ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

БАРКОВ КОНСТАНТИН АЛЕКСАНДРОВИЧ

АТОМНОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК Si-SiO_x

1.3.11. Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор В.А. Терехов

Воронеж 2022

Оглавление

Введение4
Глава 1. Влияние кислорода на структуру и свойства кремния13
1.1 Равновесная диаграмма состояний системы Si–O13
1.2 Образование фаз на основе Si–O в тонких пленках17
1.3 Пленки SIPOS: получение, фазовый состав и электрические свойства26
1.4 Состав и свойства пленок SiO _x с высоким содержанием кислорода46
Глава 2. Методика эксперимента60
2.1 Методы получения исследуемых пленок SiO _x 60
2.1.1 Методика и технологические условия получения пленок SIPOS60
2.1.2 Получение пленок <i>a</i> -SiO _x :Н с нанокластерами кремния
2.2 Методы исследования65
2.2.1 Рентгеновская дифракция для анализа кристаллических фаз кремния в
пленках SiO _x 65
2.2.2 Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (УМРЭС)68
2.2.3 Методика рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)76
2.2.4 Методика измерения электрических характеристик пленок SIPOS82
2.2.5 Методика спектроскопии комбинационного рассеяния света
2.2.6 Метод измерения оптического поглощения пленок
2.2.7 Метод измерения фотолюминесценции пленок с нанокристаллами и
нанокластерами кремния94
Глава 3. Состав и электрические свойства пленок кремния, легированного
кислородом97
3.1 Исследования фазового состава пленок SIPOS методом рентгеновской
дифракции97
3.2 Исследования фазового состава пленок SIPOS методом УМРЭС102
3.3 Исследование субоксидных фаз кремния в пленках SIPOS методом РФЭС107
3.4 Анализ соотношения аморфных и нанокристаллических фаз кремния в пленках
SIPOS с помощью КРС спектроскопии

3.5 Исследования электрических свойств пленок SIPOS	130
3.6 Выводы	142
Глава 4. Исследования перестройки структуры, фазового состава и оптичес	ких
свойств пленок a-SiOx с нанокластерами кремния при импульсном фотонном отжиге	144
4.1 Исследования перестройки структуры пленок <i>a</i> -SiO _x с нанокластерами крем	ния
при импульсном фотонном отжиге методом рентгеновской дифракции	144
4.2 Исследования изменений фазового состава пленок a-SiOx с нанокластера	ами
кремния при ИФО методом УМРЭС	150
4.3 Исследования формирования нанокристаллов кремния в пленках <i>a</i> -SiOx	при
ИФО методом КРС спектроскопии	157
4.4 Исследования перестройки оптических свойств пленок a-SiOx	при
кристаллизации нанокластеров кремния	160
4.5 Выводы	165
Заключение и выводы из работы	167
Список используемых сокращений и условных обозначений	169
Литература	170

Введение

Актуальность работы:

Тонкие композитные Si-SiO_x содержащие пленки кремния нестехиометрические оксиды кремния SiO_x, широко применяются в различных областях физики и технологии, поскольку в зависимости от содержания кислорода в пленках SiO_x и технологии их получения, можно в широких пределах изменять электрические и оптические свойства пленок. Например, пленки полуизолирующего кремния, легированного кислородом SIPOS (Semi-Insulating Polycrystalline Oxygen-doped Silicon) с содержанием кислорода ≤15 ат.%, используются при пассивации высоковольтных полупроводниковых приборов и интегральных схем и позволяют существенно повысить пробивные напряжения в результате уменьшения эффекта накопления заряда, обусловленного инжектированием горячих носителей в диэлектрический слой. Удельное сопротивление пленок SIPOS сильно зависит от содержания кислорода и с его ростом меняется от $\sim 10^6$ (в пленках без кислорода) до $\sim 10^{10}$ Ом см (при содержании кислорода около 15 ат.%).

Однако, введение кислорода в процессе роста пленок SIPOS приводит к появлению в их составе аморфных фаз кремния a-Si и оксидов кремния a-SiO_x, наличие и соотношение которых сложно анализировать дифракционными методами, что и приводит к наличию существенно различающихся моделей структуры композитных пленок SIPOS. Имеющаяся неоднозначность данных о фазовом составе и электрофизических свойствах пленок SIPOS и отсутствие надежных методов диагностики параметров получаемых слоев затрудняют получение образцов с заданными свойствами и использование данного материала в полупроводниковой промышленности, несмотря на его привлекательные свойства.

Отсюда формулируется одна из целей данной работы, состоящая в разработке способов и установлении влияния фазового состава слоев SIPOS с различным содержанием кислорода на основе данных уникального метода ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС),

контролировать аморфных позволяющего состав соотношение И И кристаллических фаз кремния, одновременно измеряемые на электрофизические характеристики тех же образцов SIPOS, для установления закономерностей изменений фазового состава и электрических свойств пленок SIPOS от технологических параметров.

С другой стороны, в настоящее время вызывают большой интерес диэлектрические пленки Si-SiO_x, полученные при высоких концентрациях кислорода (~50 ат.%), и содержащие наряду с оксидами нанокристаллы или нанокластеры кремния, в которых благодаря размерному квантованию могут проявляться фотоэлектролюминесценция. При И этом размеры нанокластеров/нанокристаллов кремния определяют область фотолюминесценции. Кроме того, в литературе имеются данные, что положение полосы $\Phi \Pi$ в нанокластерах *a*-Si смещено в низкоэнергетическую область спектра по сравнению с нанокристаллами кремния такого же размера, что связывается с наличием локализованных состояний в запрещенной зоне аморфного кремния. Следовательно, положение полосы ФЛ можно изменить, закристаллизовав разупорядоченные нанокластеры ncl-Si в нанокристаллы nc-Si. Поэтому представляет интерес преобразовать аморфные оксидные пленки *a*-SiO_x+*ncl*-Si с нанокластерами кремния в пленки с нанокристаллами кремния путем высокотемпературного отжига. При этом следует учитывать, что высокотемпературный отжиг пленок SiO_x приводит к восстановлению кремния из нестехиометрического оксида, и появление избыточного кремния будет приводить к увеличению размеров нанокристаллов в результате их коалесценции, и, как следствие, к гашению фотолюминесценции. Поэтому для формирования массивов nc-Si малых размеров (<5 нм) в пленках SiO_x с высоким исходным содержанием элементарного Si применяются различные виды кратковременных отжигов, такие как импульсный фотонный отжиг (ИФО), импульсный лазерный отжиг и т.д. Однако, несмотря на успешный опыт применения ИФО, в литературе имеется мало данных о процессах кристаллизации нанокластеров кремния и технологических возможностях

данного метода при отжиге пленок SiO_x с высоким содержанием нанокластеров *ncl*-Si.

Поэтому в рамках настоящей работы с целью формирования нанокристаллов кремния (*nc*-Si) малых размеров в диэлектрических пленках *a*-SiO_x+*ncl*-Si с различным содержанием нанокластеров кремния (от 15 до 53%) ncl-Si) предлагается провести кратковременный импульсный фотонный отжиг (ИФО), и исследовать изменения оптических свойств и фазового состава $a-SiO_x$ после кристаллизации нанокластеров пленок кремния, с использованием методов ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС), а также спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), позволяющих устанавливать наличие и соотношение аморфных и нанокристаллических фаз кремния и субоксидов кремния.

Объекты и методы исследований

Объектами исследования являлись:

– пленки полуизолирующего кремния типа SIPOS с низким содержанием кислорода (\leq 15 ат.%), полученные методом химического осаждения из газовой фазы при низком давлении LP CVD, температуре 625 °C и расходе силана SiH₄ 8 л/ч с добавлением N₂O в качестве источника кислорода, при различных соотношениях потоков газов γ =N₂O/SiH₄=0÷0.15;

– диэлектрические композитные пленки a-SiO_x+ncl-Si с высоким содержанием кислорода (~50 ат.%) и наличием нанокластеров кремния, обладающие фотолюминесценцией, полученные плазмохимическим осаждением с помощью модулированной плазмы dc-магнетрона. Кристаллизация нанокластеров аморфного кремния ncl-Si в матрице SiO_x проводилась с помощью кратковременного импульсного фотонного отжига.

Анализ формирования нанокристаллических фаз кремния и определение размеров нанокристаллов проводились методами рентгеновской дифракции (РД) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

Для получения информации о наличии и соотношении нанокристаллического кремния и аморфных фаз кремния *a*-Si и оксидов

кремния *a*-SiO_x в исследуемых пленках с различным содержанием кислорода использовался метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС).

Оценка содержания кислорода в пленках SIPOS, а также исследования влияния содержания кислорода в пленках на формирование субоксидных фаз кремния проводилась с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС.

Удельное сопротивление пленок SIPOS рассчитывалось по вольтамперным характеристикам. Для определения энергии активации проводимости вольтамперные характеристики измерялись при различных температурах.

Анализ оптических свойств диэлектрических композитных пленок *a*-SiO_x+*ncl*-Si с высоким содержанием кислорода (~50 ат.%) и наличием нанокластеров кремния до и после ИФО проводился с помощью спектров оптического поглощения и фотолюминесценции.

Цель работы

Установление влияния связанного кислорода на фазовый состав пленок SIPOS и их электрофизические свойства, в зависимости от относительного содержания кислорода в потоке газовой смеси (SiH₄+N₂O) технологического реактора при газофазном осаждении субмикронных слоев SIPOS на монокристаллические пластины кремния;

установление закономерностей изменения атомного и электронного строения и оптических свойств диэлектрических композитных пленок *a*-SiO_x+*ncl*-Si с нанокластерами кремния, полученных плазмохимическим осаждением с помощью модулированной плазмы dc-магнетрона, под воздействием кратковременного импульсного фотонного отжига.

Задачи исследования

1. Получить информацию о влиянии разных концентраций кислорода в зависимости от его относительного содержания потоке газовой смеси

(SiH₄+N₂O) на формирование фаз нестехиометрических оксидов кремния в пленках SIPOS с помощью методов УМРЭС и РФЭС.

2. На основе моделирования спектров УМРЭС и КРС определить соотношение аморфных и кристаллических фаз кремния и оксидов кремния SiO_x в пленках SIPOS с различным содержанием кислорода и установить влияние кислорода на размеры нанокристаллов кремния, удельное сопротивление и энергию активации проводимости.

3. Получить информацию методами РД и КРС о формировании нанокристаллов кремния под воздействием быстрого импульсного фотонного отжига композитных диэлектрических пленок *a*-SiO_x+*ncl*-Si, сформированных плазмохимическим осаждением в модулированной плазме dc-магнетрона

4. Установить влияние исходного содержания нанокластеров аморфного кремния в пленках *a*-SiO_x+*ncl*-Si на трансформацию фазового состава пленок и стехиометрию субоксидной матрицы при импульсном фотонном отжиге.

