ , то ограничительное условие  $q \leq \frac{2\pi}{L}$  должно быть заменено на  $q \leq \frac{2\pi}{l}$ . Таким образом, возможно, что вычисленные нами из модели фононного ограничения величины  $l = 4\text{--}6$  нм определяют не размеры частиц в исходном порошке *nc-Si*, а средние размеры элементарных решеток в поликристаллических ядрах этих частиц. Из этого допущения и из того факта, что для наночастиц, подвергшихся травлению, средние размеры, определенные указанными двумя методами, совпадают, следует также предположение, что при травлении наночастиц оставшиеся ядра *nc-Si* оказываются монокристаллическими.

Вторая возможная причина связана с хорошо известным фактом низкой контрастности наиболее мелких наночастиц (в нашем случае частиц диаметром до 3 нм) на ТЕМ изображениях. Из-за низкой контрастности процедура обработки ТЕМ изображений всегда уменьшает относительную долю мелкой фракции наночастиц в анализируемом ансамбле.

Комбинационное смещение максимума пика  $P_2$  в исследуемых образцах находится в диапазоне от 480 до 495  $\text{см}^{-1}$ . Наличие этого пика определяется комбинационным рассеянием света с участием ТО фононов в *a-Si*:Н. Так же, как и пик  $P_2$ , пики  $P_3$  и  $P_4$  связаны с аморфной компонентой в частицах кремния, и их появление вызвано рассеянием с участием продольных оптических (ЛО) и акустических (ЛА) фононов.

Сравнивая интегральные интенсивности в пиках  $P_1(I_c)$  и  $P_2(I_a)$ , можно определить кристаллическую объемную фракцию  $X_c$  в исследуемых частицах кремния. Для этого было использовано выражение [21]:  $X_c = \frac{I_c}{I_c + \eta I_a}$ , где  $\eta = \frac{\sigma_c}{\sigma_a}$  — отношение интегральных поперечных сечений рассеяния назад в кристаллической и аморфной фракциях (т.е. для пиков  $P_1$  и  $P_2$ ). Согласно работе [22], для кремния величина  $\eta = 0.8\text{--}0.9$ . В расчетах мы использовали  $\eta = 0.8$ . Для образцов

$S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  и  $S_4$  значение  $X_c$  составляет 0.45, 0.35, 0.50 и 0.60 соответственно. Из полученных величин следует, что почти половина объема частиц имеет высокую степень неупорядоченности кристаллической решетки.

Из сравнения величин  $X_c$  видно, что в пленке  $S_2$ , осажденной на втором этапе центрифугирования из золя с исходным порошком *nc-Si*,  $X_c$  оказывается меньше, чем в исходном порошке. Средний размер частиц в данной пленке меньше среднего размера частиц в исходном порошке. Соответственно отношение площади поверхности к объему наночастицы в ней больше, чем аналогичное соотношение в исходном порошке. Поэтому влияние поверхности наночастиц на их общие свойства в этой пленке также должно быть больше, чем в исходном порошке. Следовательно, уменьшение  $X_c$  (или увеличение степени аморфизации частицы) в пленке  $S_2$  по сравнению с  $X_c$  в образце  $S_1$  должно указывать на то, что область неупорядоченности находится не в ядре наночастицы, а на ее поверхности. Однако, в пленках  $S_3$  и  $S_4$  величина  $X_c$  больше, чем в пленке  $S_2$ , хотя средние размеры частиц в этих пленках сравнимы. Такое увеличение  $X_c$  указывает на то, что степень неупорядоченности поверхности частиц в пленках  $S_3$  и  $S_4$  меньше, чем в пленке  $S_2$ .

Так как пленки  $S_3$  и  $S_4$  осаждены из зольей порошков *nc-Si*, подвергнутых травлению, такое уменьшение связано с воздействием на поверхность частиц кислот  $\text{HF}$  и  $\text{HNO}_3$ . Здесь необходимо отметить работы [23,24], в которых анализируется влияние атомов кислорода на структуру кластеров кремния и на степень упорядоченности кристаллической решетки Si в наночастицах, а также работы [17,25], в которых сообщается о видоизменении пика комбинационного рассеяния, аналогичного пику  $P_2$  (рис. 3), при воздействии кислорода на поверхность пористого кремния, пассивированного водородом. Общая идея отмеченных работ заключается в том, что кристаллическая решетка наночастиц, поверхность которых полностью пассивирована водородом, практически не изменена по сравнению с решеткой кристаллического кремния. Если же на поверхности наночастиц появляются атомы кислорода, которые могут образовывать связи (Si—O—Si) и (Si=O), то такие атомы искажают решетку на расстояниях до 0.5 нм. В этой области пространства искажение углов между валентными связями (Si—Si) кристаллической решетки может достигать  $10^\circ$  [17]. Вследствие этого, если поверхность наночастицы кремния с диаметром до 3 нм покрыта оксидом  $\text{SiO}_2$ , в заметной доле объема такой частицы кристаллическая решетка оказывается искаженной. Как следствие этого, если поверхность *p-Si* протравить в растворе  $\text{HF}$ , то в спектре комбинационного рассеяния будет присутствовать только пик, аналогичный пику  $P_1$ . Если же *p-Si* экспонируется в кислородосодержащей атмосфере, то в спектре наряду с пиком  $P_1$  появляется также пик  $P_2$ . На основании этих работ и анализа спектров комбинационного рассеяния, обсуждаемых в этом разделе, можно утверждать следующее. Во всех исследованных образцах