5. Установить влияние образования нанокристаллов под воздействием ИФО в пленках SiO_x с различным исходным содержанием нанокластеров кремния, на энергетическое положение главного края спектра оптического поглощения (ширины запрещенной зоны), и спектра фотолюминесценции пленок.

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые получены однозначные экспериментальные данные о локальной атомной и электронной структуре композитных кремниевых слоев типа SIPOS, представляющих собой сложные многофазные системы, включающие в разных соотношениях аморфные и нанокристаллические кремниевые и субоксидные фазы, в зависимости от содержания кислорода.

2. Определены оптимальные технологические параметры формирования структур из газовой фазы на основе силана, с заданным фазовым составом и электрофизическими характеристиками полуизолирующих слоев SIPOS.

3. Обнаружены и установлены неизвестные ранее закономерности кристаллизации нанокластеров аморфного кремния в диэлектрических

8

пленках с большим содержанием кислорода (~50 ат.%) *a*-SiO_x+*ncl*-Si, под воздействием ИФО, с образованием нанокристаллов кремния *nc*-Si различного размера в зависимости от содержания нанокластеров в исходных слоях, а также влияние этой кристаллизации на оптические свойства пленок.

Практическая значимость

Полученная в ходе исследования информация и выработанные на их будут основе рекомендации использованы при создании новых технологических маршрутов изготовления высоковольтных интегральных схем и разработке надежных методов диагностики и контроля параметров функциональных материалов, используемых В производстве полупроводниковых приборов на предприятии АО «ВЗПП-Микрон», являющемся деловым партнером ВГУ.

Научные положения, выносимые на защиту

– Пленки SIPOS, полученные по стандартной промышленной технологии осаждения кремния из газовой фазы при низком давлении моносилана SiH₄ с добавлением N₂O в качестве источника кислорода, представляют собой нанокомпозиты, состоящие из нанокристаллов кремния в аморфной матрице, размеры которых (в пределах 1-75 нм) определяются количеством связанного с кремнием кислорода.

– Связанный кислород в структурной сетке аморфного кремния пленок SIPOS содержится в виде кремний-кислородных тетраэдров преимущественно Si-Si₃O типа и в незначительном количестве в виде тетраэдров Si-Si₂O₂ типа без образования диоксида SiO₂

Увеличение содержания связанного кислорода в составе пленок
 SIPOS приводит к возрастанию на два порядка удельного сопротивления от
 5.5·10⁸ до 1.9·10¹⁰ Ом·см и энергии активации проводимости от 0.56 до 0.63 эВ.

– Под воздействием ИФО в исходных диэлектрических пленках с большим содержанием кислорода (~50 ат.%) *a*-SiO_x+*ncl*-Si происходит формирование нанокристаллов кремния с размерами (от 1 до ≥100 нм) и уменьшение оптической ширины запрещенной зоны на 0.1-0.4 эВ.

Достоверность результатов работы основана применении на воспроизводимых промышленных методик получения материалов С заданными свойствами; применении высокоточных современных методов анализа электронно-энергетического строения нанокомпозитных пленок SiO_x, содержащих фазы нанокристаллического и аморфного кремния, в том числе с использованием уникальной научной установки «Рентгеновский спектрометр монохроматор PCM-500» хорошо отработанной КРС И методики спектроскопии; использовании надежных методов И современного программного обеспечения для обработки экспериментальных данных.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международная конференция «Аморфные и AMS10», «Аморфные микрокристаллические полупроводники, И микрокристаллические полупроводники, AMS11» (Санкт-Петербург, 2016-2018 г.); XXIII Всероссийская конференция с международным участием «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь, РЭСХС-23» конференция Международная «Кремний-2016» (Воронеж, 2019 г.); (Новосибирск, 2016 г.), «Кремний-2018» (Черноголовка, 2018 г.), «Кремний-2020» (Республика Крым, г. Гурзуф, 2020 г.); Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученных «Ломоносов 2017», «Ломоносов «Ломоносов 2019», «Ломоносов 2020» 2018», (Москва, 2017-2020); Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2020» (Москва 2020); VIII Всероссийская конференция с международным участием «Физикохимические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах, ФАГРАН-2018» (Воронеж, 2018 г.); VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2018 г.); Национальный молодежный симпозиум «Фундаментальные и прикладные исследования молодых ученых в области получения композитных материалов нового поколения» (Воронеж, 2018 г.); Четвертая международная школа-семинар «Наноструктурированные

оксидные пленки и покрытия, НСОПП-2017» (Петрозаводск, 2017 г.); XVI Российской научной студенческой конференции (Томск, 2018 г.); X всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур» (Рязань, 2018 г.).

<u>Публикации</u>

По теме диссертации опубликовано 25 работ, в том числе 3 статьи в научных изданиях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ и 22 работы в сборниках трудов конференций.

<u>Личный вклад автора</u>

Все включенные в диссертацию данные получены лично автором или при его непосредственном участии. Задачи и цели исследования были поставлены научным руководителем д.ф.-м.н., профессором Тереховым В.А., методы их решения были определены автором совместно с научным руководителем. Экспериментальные данные С использованием методов рентгеновской дифракции и оптического поглощения получил лично автор совместно с доцентом кафедры общей физики Заниным И.Е., ведущим электроником кафедры ФТТиНС Ивковым С.А. и заведующим кафедры ФТТиНС Серединым П.В. и с использованием научно-исследовательского оборудования ЦКПНО ВГУ. Данные об электронном строении и фазовом составе исследуемых образцов с использованием рентгеновского спектрометра монохроматора РСМ-500 были получены лично автором под руководством профессора кафедры ФТТиНС ВГУ Терехова В.А. РФЭС спектры были получены на оборудовании ЦКП УдмФИЦ УрО РАН Чукавиным А.И. КРС спектры были получены автором совместно с ведущим инженером кафедры ФТТиНС Голощаповым Д.Л.. Спектры ФЛ были получены автором совместно с Минаковым Д.А. доцентом кафедры физики и химии, Военно-воздушной академии им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина. Обработка и расчет экспериментальных данных производился лично автором, полученные результаты обсуждались с д.ф.-м.н., профессором Тереховым В.А., д.ф.-м.н., профессором Домашевской Э.П.. Формулировка выводов по итогам проделанной работы, а также представление результатов на международных и всероссийских научных конференциях осуществлялись автором под руководством профессора Терехова В.А. Основные результаты и выводы получены лично автором.

Настоящая работа выполнена на кафедре физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета при финансовой поддержке гранта РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90234 и частично гранта РФФИ и Правительства Воронежской области в рамках научного проекта №19-42-363013, а также гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания FZGU-2020-0036.

<u>Структура и объем диссертационной работы</u>

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и выводов работы. Общий объем составляет 190 страниц, включая 95 рисунков, 25 таблиц, список литературы, который содержит 287 наименований, включая публикации по теме диссертации.

Глава 1. Влияние кислорода на структуру и свойства кремния

1.1 Равновесная диаграмма состояний системы Si-O

Система кремний-кислород давно известна и имеет существенное промышленности: значение В различных отраслях сталеплавильном производстве, технологии ферросплавов и некоторых цветных металлов, производстве кварцевого стекла, а со второй половины XX века кремний и диоксид кремния стали основными материалами В технологии полупроводниковой электроники. Для системы кремний-кислород характерно наличие большого числа модификаций, даже в равновесных условиях (кварц, кристобалит, тридимит), при этом на температуру фазовых переходов большое влияние оказывает наличие дефектов и примесей [1], поэтому в литературе имеется несколько диаграмм состояния системы Si-O (Рисунки 1-4, [1-5]).

Одна из первых диаграмм состояния системы Si–O составлена Сосманом [1,2] в 1965 году (Рисунок 1), согласно которой при содержании кислорода ~66.66 ат.% (когда стехиометрия соответствует SiO₂) в диапазоне температур ~500-800 °C формируется высокий кварц (α-кварц), далее при повышении температуры до ~800-1400 °C образуется фаза тридимита, и затем при температурах ~1400 до 1700 °C образуется фаза кристобалита (Рисунок 1).

Характерной чертой диаграммы состояния системы Si–O, составленной Сосманом, является наличие в ней монооксида кремния SiO. Согласно Сосману при концентрации кислорода 50 ат.% формируется фаза монооксида кремния SiO (Рисунок 1), которая присутствует в системе вместе с чистым кремнием в области низкого содержания O (0-50 ат.%) при температурах ~1000-1200 °C. Также фаза монооксида кремния существует в виде смеси с диоксидом кремния в области концентраций кислорода (50-66,66 ат.%) вплоть до температур ~1500 °C.

При этом фаза чистого кремния присутствует на диаграмме состояния в виде смеси с двуокисью кремния при T \leq 1000 оС, либо с моноокисью кремния при 1000 °C \leq T \leq 1200 °C (Рисунок 1).

В то же время на диаграммах состояния, составленных Джонсоном [5] (Рисунок 2-а) и Н.А. Wrledt [6] (Рисунок 2-b), кремний существует во всем диапазоне концентраций кислорода в виде смеси с тридимитом при температуре вплоть до ~1400 °C.



Рисунок 1 – Предположительная фазовая диаграмма состояния системы Si-SiO₂ (по Сосману) [1,2].



Рисунок 2 - (а) Диаграмма состояния системы Si–O, построенная Джонсоном [5] и (b) H.A. Wrledt [6]. Пунктирные линии представляют собой граничные кривые, точное местоположение которых не определено, но существование которых предполагается.

Более подробную диаграмму состояния системы Si–O в широком диапазоне температур (900-3600 K) привел Хальштадт в 1992 г. [4] (Рисунок 3-а), согласно которой при концентрациях кислорода <66 ат.% в области температур ~1700-2100 K в системе может существовать одновременно три фазы: чистый кремний, тридимит и кристобалит (Рисунок 3-а). В области с концентрацией кислорода ≥66 ат.% формируются стехиометрические фазы тридимита (T÷1400-1700 K) и кристобалита (T÷1700-2000 K) и существуют вместе с газовой фазой (Рисунок 3-а).

Также Хальштадт более внимательно рассматривает область низких концентраций кислорода (мольная доля О ≤20·10⁻⁵) (Рисунок 3-b), где показано что чистый кремний присутствует в системе одновременно с фазой кварца (T÷ ~900-1100 K) и тридимита (T÷1100-1700 K).



Рисунок 3 – Диаграмма состояния системы Si–O при 0,1 МПа [4]

Одна из последних диаграмм состояния системы Si–O опубликована в обзорной статье Schnurre в 2004 году [3,7] (Рисунок 4), которая была рассчитана на основе термодинамических параметров системы Si–O. Диаграмма состояния, предложенная Schnurre отличается от ДС, представленных выше, отсутствием фазы тридимита (Рисунок 4).



Рисунок 4 – Диаграмма состояния системы Si-O, рассчитанная Schnurre [3,7], и показывающая газовое равновесие при давлении 1 бар.

Согласно [3,7] в области концентраций кислорода ≤ 66 ат.% при температурах ≤ 1700 К в системе одновременно существуют фазы чистого кремния и кристобалита, а при высокой концентрации кислорода (≥ 66 ат.%) система представляет собой кристобалит, который находится совместно с газовой фазой вплоть до 2000 К. Также на данной диаграмме состояния при температуре выше 2000 К появляется новая фаза SiO₂(L), которую Schnurre представляет, как «стабильный жидкий кремнезем, переохлажденная жидкость и замороженная жидкость с одной уникальной функцией энергии Гиббса» [3].

Кроме того, известны стехиометрические модификации диоксида кремния, полученные при высоких давлениях и характеризующиеся высокой плотностью по сравнению с кварцем (ρ =2,6-2,65 г/см³), такие как коэсит (плотность 3,01 г/см³; устойчив в пределах от 15 кбар, 300 °C до 40 кбар, 1700 °C) [8] и стишовит (плотность 4,35 г/см³; синтезирован при давлении ~160-180 кбар, и температуре 1200-1400 °C) [9]. А также, известна еще одна модификация SiO₂ – китит (плотность ~2.5 г/см³; получен при давлении ~1.2

кбар и температуре 380-585 °С в присутствии небольшого количества щелочи) [10,11].

Кроме того, имеются данные о наличии в газовой фазе системы Si–O при температурах выше ~3000 К большого количества двухвалентного кремния, в виде монооксида кремния SiO наряду с молекулами O₂, и одноатомными парами O и Si [12-14].

Таким образом, из рассмотренных диаграмм состояния [1-14] видно, что даже при равновесных условиях в системе Si–O имеется неоднозначность в интерпретации формирующихся фаз. При этом при высоких давлениях диоксид кремния SiO₂ может образовывать структуры с высокой плотностью, а при высоких температурах появляется метастабильная фаза монооксида кремния SiO. Поэтому если рассматривать методы получения, применяемые в полупроводниковой технологии изготовления тонких оксидных пленок такие как химическое осаждение из газовой фазы, плазмохимическое осаждение, магнетронное напыление, ионно- и электронно-лучевое распыление, лазерная абляция и т.д., то в системе Si–O обнаружится множество фаз нестехиометрических оксидов SiO_x (где x < 2).

1.2 Образование фаз на основе Si-O в тонких пленках

Фазы субоксидов кремния SiO_x однозначно были обнаружены при исследовании границы раздела пленки двуокиси кремния и кремниевой подложки, в первую очередь методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [15-21]. На РФЭС Si2p спектрах границы раздела SiO₂/Si наряду с зарядовыми состояниями кремния Si⁴⁺ и Si⁰, характерными для SiO₂ и Si, были обнаружены состояния кремния с промежуточными степенями окисления Si³⁺, Si²⁺, Si¹⁺ (Рисунок 5-а) [15-24]. Аналогичные степени окисления Si были получены авторами работ [15-17,24-27] при исследовании пленок SiO_x с различной степенью окисления (Рисунок 5-b).



Рисунок 5 – Рентгеновские фотоэлектронные Si2p спектры различных зарядовых состояний кремния на границе раздела SiO₂/Si [19] (a) и пленок SiO_x с различной степенью окисления (b) [27].

Наличие в пленках SiO_x степеней окисления Si⁴⁺ Si³⁺, Si²⁺, S¹⁺ и Si⁰ может быть обусловлено формированием в пленке кремний-кислородных тетраэдров с различным числом атомов кислорода и кремния, окружающих центральный атом кремния: Si(Si₄), Si(Si₃O), Si(Si₂O₂), Si(SiO₃) и Si(O₄), которые представлены на рисунке 6-а [28]. При этом центральный атом кремния может быть окружен атомами с различной степенью окисления, а сами кремний-кислородные тетраэдры могут соединяться друг с другом, образуя всевозможные цепочки, как это показано на рисунке 6 -b [29-31].

При этом длины и углы связей Si–O и Si–Si в нестехиометрических тетраэдрах Si(Si₃O), Si(Si₂O₂), Si(SiO₃) сильно изменяются по сравнению со стехиометрическими Si(O₄) и Si(Si₄) [32]. В частности, длина связи Si-O

увеличивается от стандартного значения 1,617 Å в тетраэдрах Si(O₄) до 1,633 Å и 1,665 Å в тетраэдрах Si(SiO₃) и Si(Si₃O) соответственно.



Рисунок 6 – (а) Пять возможных тетраэдров $Si(Si_yO_{4-y})$ в SiO_x [28]. (b) Возможные цепочки атомов кремния и кислорода, содержащие атомы Si с различной степенью окисления [31].

Однако в пленках SiO_x отсутствует дальний и даже средний порядок, поэтому информация об их атомном строении является неоднозначной, что подтверждается наличием нескольких, существенно различных, моделей структуры SiO_x, одна из которых – это статистическая модель случайной связи (random bonding model, RB-model) с биноминальным распределением тетраэдров Si-(Si_yO_{4-y}) [23,33-38]. Данная модель предполагает, что в предельных случаях чистые Si и SiO₂ полностью состоят из тетраэдров Si(Si₄) и Si(O₄), соответственно, а субоксидные фазы SiO_x в зависимости от степени окисления содержат различное количество тетраэдров Si(O₄), Si(SiO₃), Si(Si₂O₂), Si(Si₃O), Si(Si₄) (Таблица 1). В рамках данной модели содержание тетраэдров Si(Si_yO_{4-y}) с различным числом атомов кислорода в тетраэдре $n=0\div4$ в пленке SiO_x зависит от общего содержания кислорода «*x*» в пленке и определяется выражением:

$$P_n^{RB}(x) = \frac{4!}{n!(4-n)!} \left(\frac{x}{2}\right)^n \cdot \left(1 - \frac{x}{2}\right)^{4-n} , \qquad (1)$$

где, n – число атомов кислорода в тетраэдре Si(Si_yO_{4-y}), x – степень окисления субоксида SiO_x [38].

Количественные оценки распределения тетраэдров Si(Si_yO_{4-y}) с y=0, 1, 2, 3 и 4 в пленках SiO_x с различным содержанием кислорода ($x=0\div2$), проведенные в рамках RB-модели, представлены на рисунке 7 сплошными линиями, и в таблице 1 для наиболее распространенных субоксидов.



Рисунок 7 – Распределение тетраэдров Si(Si_yO_{4-y}) в составе субоксидов кремния SiO_x, согласно RB-модели (сплошные кривые) и RM-модели (штриховые линии) [39].

b passin mbix eyeekendax kpekinik [55,54]							
Тетраэдры	Субоксиды кремния SiO _x						
Si-(Si _y O _{4-y})	SiO ₂	SiO _{1.5}	SiO	SiO _{0.5}	Si		
Si-(O ₄)	1.0000	0.3164	0.0625	0.0039	0.0000		
Si-(SiO ₃)	0.0000	0.4219	0.2500	0.0469	0.0000		
Si-(Si ₂ O ₂)	0.0000	0.2109	0.3750	0.2109	0.0000		
Si-(Si ₃ O)	0.0000	0.0469	0.2500	0.4219	0.0000		
Si-(Si ₄)	0.0000	0.0625	0.0625	0.3164	1.0000		

Таблица 1 – Распределение тетраэдров Si-(Si_yO_{4-y}) согласно RB-модели в различных субоксидах кремния [33,34]

Количественные оценки содержания тетраэдров Si-(Si_yO_{4-y}) в субоксидах кремния, которые дает статичтическая модель случайной связи, находятся в хорошем согласии с рядом экспериментальных данных XPS аморфных пленок SiO_x [23,25,27,35-37,40-42]. В то же время, имеется большое количество экспериментальных работ, в которых отклонения в распределении тетраэдров Si-(Si_yO_{4-y}) от статистического RBM достаточно большие, при этом в ряде работ в XPS спектры субоксидов кремния основной вклад вносят тетраэдры Si(Si₄) и Si(O₄), а содержание промежуточных тетраэдров пренебрежимо мало [38,43-51].

Данный результат привел к возникновению модели случайной смеси (random mixture model, RM-model), которая учитывает только предельные случаи тетраэдров Si(Si₄) и Si(O₄). В этом случае вероятность нахождения тетраэдра с *n* связями Si-O-Si (n = 0, ..., 4) в SiO_x, определяется следующим выражением [38]:

$$P_n^{RM}(x) = \left(1 - \frac{x}{2}\right) \delta_{n0} + \left(\frac{x}{2}\right) \delta_{n4}, \qquad (2)$$

где, n – число атомов кислорода в тетраэдре Si(Si_yO_{4-y}), x – степень окисления субоксида SiO_x [38].

Содержание тетраэдров $Si(Si_4)$ и $Si(O_4)$ в SiO_x в зависимости от содержания кислорода «*x*», определяемое соотношением (2), представлено на рисунке 7 штриховой линией.

Несмотря на простоту модели случайной смеси, ее возникновение обусловлено экспериментальными данными и теоретическими расчетами,

которые показали, что субоксидные фазы SiO_x по своей природе нестабильны и диспропорционируют с образованием a-Si и a-SiO₂-подобных кластеров, и наблюдалось как в пленках SiO_x, так и в порошках монооксида кремния [31.46], который получил широкое распространение в качестве материала мишени для распыления. В работе [46] исследовали порошок SiO с помощью высокоточных методов, именно: сверх высокоразрешающей a просвечивающей электронной микроскопии (HRTEM – High-Resolution Transmission Electron Microscopy), высокоугловой кольцевой визуализацией темного поля (HAADF-STEM – High-Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy), а также локальной дифрактометрии (ABED – Angstrom-Beam Electron Diffraction) (область анализа ~8 Å) [52,53]. При этом обнаружено, что размер однофазных областей Si(Si₄) и Si(O₄) очень маленький (~5-10Å) и приближается к размеру межфазных областей [31,45,46,54] (Рисунок 8). Кроме того, обнаружено формирование субоксидов кремния на границе кластеров *a*-Si и *a*-SiO₂ (Рисунок 9).



Рисунок 8 – Микрофотографии TEM/STEM аморфного SiO (a), изображение ПЭМ высокого разрешения (b) и (c) изображения HAADF-STEM аморфного SiO [46].

Из рисунка 9 видно, что электронограммы, полученные в светлой (Рисунок 9-а) и темной (Рисунок 9-с) областях образца (Рисунок 8-с) дают значения межплоскостных расстояний (Q ~ 2,14Å⁻¹, d~2,93 Å) и (Q ~ 1.56Å⁻¹, d~4.02 Å), соответственно, которые авторы работы [46] относят к кремнию Si (Q ~ 2,0Å⁻¹, d~3.14 Å) и диоксиду кремния SiO₂ (Q ~ 1,5Å⁻¹, d~4.18Å).