на поверхности частиц *nc*-Si присутствуют в заметном количестве атомы кислорода, которые искажают кристаллическую решетку этих частиц и вызывают появление пика  $P_2$  в спектрах комбинационного рассеяния. Так как средние размеры наночастиц в пленке  $S_2$  меньше, чем в порошке  $S_1$ , степень воздействия этих атомов на структуру кристаллической решетки в пленке  $S_2$  выше, чем в порошке  $S_1$ . Это обстоятельство выражается в уменьшении кристаллической объемной фракции в пленке  $S_2$ .

Травление частиц *nc*-Si в растворе кислот HF + HNO<sub>3</sub> также приводит к уменьшению размеров частиц. Однако в этом случае общее число атомов кислорода на поверхности наночастиц уменьшается, так как часть этих атомов замещается атомами водорода. Поэтому в пленках  $S_3$  и  $S_4$  должны происходить два разнонаправленных процесса. Первый, связанный с уменьшением размеров наночастиц, ведет к уменьшению  $X_c$ , а второй, связанный с уменьшением числа атомов кислорода на их поверхности, — к увеличению  $X_c$ . Так как в эксперименте для пленок  $S_3$  и  $S_4$  наблюдается рост  $X_c$  относительно пленки  $S_2$ , можно утверждать, что второй процесс преобладает над первым при травлении частиц *nc*-Si.

Увеличение  $X_c$  в пленке  $S_4$  по сравнению с пленкой  $S_3$  указывает на то, что при отжиге в вакууме при давлении  $P = 10^{-5}$  Торр и температуре  $T = 673$  К заметная часть атомов кислорода уходит с поверхности отжигаемой наночастицы.

#### 4. Заключение

Результаты спектральных исследований свидетельствуют о наличии заметного поглощения в полученных пленках, по сравнению с кристаллическим кремнием, в области энергий перед фундаментальным краем поглощения до  $\sim 0.6$  эВ.

Используя изображения, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, определены распределения частиц по размерам в исходных порошках *nc*-Si и в порошках, подвергшихся травлению. Установлено, что при травлении в растворе HF распределение частиц по размерам приобретает немонотонный вид и характеризуется несколькими максимумами, в то время как при травлении в смеси кислот HF + HNO<sub>3</sub> распределение частиц по размерам, как и в исходном порошке, имеет единственный максимум (рис. 1).

В результате обработки спектров поглощения вычислена ширина запрещенной зоны  $E_g$  в исследованных пленках. Из сравнения величин  $E_g$  с соответствующей величиной для *c*-Si обнаружено, что в пленках, осажденных из зольных порошков *nc*-Si, которые предварительно подвергались обработке в растворах HF и HF + HNO<sub>3</sub>, ширина непрямой запрещенной зоны  $\Gamma_{25}^{\prime}-L_1$  увеличена вследствие эффекта квантового ограничения.

Обнаружено, что при прочих равных условиях уменьшение среднего размера частиц, из которых сформирована пленка, приводит к увеличению ее коэффициента

поглощения. Показано, что с уменьшением размеров наночастиц в оптические характеристики пленок начинают вносить заметный вклад поверхностные состояния, которые могут быть связаны с координацией на поверхности наночастиц атомов водорода и кислорода.

Из вида спектров комбинационного рассеяния следует, что и в исходных порошках *nc*-Si, и в пленках, осажденных из зольных порошков, присутствует аморфная компонента. Относительная доля такой компоненты изменяется при травлении порошков *nc*-Si, а также при осаждении пленок из зольных с такими порошками.

Из сравнения величины относительной кристаллической фракции для пленок, осажденных из зольных порошков *nc*-Si и порошков, подвергшихся травлению, установлено, что область деформированной кристаллической решетки находится вблизи поверхности наночастицы. Наиболее вероятной причиной, вызывающей искажение кристаллической решетки вблизи поверхности наночастицы, являются атомы кислорода, находящиеся на ее поверхности.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 07-02-00955-а и ОФИ-м № 09-02-12325.