Рисунок 9 – Электронограммы сверхвысокого разрешения ABED (площадь электронного пучка 8Å), полученные с яркой (а), интерфейсной (b) и темной (c) областей образца, которые показаны на изображении HAADF-STEM (рисунок 7-с): Модели кластеров в аморфном кремнии a-Si (d) SiO_x (e) и SiO₂ (f). Реконструированная модель гетероструктуры аморфного SiO (g), где нутренняя часть соответствует аморфному кластеру Si, а внешняя часть - аморфной матрице SiO₂ [46].

Некоторые отличия значений межплоскостных расстояний от табличных авторы данной работы связывают с нарушением длин и углов связей в аморфных фазах Si и SiO₂, что подтверждают теоретическим расчетом электронограмм кластеров аморфного кремния (Рисунок 9-d) и аморфного SiO₂ (Рисунок 9-f). В свою очередь, электронограмма, полученная из области интерфейса кластеров дает значение Q ~1,83 Å⁻¹ (d~3.43Å) (Рисунок 9-b), которое не может быть отнесено ни к аморфному Si, ни к аморфному SiO₂, но при этом является близким к межплоскостному расстоянию SiO (Q ~1,8 Å⁻¹, d~3.48Å). При этом расчет электронограмм указывает на то, что граница раздела может быть образована различными тетраэдрами Si-S₃O, Si-Si₂O₂ и Si-SiO₃, которые образуются в интерфейсных областях Si/SiO₂ во время диспропорционирования порошка SiO. Однако, несмотря на то, что в основном в порошке SiO содержатся тетраэдры Si-Si₄ и Si-O₄, вклад промежуточных тетраэдров Si-(Si_vO_{4-v}) достаточно высок (Рисунок 10).



Рисунок 10 – Относительное содержание пяти различных кремнийкислородных кластеров, обнаруженных в аморфном SiO. Кластеры типа Si-4Si и Si-4O соответствуют аморфному кремнию Si и матрице SiO₂, в то время как Si-(3Si, O) Si-(2Si,2O) и Si-(Si,3O) появляются в межфазных областях между кластерами аморфного Si и матрицей аморфного SiO₂ [46].

Поэтому авторы работы [46] делают вывод что, аморфный SiO в основном содержится между кластерами Si и SiO₂ субнанометрового размера. Данный результат является наиболее близким к оболочечной модели (рисунок 11) [55], которая также часто встречается под названием модель смеси интерфейсных кластеров (interface clusters mixture model, ICM-model) [31,54]. Данная модель учитывает наличие в пленке кластеров аморфного кремния и SiO₂, а также нестехиометрических оксидов. Подобная кластеризация наблюдается не только в пленках субоксидов SiO_x, но и в пленках нитридов кремния переменного состава [56,57].



Рисунок 11 – (а) Оболочечная модель строения субоксидов кремния SiO_x ; (b) энергетическая диагрмма SiO_x для сечения A-A; (c) модель флуктуаций потенциала Шкловского-Эфроса в сильнолегированном компенсированном полупроводнике [55].

Несмотря на то, что модели случайной связи и случайной смеси подтверждаются рядом экспериментальных данных, они являются чисто статистическими и не учитывают влияние каких-либо химически-движущих силы. Для корректного описания образования различных тетраэдров Si-(Si_yO₄. _y) в процессе осаждения пленки SiOx необходимо учитывать технологические факторы, такие как скорость осаждения и скорость поверхностной диффузии, даже если во время осаждения пленки SiO_x распределение атомов Si и O, падающих на поверхность подложки, подчиняется статистическим законам.

Кроме того, в работах [38,58-60] имеется информация, что распределение тетраэдров Si-(Si_yO_{4-y}) в пленке SiOx определяется содержанием кислорода, и при малых концентрациях кислорода в пленке больше согласуется с моделью случайной связи, а при высоких – с моделью случайной смеси. При этом RB-модель лучше подходит для описания менее упорядоченных систем, а RM-модель – для более упорядоченных.

Более приближенной к реальности является оболочечная модель или модель интерфейсных кластеров, учитывающая наличие в пленке кластеров аморфного кремния и SiO₂, а также нестехиометрических оксидов. Однако данная модель не подходит для описания изотропных аморфных субоксидных пленок, в которых отсутствуют кластеры кремния.

Таким образом, при описании структуры пленок SiO_x необходимо в первую очередь учитывать технологию их получения, которая во многом и будет определять их строение. В свою очередь технология изготовления субоксидных пленок определяется их функциональным назначением.

Поэтому данная работа посвящена исследованию фазового состава, а также электрических и оптических свойств пленок SiOx как с низким содержанием кислорода (≤16 ат.%), так называемые пленки SIPOS (Semi-Insulating Polycrystalline Oxygen-doped Silicon), полученные методом химического осаждения из газовой фазы, так и с высоким содержанием кислорода (~50 ат.%) – пленки SiO_x с нанокластерами кремния, полученные плазмохимическим осаждением.

1.3 Пленки SIPOS: получение, фазовый состав и электрические свойства

Классические диэлектрики, такие как термические оксиды SiO₂ и нитриды Si₃N₄ кремния, широко используются при пассивации низковольтных полупроводниковых приборов. Однако в технологии производства высоковольтных приборов процесс формирования диэлектрических слоев с использованием данных материалов несколько усложняется. В первую очередь это связано с наличием, характерного для оксидов и нитридов кремния, эффекта захвата и накопления заряженных частиц, образующихся в процессе взаимодействия подвижного заряда с сильными электрическими полями, возникающими на поверхности устройства. Наличие зарядов в изолирующем слое приводит к снижению пробивного напряжения и

стабильности работы прибора [61-64]. Поэтому для повышения надежности высоковольтных полупроводниковых приборов, применяется пассивация с использованием пленок полуизолирующего поликристаллического кремния, легированного кислородом типа SIPOS (Semi-Insulating Polycrystalline Oxygendoped Silicon), для которого эффекты захвата и накопления зарядов не характерны, так как пленка SIPOS обладает слабой проводимостью. Обеспечив стабильность поверхностных зарядовых состояний, используя пленки SIPOS, напряжение пробоя можно повысить до нескольких тысяч вольт [62-71].

В реальных устройствах используют комбинированные системы пассивации, состоящие, как правило, из слоев полуизолирующего кремния SIPOS (легированного кислородом или азотом) и осажденного из газовой фазы термического кремния. В И оксидов качестве примера схема трехкомпонентной системы пассивации поверхности планарного транзистора приведена на рисунке 12-а. Слои диоксида кремния используются для повышения диэлектрической стойкости пассивирующей системы. При этом, нижний слой SiO₂ как правило, формируют термическим окислением, и его толщина составляет несколько нанометров (≤15 нм), чтобы он был прозрачным для горячих электронов. Используя такую трехслойную систему пассивации с применением пленки SIPOS авторам работы [64] удалось обеспечить высокую стабильность рабочих характеристик высоковольтного транзистора (800 В) при испытаниях в условиях высокой температуры и солевого тумана на протяжении 1008 часов, в то время как аналогичный транзистор с пассивацией термическим оксидом в тех же условиях проработал всего 24 часа.



Рисунок 12 – (а) - Поперечное сечение планарного транзистора, пассивированного с применением пленки SIPOS. Цифрами обозначены: 1 – слой CVD-SiO₂; 2 – слой SIPOS; 3 – слой термического SiO₂; Wc – ширина области п-коллектора [64]; (b) – Схема использования пленки SIPOS в качестве эмиттера в транзисторе с гетеропереходом [68]; (с) – Схема солнечного элемента, изготовленного с применением пленки SIPOS [73].

Также пленки SIPOS эффективно используются в качестве материала эмиттера в кремниевых транзисторах с гетеропереходом [68,72] (рисунок 12b), где эмиттер должен иметь ширину запрещенной зоны больше, по базой, чтобы сравнению с коллектором и создать дополнительный потенциальный барьер для обратной инжекции носителей от базы к эмиттеру. С использованием пленки SIPOS, авторы работы [68] создали обладает В 50 гетероперходный транзистор, который раз большим коэффициентом усиления тока по сравнению с кремниевым транзистором с гомопереходом.

Гетероструктурная технология с использованием широкозонной пленки SIPOS и кремния применяется и для создания солнечных элементов (СЭ) (рисунок 12-с) [73,74]. При этом, для достижения максимального значения фото-ЭДС в таких гетероструктурах необходимо минимизировать поверхностную рекомбинацию активной области СЭ, т.е. состояния на границе раздела материалов с различной шириной запрещенной зоны должны быть пассированы, что обеспечивается слоем SIPOS.

Более того, в работе [75] обнаружено, что пленки SIPOS, легированные ионами эрбия, обладают интенсивной люминесценцией (λ =1,54 мкм) и являются перспективным материалом для оптоэлектроники, при этом интенсивность ФЛ увеличивается с увеличением концентрации кислорода от 4 до 27 ат.%. Высокая эффективность люминесценции достигается за счет образования комплексов Er-O, в которых Er находится в трехвалентном состоянии [76-78], благодаря присутствию кислорода в пленке SIPOS. В то же время эффективность ФЛ Er в матрице SiO₂ ниже по сравнению с пленками SIPOS, поскольку присутствие в пленке нанокристаллов Si обеспечивает дополнительное возбуждение люминесценции ионов Er³⁺ [79-82].

Кроме того, в рамках планарной кремниевой технологии на основе полуизолирующего кремния, легированного кислородом (SIPOS) можно формировать которые сегодняшний день резисторы, на делают ИЗ Сопротивление поликристаллического кремния. резисторов ИЗ поликристаллического кремния очень чувствительно к технологическим условиям, что требует тщательного контроля их параметров, таких как однородность размеров кристаллитов, морфология поверхности пленок, и т.д. В отличие от поликремния сопротивление пленок SIPOS изменяется в зависимости от концентрации кислорода в пленке, содержание которого контролировать в промышленных условиях проще [83,84].

Обычно пленки полуизолирующего поликристаллического кремния, легированного кислородом, получают методом химического осаждения из газовой фазы смеси моносилана SiH₄ и закиси азота N₂O. Процесс осаждения кремния из моносилана протекает по следующим химическим реакциям:

$$\operatorname{SiH}_4(\Gamma) \leftrightarrow \operatorname{SiH}_2(\Gamma) + \operatorname{H}_2(\Gamma)$$
, (3)

$$SiH_2(\Gamma) \leftrightarrow SiH_2(a_{\mathcal{I}}) \rightarrow Si(\tau_B) + H_2(\Gamma), \tag{4}$$

где (г) – газообразный, (ад) – адсорбированный, я(тв) – твердый.