#### Список литературы

- [1] A. Shan, E. Vallat-Shauvain, P. Torres, J. Meier, U. Kroll, C. Hof, C. Droz, M. Goerlitzer, N. Wyrsh, M. Vanecek. *Mater. Sci. Eng. B*, **69–70**, 219 (2000).
- [2] J.-C. Cheng, S. Allen, S. Wagner. *J. Non-Cryst. Sol.*, **338–340**, 720 (2004).
- [3] C.H. Lee, A. Sazonov, A. Nathan. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 222 106 (1–3) (2005).
- [4] S. Tiwari, F. Rana, C. Chan, L. Shi, H. Hamafi. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1232 (1996).
- [5] R. Tsu. *Appl. Phys. A*, **71**, 391 (2000).
- [6] G.P. Kuz'min, M.E. Karasev, E.M. Khokhlov, N.N. Kononov, S.B. Korovin, V.G. Plotnichenko, S.N. Polyakov, V.I. Pustovoy, O.V. Tikhonovich. *Laser Phys.*, **10**, 939 (2000).
- [7] Н.Н. Кононов, Г.П. Кузьмин, А.Н. Орлов, А.А. Сурков, О.В. Тихоневич. *ФТП*, **39**, 868 (2005).
- [8] H. Richter, L. Ley. *J. Appl. Phys.*, **52**, 7281 (1981).
- [9] W.B. Jackson, N.M. Johnson, D.K. Bigelsen. *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 195 (1983).
- [10] A. Poruba, A. Feifar, Z. Remeš, J. Špringer, M. Vaneček, J. Kočka, J. Meier, P. Torres, A. Shah. *J. Appl. Phys.*, **88**, 148 (2000).
- [11] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanacu. *Phys. Status Solidi*, **15**, 627 (1966).
- [12] S.K. O'Leary, P.K. Lim. *Sol. Commun.*, **104**, 17 (1997).
- [13] M. Ben-Chorin, B. Averboukh, D. Kovalev, G. Polisski, F. Koch. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 763 (1996).
- [14] D. Kovalev, G. Polisski, M. Ben-Chorin, J. Diener, F. Koch. *J. Appl. Phys.*, **80**, 5978 (1996).
- [15] R.A. Forman, W.R. Thurber, D.E. Aspens. *Sol. St. Commun.*, **14**, 1007 (1974).
- [16] R. Tsu, H. Shen, M. Dutta. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 112 (1992).
- [17] J.C. Tsang, M.A. Tischler, R.T. Collins. *Appl. Phys. Lett.*, **60** (18), 2279 (1992).

- [18] M. Ehbrecht, H. Ferkel, F. Huisken, L. Holz, Yu.N. Polivanov, V.V. Smirnov, O.M. Stelmakh, R. Schmidt. *J. Appl. Phys.*, **78**, 5302 (1995).
- [19] H. Richter, Z. Wang, L. Ley. *Sol. St. Commun.*, **39**, 625 (1981).
- [20] I.H. Campbell, P.M. Faushet. *Sol. St. Commun.*, **58**, 739 (1986).
- [21] A.T. Voutsas, M.K. Hatalis, J. Boyce, A. Chiang. *J. Appl. Phys.*, **78**, 6999 (1995).
- [22] H. Kakinuma, M. Mohri, M. Sakamoto, T. Tsuruoka. *J. Appl. Phys.*, **70**, 7374 (1991).
- [23] A. Puzder, A.J. Williamson, J.C. Grossman, G. Galli. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 097401 (4) (2002).
- [24] M. Luppi, S. Ossicini. *Phys. Rev. B*, **71**, 035340 (15) (2005).
- [25] Ma Zhixun, Liao Xianbo, Kong Guanglin, Chu Junhao. *Sci. China A*, **43**, 414 (2000).

Редактор Л.В. Беляков

## Optical and structural properties of silicon nanoparticles thin films, precipitated from a sol

S.G. Dorofeev, N.N. Kononov\*, A.A. Ischenko<sup>+</sup>,  
R.B. Vasil'ev<sup>•</sup>, M.A. Goldschtrakh<sup>+</sup>, K.V. Zaitseva<sup>+</sup>,  
V.V. Koltashev<sup>≠</sup>, V.G. Plotnichenko<sup>≠</sup>,  
O.V. Tikhonovich\*

Lomonosov Moscow State University  
(Faculty of Chemistry),  
119991 Moscow, Russia

\* Prokhorov General Physics Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

<sup>+</sup> Moscow M.V. Lomonosov State Academy  
of Fine Chemical Technology  
119571 Moscow, Russia

<sup>•</sup> Lomonosov Moscow State University  
(Faculty of Materials Science),  
119991 Moscow, Russia

<sup>≠</sup> Fiber Optics Research Center  
of Russian Academy of Sciences,  
119333 Moscow, Russia

**Abstract** The new technique for forming nanocrystalline silicon (*nc*-Si) thin films by size-selective precipitation from colloidal solution is reported. Structural and optical properties of initial *nc*-Si powders and the deposited films have been studied by transmission electron microscopy and analysis of the UV and visible absorption and Raman spectra. Absorption coefficient of *nc*-Si films under study increases with diminishing the *nc*-Si particles size and film thickness. The band gap value for films under study increases from 1.8 to 2.2 eV at etching treatment of initial *nc*-Si powders, which were used for films deposition. On the basis of Raman spectra analysis, distortion of silicon nanoparticle crystal lattice suggested, which controlled by oxygen atoms coordinated on the *nc*-Si particles surface.