Адсорбция и разложение закиси азота происходит на кремниевых центрах, образующихся на поверхности растущей пленки [85].

$$Si(TB)+N_2O \leftrightarrow SiO(a_{\mathcal{I}})+N_2(\Gamma),$$
 (5)

$$SiO(a_{\mathcal{I}}) + N_2O \leftrightarrow SiO^*N_2O(a_{\mathcal{I}}) \rightarrow SiO_2(TB) + N_2(\Gamma).$$
(6)

Содержание кислорода в пленке определяется соотношением объемного потока закиси азота к потоку моносилана, которое обозначают параметром гамма $\gamma = N_2 O/SiH_4$. Наиболее интересным для рассмотрения является диапазон величин γ от 0 до 0,2, так как при больших значениях начинает формироваться диоксид кремния.

Процесс осаждения проводится при температурах, не превышающих ~750 °C, что вполне достаточно для полного разложения рабочих газов [85] и пониженном давлении (~20 Па) для обеспечения хорошей управляемости процессом (рисунок 13). Проведенные исследования в работах [85-89] показывают, что наиболее воспроизводимые значения концентрации кислорода в пленках SIPOS наблюдаются при давлении в объеме реактора ~ 24 Па и в диапазоне параметра у от 0 до 0,25.



Рисунок 13 – Зависимость содержания кислорода в пленках SIPOS от соотношения потоков N_2O/SiH_4 при различных давлениях в объеме реактора [85].

Однако более детальные исследования фазового состава и электрических характеристик пленок SIPOS показали, что данные пленки очень чувствительны к условиям их формирования и по содержанию связанного кислорода плохо воспроизводимы. Поэтому имеющиеся в литературе данные [63,64,71,90-97] о структуре и фазовом составе неоднозначны.

В имеющихся источниках выделяется несколько существенно разных основных модели фазового состава пленок SIPOS, полученных примерно при одинаковых условиях методом CVD (C₀~10 ат.%) (рисунок 14).



Рисунок 14 – Самые распространенные модели фазового состава пленок SIPOS: (a) «оболочечная модель» [97]; (b) и (c) «оболочечные модели» с учетом субоксидов кремния SiO_x [96] и [98]; (d) «мозаичная модель» [90]; (e) кластерная модель [99].

В работах [97,100-103] считается, что пленки SIPOS (с содержанием кислорода ~15-20 %) толщиной 500 нм, представляют собой поликремний со средним размером зерна Si ~4-5 нм, окруженный аморфным диоксидом кремния SiO₂ даже при низком содержании кислорода в пленке – «оболочечная модель» (рисунок 14-а). При этом увеличение содержания

кислорода в пленке приводит к увеличению толщины SiO₂ оболочки, разделяющей гранулы Si. «Оболочечная модель» похожа на модель случайной смеси и основана на предположении, что концентрация кислорода в пленках SIPOS значительно превышает его растворимость в кремнии (1,5-10¹⁷ см⁻³ [25]), поэтому, когда кристаллиты кремния начинают образовываться, избыточный кислород должен выделяться вне зерен. Поскольку связь Si-O энергетически более выгодна для образования, чем связь Si-Si, то увеличение числа связей Si-O будет способствовать формированию диоксида кремния. Основываясь на этом авторы работ [100-103] предполагают, что кислород в пленках содержится в основном в виде SiO₂. Однако данное утверждение, экспериментально подтверждается только в одной работе с помощью метода РФЭС в пленках SIPOS с заведомо большим содержанием кислорода (γ =0,2÷0,4) [100].

Основной причиной возникновения «оболочечной модели» стало хорошее согласие между экспериментальными электрофизическими характеристиками пленок SIPOS и теоретическими расчетами, где пленка из нанокристаллов кремния в диоксидной оболочке представляется как набор симметричных барьеров Шоттки (рисунок 15-а) [92,97,104,105], как это делается при моделировании удельного сопротивления поликремния [106]. При этом отсутствие точки перколяции на концентрационной зависимости проводимости от содержания кислорода хорошо укладывается в логику данной модели (рисунок 15-b), т.е. увеличение содержания кислорода в пленке не изменяет механизма проводимости, а, следовательно, не приводит к заметным изменения фазового состава [97].



Рисунок 15 – Схема представления пленок SIPOS как набор симметричных барьеров Шоттки (а) [104] и зависимость удельной проводимости пленок SIPOS от концентрации кислорода (b) [97].

Олнако большое число РФЭС ланных [90,94,98,107,108] ПО исследованию фазового состава пленок SIPOS свидетельствуют о достаточно высоком содержании субоксидных фаз с различной стехиометрией, что в сочетании с хорошо удобным теоретическим подходом к моделированию электрических свойств в рамках «оболочечной модели» привело к появлению моделей, представленных на рисунках 14-b [96] и 14-с [98], где потенциальный барьер между кристаллами кремния образован либо субоксидами кремния SiO_x, либо двойной оболочкой SiO_{0.86} + SiO₂. При этом авторы работы [98] на основе данных XPS и HRTEM предполагают, что при низком содержании кислорода (~3.5% <C₀≤40%) в пленке SIPOS формируются нанокристаллы кремния, а при высоком (Со>40%) – нанокластеры аморфного кремния, покрытые двойной оболочкой $SiO_{0.86} + SiO_2$ (рисунок 14-с).

Дальнейшие исследования электрических свойств пленок SIPOS, в частности температурной зависимости проводимости, обнаружили, что при температурах комнатной проводимость осуществляется выше распространенными состояниями, а при низких температурах преобладает прыжковая проводимость через локализованные состояния [90,109]. При этом запрещенной зоны пленок SIPOS увеличивается с ростом ширина концентрации кислорода, но не достигает значения, характерного для SiO₂, даже при экстраполяции, что противоречит представлению пленок SIPOS как случайной смеси Si и SiO₂. В тоже время температурная зависимость проводимости пленок SIPOS, полученная в работе [109] хорошо согласуется с Коэна-Фрицше-Овшинского [110,111] моделью аморфных ДЛЯ полупроводников и результатами Дэвиса-Мотта [112,113] для аморфного кремния.

SIPOS Данный результат объясняется присутствием в пленках заметного количества аморфного кремния, поэтому авторы работ [90,109,114] выдвигают существенно иную «мозаичную» модель пленок SIPOS (рисунок 14-е), которая была поддержана многими исследователями [99,115-120]. В данной модели пленки SIPOS содержат помимо поликристаллического кремния, аморфный кремний, который окружает Si кристаллы и локальные участки субоксида кремния SiO_x. Кроме того, в публикациях [99,115] встречается несколько трансформированная «мозаичная модель» с учетом нестехиометрических оксидов кремния (рисунок 14-f), при этом по причине малых размеров нанокристаллов кремния (около 1 нм) пленки SIPOS считаются аморфными. Таким образом, «мозаичная» модель принципиально схожа с большинством относительно современных экспериментальных данных о фазовом составе пленок SIPOS [91-95,107,108,114,121-128], согласно которым, пленки SIPOS, полученные методом химического осаждения газовой смеси SiH₄ и N₂O, представляют собой композитный материал, состоящий из аморфного и нанокристаллического кремния, а также различных субоксидов кремния. При этом фазовый состав и структура пленок SIPOS

определяются общим содержанием кислорода в пленке, однако, ввиду высокой чувствительности пленок SIPOS к технологическим условиям их получения, имеющаяся в литературе информация является неоднозначной.

В первую очередь неоднозначность данных о фазовом составе пленок SIPOS проявляется в вопросе в каком виде в пленках содержится кислород. Согласно одной из основных работ по исследованию структуры пленок SIPOS [90] кислород содержится в виде субоксида $SiO_{1,4}$, при этом с увеличением концентрации кислорода в пленке от 16,5 до 43,6 ат.% содержание субоксида $SiO_{1.4}$ увеличивается, но при этом «х» остается неизменным, что подтверждается отсутствием смещения оксидной компоненты в Si2p спектрах пленок SIPOS при изменении содержания кислорода (рисунок 16-а). Похожий результат был получен авторами работы [98], где увеличение концентрации кислорода в пленке от 0 до 46 ат.% приводит к росту относительно содержания оксидов SiO_{0.86} и SiO₂ без изменения степеней окисления (рисунок 17). В то же время, во многих работах [90,94,107,108,114,124-127,129] с помощью метода РФЭС обнаружено формирование нескольких фаз нестехиометрических оксидов кремния SiO_x , а также SiO_2 , содержание которых может достигать 50-60% (рисунок 16-b, [107]).



Рисунок 16 – РФЭС Si 2р спектры пленок SIPOS с различным содержанием кислорода и эталонный спектры термического SiO₂ из работы [90] (а) и пленки SIPOS с C_0 ~35 ат.% (b) [107].

При этом в зависимости от общего содержания кислорода в пленке относительное содержание фаз нестехиометрических оксидов перераспределяется (рисунок 17). В случае когда содержание кислорода Со ≤10 ат.% в составе пленки преобладают (~10%) субоксиды с низкой степенью окисления SiO_{0.5} (тетраэдры типа Si-Si₃O) [107], при этом достаточно большой вклад вносят (~3,5%) тетраэдры Si-SiO₃, а также в малом количестве (<2%) присутствуют тетраэдры Si-Si₂O₂ и Si-O₄ (рисунок 17). С увеличением концентрации кислорода до 37 ат.% в состав пленки основной вклад вносят тетраэдры с более высокой координацией кислорода Si-SiO₃ (~20%), при этом содержание тетраэдров Si-Si₃O также достаточно велико (~16%), в то время как тетраэдры Si-Si₂O₂ и Si-O₄ формируются в гораздо в меньшем количестве (<7%) [107], что хорошо согласуется с данными других авторов [108,122,127]. Однако авторам данных работ не удалось описать распределение тетраэдров Si-Si_vO_{4-v} SIPOS ат.% В пленках с содержанием кислорода < 37статистическими моделями RB и RM без учета технологии их получения, к которой SIPOS крайне чувствительны, ЧТО подтверждается пленки расхождением с распределением тетраэдров Si-Si_vO_{4-v} в пленках SIPOS с близким содержанием кислорода (32 ат.%), опубликованным в более свежей работе [94] (рисунок 17).



Рисунок 17 – Относительное содержание фаз Si и SiO_x в пленках SIPOS с различным содержанием кислорода по данным работ [94,98,107,108].
Кроме того, общее содержание кислорода в пленке SIPOS оказывает значительное влияние на формирование нанокристаллов кремния. Согласно работам [86,90,92,98,121,130] по данным рентгеновской дифракции и ПЭМ при добавлении закиси азота в процессе осаждения пленок SIPOS размеры кристаллитов кремния уменьшаются от ~100 нм (в пленках поликремния) до ~10 нм (в пленках с C_0 ~5-10 ат.%), и с дальнейшим ростом концентрации кислорода до ~40-45 ат.% наблюдается плавное уменьшение до ~1 нм, что хорошо видно из рисунка 18. Значения размеров нанокристаллов Si в пленках с большим содержанием кислорода ($C_0 \ge 10$ ат.%) уменьшаются от ~4 нм до ~1нм и в различных работах достаточно хорошо согласуются (рисунок 18), за исключением работ [117,128], где в пленках с содержанием кислорода ~20-25 ат.% обнаружено формирование достаточно крупных нанокристаллов размером ~15-8 нм (рисунок 18).



Рисунок 18 – Зависимость средних размеров нанокристаллов кремния в пленках SIPOS от содержания кислорода из работ Hamasaki (1978) [90], Bruesch (1993) [98], Lombardo (1996) [108], Turtsevich (2008) [85], Greenberg (1988) [130], Domashevskaya (2015) [95], Domashevskaya (2020) [128], Cho (1994) [117], Fussel (1993) [119].

Такой разброс значений размеров нанокристаллов кремния обусловлен как высокой чувствительностью пленок SIPOS К технологии ИХ формирования, так и высокой погрешностью определения содержания кислорода в пленках. Гораздо значительнее (практически на порядок) величина размеров нанокристаллов кремния может расходиться в пленках с ≤10 ат.%) содержанием кислорода (C_0) (рисунок 18) низким [86,92,95,98,117,128], которые как раз представляют интерес для практического применения и для которых литературные данные являются самыми ненадежными.

Еще более сложным вопросом является влияние кислорода на относительное содержание фаз кристаллического (*c*-Si) и аморфного кремния (a-Si) в пленках SIPOS, поскольку большинство стандартных методов исследования не позволяют идентифицировать фазу *a*-Si. Поэтому в литературе имеется очень мало работ [95,98,123,131], где содержится информация о соотношении фаз *a*-Si и *c*-Si, среди которых одной из первых была работа [98]. С помощью просвечивающей электронной микроскопии авторам данной работы удалось установить, что пленки SIPOS, полученные в отсутствии кислорода, являются поликристаллическими и содержат пренебрежимо малое количество *a*-Si (рисунок 19). При легировании пленок SIPOS кислородом (~3 at.%) содержание c-Si начинает снижаться на ~5%, и при увеличении C_0 до ~10 ат.% происходит резкое увеличение вклада *a*-Si (до ~65 %) в состав пленки (рисунок 19). При этом содержание фазы c-Si падает практически до нуля с ростом Со до ~20-25 ат.%. В то же время, за счет увеличения содержания субоксидов кремния в составе пленки общее содержание неокисленного кремния (a-Si + c-Si) заметно снижается, что хорошо видно по ходу зависимости, представленной серыми символами на рисунке 19.

Достаточно близкие результаты были получены в работах [95,131]. Авторы работы [95] использовали возможности метода ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС), который позволяет устанавливать наличие и соотношение фаз *c*-Si и *a*-Si, а также оксидов кремния различной стехиометрии. Однако по данным УМРЭС содержание аморфного кремния в пленках с концентрацией кислорода около 3 ат.% составляет ~15%, что несколько выше по сравнению с данными ПЭМ, полученными в работе [123], и может быть обусловлено разной физической природой этих методов. Кроме того, существенную ошибку могут вносить неточность в измерении содержания кислорода в пленках, их высокая чувствительность к условиям получения, и методики обработки микрофотографий ПЭМ, что хорошо видно по заниженным значениям содержания *a*-Si (~50% при C_0 ~25ат.%), полученным по данным ПЭМ и спектральной эллипсометрии авторами работ [98,123,131].



Рисунок 19 – Зависимость относительного содержания фаз аморфного (*a*-Si, красные символы) и кристаллического (*c*-Si, синие символы) кремния, а также общего содержания неокисленного кремния (серые символы) в пленках SIPOS от содержания кислорода из работ Bruesch (1993) [98], Domashevskaya (2015) [95], Kragler (1994) [131], Lynch (1995) [123].

В результате малого количества публикаций с данными о содержании фаз *a*-Si и *c*-Si в пленках SIPOS и влиянии кислорода на их соотношение, концепция «мозаичной модели», хорошо согласующаяся с моделью Коэна-Фрицше-Овшинского для аморфных полупроводников, не подкрепляется экспериментальными данными о фазовом составе пленок и приводит к противоречиям при интерпретации их электрофизических характеристик.

В литературе [66,86,97,132] для основном В сопоставления экспериментальных значений электрофизических параметров пленок SIPOS приводятся зависимости либо удельного сопротивления (рисунок 20), либо энергии активации проводимости (рисунок 21-b) от общего содержания кислорода в пленках, которое определялось высокоточными методами резерфордовского обратного рассеяния (РОР) или вторичной ионной массспектрометрии (ВИМС). В таком случае значения удельного сопротивления пленок SIPOS достаточно хорошо согласуются между собой (рисунок 20-а) и согласно работам [66,86,96-98,115,132,133] находятся в диапазоне ~10⁷-10¹¹ Ом*см при содержании кислорода в пленке 10-35 ат.%, соответственно (рисунок 20-а). Однако методы РОР и ВИМС являются труднодоступными для многих исследовательских и производственных центров, поэтому во многих работах [86,98,96,115,133] зависимость удельного сопротивления пленок SIPOS строится от технологического параметра $\gamma = N_2 O/SiH_4$ (рисунок 20-b), определяющего содержание кислорода в пленке. В этом случае трудности анализа электрофизических характеристик пленок SIPOS вызваны невоспроизводимостью фазового состава пленок, и удельное сопротивление пленок SIPOS, полученных примерно при одинаковых условиях, может отличаться более чем на два порядка (2·10⁶ Ом*см [133] и 10⁹ Ом*см [115], при у=0,4, рисунок 20 -b), при этом может отличаться и характер зависимости р(у), как это видно из работ Claugh (1996) [115] и Zambom (2004) [133], представленных на рисунке 20-b.



Рисунок 20 – Зависимость удельного сопротивления пленок SIPOS от содержания кислорода (а) и от технологического параметра $\gamma = N_2O/SiH_4$ (b) по данным работ: Matsushita (1976) [132], Ni (1981) [97], Mochizuki (1975) [66], Bruesh (1993) [98], Turtsevich (2008) [85], Dragomirescu (2001) [96], Clough (1995) [115] и Zambom (2004) [133].

С другой стороны, поскольку полуизолирующие пленки SIPOS являются очень высокоомным материалом, то измерения электрофизических параметров данных пленок связаны со сложностью проведения эксперимента, и требуют наличия очень чувствительной измерительной аппаратуры, при этом позволяющей измерять токи и напряжения в широком диапазоне значений. Кроме того, при сопоставлении литературных значений необходимо учитывать, что в различных работах оценка удельного сопротивления пленок SIPOS проводилась различными способами (в планарной [104,109,132] или перпендикулярной [105] геометрии образца), а также применялись различные методы вычисления. К примеру, в работе [132] рассчитывалось поверхностное сопротивление, в отличии от работ [115,133], где оценивали объемное удельное сопротивление. Более того, в работе [105] показано значительное

влияние контактного сопротивления, определяемого материалом и площадью контакта, на величину тока при измерении вольт-амперных характеристик пленок SIPOS.

Указанные трудности измерения удельного сопротивления пленок SIPOS, которое имеет резкую зависимость от содержания кислорода (увеличивается почти на порядок с ростом концентрации кислорода на 5 ат.%), а также их высокая чувствительность к технологическим условиям приводит к снижению выхода годных изделий, поскольку величина удельного сопротивления выбирается индивидуально для каждой конкретной конструкции прибора, и, например, по данным работ [85-88] для приборов с напряжением пробоя до 600 В оптимальным является удельное сопротивление пленки ~10⁷ Ом*см, а для приборов с напряжением пробоя до 1500 В – 10^8 Ом*см.

Если рассматривать температурную зависимость проводимости пленок SIPOS, то можно выделить два линейных участка с различной энергией активации проводимости в области высоких ($E_0 \sim 0.56$ эВ) и низких ($E_1 \sim 0.1$ эВ) температур (Рисунок 21-а), что говорит о наличии конкурирующего транспортного механизма. В литературных данных приводятся два принципиально различных подхода к описанию механизмов проводимости в пленках SIPOS.

Первый подход послужил основой для возникновения «оболочечной модели» пленок SIPOS, которые рассматриваются как набор симметричных барьеров Шоттки [92,104,105,134]. В этом случае предполагают, что в переносе носителей преобладает термоэлектронная эмиссия через межзеренные барьеры при высоких температурах и туннелирование при низких температурах. При этом температурная зависимость описывается выражениями:

$$J = 2J_{s}^{'} sinh \frac{qV}{2g_{eff}kT},$$
(7)

$$J_{s}^{'} = \frac{f_{p}f_{Qr}A^{*}}{1 + f_{p}f_{Qr}\eta}T^{2}e^{\left(\frac{\phi_{bl}}{kT}\right)}$$
для *TE*, (8)
$$J_{s}^{'} = f_{p}f_{Qr}f_{T}A^{*}T^{2}e^{\left(-\frac{\phi_{eff}}{kT}\right)}$$
для *TFE*, (9)

где J_s - ток насыщения, g_{eff} – эффективное количество зерен, φ_{bi} – высота бареьра, A^* - постоянная Ричардсона, $\eta = v_R/v_D$, v_R – эффективная скорость рекомбинации носителей после пересечения межзеренной границы, v_D – эффективная скорость диффузии носителей, движущихся к максимуму барьера, f_p – коэффициент обратного рассеяния на оптических фононах, f_{QR} и f_{OT} – коэффициенты отражения и туннелирования через барьер [104].

Полученные данным способом теоретические результаты имеют хорошее согласие с экспериментальными данными, однако подробное рассмотрение и сравнение модели с экспериментом затруднено из-за неоднородности размера зерен в пленке [104].

Второй подход, опубликованный в ряде работ [97,109,135], основан на сходстве температурных зависимостей пленок SIPOS и аморфного кремния, поэтому предполагается, что при низких температурах в пленках преобладает прыжковая проводимость по локализованным состояниям. В этом случае температурная зависимость проводимости можно описать выражением:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(-\frac{E_0}{kT}\right)} + \sigma_1 e^{\left(-\frac{E_1}{kT}\right)}, \qquad (10)$$

где *E*₀ и *E*₁ – энергия активации собственной и прыжковой проводимости, соответственно [109].

При этом, с увеличением концентрации кислорода в пленках SIPOS от ~5 до 35 ат.% наблюдается увеличение энергии активации E_0 в области собственной проводимости от значения ~0.56 эВ, характерного для кремния до ~0.8 эВ (рисунок 21-b) [66,92,109,135]. Т.е. ширина запрещенная зона в пленках SIPOS увеличивается с концентрацией кислорода, но при этом не достигает значения диоксида кремния даже при экстраполяции, и в работах

[92,109,135] связывается с формированием фаз SiO_x и искажением решетки нанокристаллов кремния.

Кроме того, и в области низких температур увеличение концентрации кислорода в пленках приводит к увеличению энергии активации E_1 от ~0.1 до ~0,15 эВ (рисунок 21-b), однако ввиду очень низкой величины проводимости пленок SIPOS при охлаждении экспериментальных данных имеется совсем немного [109,135].

В тоже время имеются работы [105,134], где наблюдалась обратная ситуация, и рост содержания кислорода от ~5 до 27 ат.% приводил к уменьшению энергии активации проводимости как в области высоких температур E_0 от ~0.46 эВ до ~0.25 эВ, так и в области низких температур E_1 от ~0.15 эВ до ~0.1 эВ (рисунок 21-b).



Рисунок 21 – Температурная зависимость проводимости пленки SIPOS (C₀~19 ат.%) [97] (а) и зависимость энергии активации проводимости от содержания кислорода в пленке по данным работ [66,92,97,104,105,109,134,135] (b).

Кроме того, значения энергии активации ~0.1 эВ при низких температурах, были обнаружены в объемном кремнии с содержанием ~10¹⁴- 10¹⁵ см⁻³ кислорода, который может формировать донорные уровни с энергией

 $E_D \sim 0.16$ эВ ниже E_c [136], поэтому автор работы [104] не исключает что низкотемпературный участок зависимости $ln\sigma(1/T)$ в пленках SIPOS может быть связан с примесной проводимостью.

Таким образом в имеющейся литературе нет единого мнения касательно как механизмов проводимости в пленках SIPOS, так и влияния кислорода на величину энергии активации проводимости.

Однако увеличение ширины запрещенной зоны в пленках SIPOS от ~1,2 до ~2 эВ с ростом содержания кислорода от 0 до 40 ат.% наблюдалось и по данным оптического поглощения (рисунок 22) [137,138]. При этом оптические методы дают значения ΔE_g выше чем электрические на ~0,2 эВ (при C₀~7 ат.%) и на ~0,5 эВ (при C₀~35 ат.%), что хорошо видно из рисунка 22, где для сравнения приведена зависимость $\Delta E_g = 2E_0$ от содержания кислорода, полученная на высокотемпературном участке графика $\ln\sigma(1/T)$ [135].



Рисунок 22 – Зависимость оптической ΔE_g^{opt} [137,138] и термической $\Delta E_g^{thermal}=2E_0$ [135] ширины запрещенной зоны пленок SIPOS от содержания кислорода.

Таким образом имеющиеся литературные данные о влиянии кислорода на фазовый состав пленок SIPOS во многом противоречат друг другу. Кроме того, по причине высокой чувствительности пленок SIPOS к условиям их получения, а также сложности измерения концентрации кислорода в пленках и их электрических параметров, имеющаяся в литературе информация об электрофизических свойствах пленок SIPOS также неоднозначна. Поэтому исследовать влияние технологических условий и устанавливать взаимосвязь сложного фазового состава с электрофизическими характеристиками необходимо на образцах, полученных в одном техпроцессе.

Имеюшаяся неоднозначность фазовом ланных 0 составе И электрофизических свойствах пленок SIPOS и отсутствие надежных методов диагностики параметров получаемых слоев затрудняют получение образцов с свойствами заданными И использование ланного материала В полупроводниковой промышленности, несмотря на его привлекательные свойства.

Поэтому целью данной работы является проведение исследования фазового состава слоев SIPOS с различным содержанием кислорода с помощью уникальной методики ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) и одновременного измерения электрофизических характеристик тех же образцов SIPOS, что позволит установить закономерности изменений фазового состава и электрических свойств пленок SIPOS от технологических параметров.

Также целью данной работы является исследование образцов SIPOS получаемых на предприятии АО «ВЗПП-Микрон» и разработка методики контроля пригодной для использования в условиях реального производства.

1.4 Состав и свойства пленок SiO_x с высоким содержанием кислорода

Диэлектрические пленки SiO₂, Si₃N₄, Al₂O₃ с нанокристаллами (*nc*-Si) и нанокластерами (*ncl*-Si) кремния вызывают большой интерес, т. к. благодаря

размерному квантованию такие пленки могут обладать фото- и электролюминесценцией. При этом размеры нанокластеров/ нанокристаллов кремния будут определять область фотолюминесценции. Зависимости положения полосы фотолюминесценции нанокристаллов и нанокластеров кремния от их размера приводятся в достаточно большом числе работ [139-155], наиболее надежные из которых получены авторами работ [139,140] (рисунок 23).



Рисунок 23 – (а) График зависимости полосы ФЛ нанокристаллов кремния от их размера. Сплошная линия – теоретическая зависимость; Квадратные точки – экспериментальные данные из работы [139]; Круглые и треугольные точки –экспериментальные данные из работ [156,157]. (b) Зависимость положения полосы ФЛ от размера нанокластеров кремния Зависимость оптической ширины (точками). запрещенной зоны в полученная в соответствии с соотношением нанокластерах кремния, Eg=Eg^{bulk}+A*d^{-1.34} (сплошная линия), где d-размер нанокластеров, Eg^{bulk} ширина запрещенной зоны объемного кремния, эВ*нм – A=53.283 подгоночный коэффициент [140].

В работе [139] массивы нанокристаллов кремния с размерами ~2-8 нм на кварцевых подложках были получены методом лазерной абляции, с помощью синхронизации лазера с молекулярно-лучевым прерывателем, который представляет собой вращающий диск (с частотой 400 Гц) с щелью шириной 1 мм. Осаждение пленки наночастиц проводилось таким образом, что вдоль

образца средний размер Si наночастиц менялся от мелких (~2 нм) до крупных (~7-8 нм). Затем в каждой точке образца были получены спектры ФЛ, которые экспериментально показали, что вместе с уменьшением размера нанокристаллов кремния от ~2 нм до ~8 нм полоса ФЛ при температуре 300 К смещается от ~2 эВ до ~1,4 эВ (рисунок 23-а). Аналогичная зависимость положения полосы ФЛ от размера нанокластеров кремния была получена авторами работы [140] и приведена на рисунке 23-b.

В настоящее время для получения нанокристаллического кремния используются различные технологии: ионная имплантация ионов Si⁺ в матрицу SiO₂ [158-160], лазерная абляция [140], молекулярно-лучевая эпитаксия [161]. Широкое распространение получила технология формирования нанокристаллов Si путем отжига пленок нестехиометрических оксидов SiO_x (1<x<2) [145-148,156]. В этом случае средний размер нанокристаллов кремния и их концентрация определяются температурой и длительностью отжига. При этом исходные пленки SiO_x могут быть получены с помощью низкотемпературных процессов типа термического испарения порошка SiO [162,163], магнетронного распыления Si и SiO₂ [164], ионноплазменного или плазмохимического (PECVD) осаждения газовой смеси SiH₄+O₂ [141-144 ,165]. Такие пленки даже в исходном состоянии имеют сложную структуру и содержат аморфные нанокластеры кремния, области богатые кислородом, различные пустоты, а также большое количество водорода (рисунок 24) [166, 167].

В таких системах поверхность нанокластеров/нанокристаллов Si обогащена Si–O связями, что согласно работам [149,151,168-174] значительно сказывается на положении полосы ФЛ. В частности, одним из характерных и ярких эффектов для нанокристаллов малых размеров (≤2,5 нм) в оксидной матрице является отклонение от зависимости положения полосы ФЛ, связанной с квантово-размерным эффектом, и возникновении, так называемой, «синей» границы ФЛ при ~2 эВ даже при уменьшении размеров нанокристаллов Si от ~3 нм до ~1 нм (рисунок 25-а) [149].



Рисунок 24 – Схематическое изображение микроструктуры пленки *a*-SiO_x осажденной плазмохимическим методом на кремниевую подложку с естественным оксидом [167].

По мнению авторов работ [149,151,168,173,175], при очень малых (менее 2 нм) размерах НК кремния, когда отношение поверхности к объему становится очень большим (до 50% атомов может находиться на поверхности вблизи нее), начинает преобладать излучательная рекомбинация ИЛИ носителей с участием поверхностных состояний Si-O-Si и Si=O, при этом значительно возрастает роль дефектов. Согласно [149] один дефект на наночастицы Si соответствует эквивалентной поверхности объемной $\sim 10^{20}$ см⁻³, дефектов. поэтому концентрации даже один центр безызлучательной рекомбинации ликвидирует люминесценцию.



Рисунок 25 – Зависимость положения полосы ФЛ от размера квантовых точек Si, пассивированных водородом (верхняя кривая) и кислородом (нижняя кривая). Теоретические данные приведены сплошной линией, экспериментальные данные точками [149].

Учитывая увеличение вклада поверхности с уменьшением размеров nc-Si авторы работы [149] выделяют три различных механизма люминесценции (рисунки 25-а, b). В зоне I, где размер nc-Si достаточно большой (3-5 нм), ФЛ осуществляется рекомбинацией свободных экситонов, и при уменьшении размеров nc-Si энергия ФЛ увеличивается, точно соответствуя квантовому ограничению. Здесь ширина зоны недостаточно широка для проявления Si=O поверхностных состояний. В зоне II, где размер nc-Si находится в диапазоне 1,5-3 нм, происходит рекомбинация захваченных электронов (обозначены крестиками на рисунке 25-b) и свободных дырок. При дальнейшем уменьшении размера nc-Si до 1 нм и менее (Зона III), энергия ФЛ возрастает,

но не так быстро, как предсказывает размерный эффект, так как энергетическое положение состояний Si=O, захвативших носители, не зависит от размера nc-Si. В зоне III ФЛ возникает исключительно за счет рекомбинации захваченных экситонов. При этом значительную роль в пассивации поверхности нанокристаллов и нанокластеров кремния отводят именно двойным связям Si=O [151,176] по аналогии с соединениями кремния и серы с двойными связями Si=S, где уровни НОМО и LUMO локализуются на атомах серы, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны nc-Si более чем на 1 эВ [151,176].

Влияние кислородсодержащих дефектов на границе раздела *nc*-Si-SiO₂, заключающееся в появлении граничной энергии излучения в области 1,7-2,1 эВ, подтверждается отсутствием этой проблемы для системы *nc*-Si-Si₃N₄ [168,177,178].

Более матрица обладает того. сама оксидная рядом полос фотолюминесценции, обусловленных ней наличием В примесных люминесцирующих центров, которые расположены в области энергий ~1.9 эВ, ~2.2 эВ, ~2.7 эВ, ~3,2 эВ и ~4,3 эВ [179,180,181]. При исследовании люминесцентных свойств нанокристаллов/нанокластеров кремния, находящихся в оксидной матрице в зависимости от структуры исследуемых образцов и условий эксперимента полосы ФЛ могу появляться в самых разных участках спектра от ультрафиолетовой до инфракрасной [182]. В связи с этим при анализе спектров ФЛ таких систем в литературе сложилась своеобразная терминология, в рамках которой выделяют следующие полосы ФЛ: 1) УФполоса ~ 350 нм (3,5 эВ); 2) F-полоса ~470 нм (2,6 эВ); 3) S-полоса – 400-800 нм (1,55-3,1 эВ); 4) ИК-полоса – 1100-1500 нм (0,8-1,1эВ). УФ-, F- и ИКполосы соотносятся с дефектными излучательными центрами в оксидной матрице [173,174,179,183-189], либо с рекомбинацией электронно-дырочной пары в хвостах зон разупорядоченной поверхности наночастиц [185,190], взаимодействием возбужденных носителей с локальными колебаниями полярных связей Si-O-Si [187,191], а S-полоса ассоциируется с излучательной рекомбинацией экситонов, локализованных в нанокристаллах, поскольку ее положение строго зависит от размера нанокристаллов кремния [158,172,185,192].

Таким образом, положение полосы ФЛ наночастиц кремния, помещенных в оксидную матрицу, можно изменять путем модификации поверхностных связей Si-O, либо изменением стехиометрии оксидной матрицы.

Кроме того, в работах [177,193] имеются данные, что положение полосы ФЛ в нанокластерах *a*-Si смещено в низкоэнергетическую область спектра по сравнению с нанокристаллами кремния такого же размера. Смещение полосы ФЛ может достигать 1 эВ, при размерах наночастиц ~2.5 эВ (рисунок 26), что связывается с наличием локализованных состояний в запрещенной зоне аморфного кремния. Следовательно, исходя из зависимостей, представленных на рисунках 26-а и 26-b, положение максимума ФЛ можно сместить практически на 1 эВ (для частиц размером ~2.5 нм), закристаллизовав аморфные нанокластеры Si в нанокристаллы.



Рисунок 26 – (а) – Средние значения НОМО-LUMO щели в нанокластерах *a*-Si (треугольники), *a*-Si:H (кружки) и в нанокристаллах *nc*-Si (сплошная линия) в зависимости от их размера [193]; (b) – Зависимость положения линии ФЛ *nc*-Si (эксперимент – точки, расчет – сплошная линия) и аморфных квантовых точек Si (расчет – штриховая линия) [177].

Такие эксперименты по отжигу пленок SiO_x, в которых присутствует избыточный кремний в виде нанокластеров, уже проводились [150]. В работе

[150] сообщается что при отжиге пленки SiO_x с содержанием избыточного кремния 48 ат.% положение максимума спектра ФЛ смещается от ~1150 нм (в исходной пленке) до ~900 нм (при T_{or} =1100 °C и более) (рисунок 27-а). Кроме того, в данной работе показано, что чем ниже содержание элементарного кремния в исходной пленке, тем сильнее смещается спектр ФЛ в высокоэнергетическую область. Это хорошо видно из рисунка 27-b, где приведены спектры ФЛ пленок SiOx с исходным содержанием Si ~38-54 ат.% после отжига при T=1150 °C в течении 1 часа в атмосфере N₂. При этом в пленках с низким исходным содержанием Si (~38-40 ат.%) отжиг приводит возникновению максимума ФЛ в области ~750-800 нм, в то время как в пленках с высоким содержанием Si (~48-54 ат.%) максимум ФЛ находится при ~950 нм, а сами спектры являются более широкими и менее интенсивными, что видно по соотношению сигнал/шум (рисунок 27-b).



Рисунок 27 – Спектры ФЛ: (а) исходной пленки SiO_x, с содержанием 48 ат.% Si и после отжига при температурах от 1000 до 1200 °C и (b) пленок SiO_x с различным содержанием кремния (от 38 до 54 ат.%), отожженных при T=1150 °C [150].

Такое снижение интенсивности фотолюминесценции может быть обусловлено уменьшением доли мелких нанокристаллов, с интенсивной люминесценцией, и одновременным увеличением доли более крупных нанокристаллов, не обладающих ФЛ. Увеличение размеров нанокластеров

кремния при отжиге может происходить в результате их коалесценции или процесса сегрегации на поверхности нанокластеров элементарного кремния, восстановленного из нестехиометрического оксида в процессе высокотемпературного воздействия в соответствии с реакцией [153-157,194-197]:

$$y \operatorname{SiO}_x \to x \operatorname{SiO}_y + (y - x) \operatorname{Si}$$
 $(0 < x < y \le 2) (11)$

, где *x* и *y* – степень окисления исходного и отожженного субоксида кремния, соответсвенно.

В процессе фазового разделения, т.е. восстановления элементарного Si и доокисления нестехимотерических тетраэдров SiO_ySi_{4-y} до двуокиси кремния, выделяют 3 стадии: 1) при низких температурах отжига ($T_0=100\div600$ °C) происходит возникновение, и трансформация цепочечных или кольцевых структур элементарного кремния; 2) при более высоких $T_0=600\div900$ °C начинается формирование нанокластеров аморфного кремния и увеличение их размера с ростом температуры; 3) при $T_0\ge900$ °C начинается процесс кристаллизации нанокластеров [155,195,196]. Все эти три стадии разделения фаз в процессе отжига пленки субоксида кремния сильно трансформируют спектр фотолюминесценции, что наглядно показано в работе [196] на примере многослойной наноструктуры SiO/SiO₂ ($d_{SiO}=4$ нм, $d_{SiO2}=3$ нм), в которой с увеличением температуры отжига от 100 °C до 1100 °C, происходит постепенное разложение моноокиси кремния, формирование нанокластеров аморфного кремния, и их кристаллизация, что приводит к смещению максимума ФЛ от 560 нм до 920 нм (рисунок 28).



Рисунок 28 – Спектры ФЛ многослойной наноструктуры SiO/SiO₂ (d_{SiO} =4 нм, d_{SiO2} =3 нм), отожженных при различных температурах от 100 до 1100 °C [196].

Такое сильное изменение структуры нестехиометрического оксида в процессе высокотемпературного отжига губительно скажется на люминесцентных свойствах пленок SiO_x, в которых изначально присутствует большое количество нанокластеров аморфного кремния. Неравномерное увеличение размера нанокластеров за счет сегрегации на их поверхности элементраного Si, выделяющегося из субоксидной матрицы при отжиге, приводит к сильной дисперсии по размерам формирующихся нанокристаллов Si (от 1 до 10 нм [198]), и, как следствие, к сильному уширению спектров ФЛ. Авторы многих работ [199-203] отмечают, что содержание элементраного кремния в исходной пленке SiO_x во многом определеят скорость зарождения и роста *nc*-Si. К тому же, в некоторых работах [155] сообщается, что процесс роста нанокристаллов Si имеет перкаляционный характер с пороговым значением объемной доли нанокластеров a-Si около 16%. В случае, когда объемная доля нанокластеров кремния в исходной пленке SiO_x составляет менее 16% при отжиге формируются массивы изолированных *nc*-Si, а при содержании *ncl*-Si более 16% происходит процесс их коалесценции в более крупные наночастицы.

Поэтому для формирования массивов *nc*-Si малых размеров (<5 нм) в пленках SiO_x с высоким исходным содержанием Si применяются различные виды кратковременных отжигов: импульсный фотонный отжиг (ИФО) [199,200,203-206], импульсный лазерный отжиг (в том числе очень короткими фемтосекундными импульсами) [142,201,202,207,208], электронно-пучковая кристаллизация [209-211], отжиг термоплазменной струей [212], отжиг мощным пучком синхротронного излучения в видимом диапазоне [213] и т.д..

Успешное применение такого способа кратковременнного отжига продемонстрированно в работе [214], где с помощью ИФО пленок SiO_x с содержанием нанокластеров Si около 50 % удалось сформировать массивы *nc*-Si с размерами около 1 нм.

Однако, даже при таком кратковременном способе отжига согласно работам [215-217] фазовое расслоение субоксида кремния на элементарный кремний и тетраэдры SiO_ySi_{4-y} происходит быстрее чем окисление, что приводит практически к мгновенному изменению размера нанокластеров Si. Поэтому, с учетом того, что для кристаллизации наноразмерных аморфных кластеров требуется более высокая температура чем для объемного *a*-Si [218,219], а высокое содержание кислорода в пленке замедляет процесс кристаллизации *ncl*-Si [220], необходимо использовать фотонный импульс с достаточно высокой энергией. При этом, в результате использования достаточно больших плотностей энергии излучения ~10 Дж/см² температура в пленке достигает ~900-1000 °C и процесс разделения фаз завершается за 1 с [199,200]. Также имеются и другие данные [201,202], согласно которым данный процесс происходит гораздо быстрее и завершается уже после ~25-30 нс воздействия на пленку SiO_x лазерного пучка даже с меньшей плотностью энергии излучения ~100-500 мДж/см², однако ввиду локальности данного

варианта отжига температура в области лазерного пятна остается неизвестной. С учетом такой высокой скорости выделения элементарного Si требуется хорошо отработанная технология отжига, чтобы обеспечить контроль размера формирующихся nc-Si в пленках SiO_x с высоким исходным содержанием кремния. При этом с технологической точки зрения необходимо чтобы распределение размеров nc-Si по площади образца было однородным, что проще достигается широкополосным ИФО чем сканирующим лазерным пучком.

Однако, несмотря на успешный опыт применения ИФО, в литературе имеется мало данных о процессах кристаллизации нанокластеров кремния и технологических возможностях данного метода при отжиге пленок SiO_x с высоким содержанием нанокластеров *a*-Si.

Поэтому настоящей работы В рамках с целью формирования нанокристаллов кремния (*nc*-Si) малых размеров в пленках SiO_x с различным содержанием нанокластеров кремния (от 15 до 53 % ncl-Si) предлагается кратковременный импульсный фотонный отжиг (ИФО), провести И исследовать изменения оптических свойств и фазового состава пленок *a*-SiO_x после кристаллизации нанокластеров кремния, с использованием методов ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС), а также спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), позволяющих устанавливать наличие и соотношение аморфных и нанокристаллических фаз кремния и субоксидов кремния.

Таким образом, из обзора литературных данных видно, что в системе Si-О в зависимости от атомного состава, а также технологии получения и постобработки образца одновременно присутствует множество фаз *x*<2), нестехиометрических оксидов SiO_x (где нанокристаллов ИЛИ нанокластеров кремния, всевозможных цепочек элементарного кремния и областей стехиометрического диоксида SiO₂. При этом размер, химическое состояние, а также соотношение этих структурных элементов определяется атомным составом системы Si-O и технологией получения (постобработки)

образца, которые выбираются с учетом требуемых функциональных характеристик, например, электрофизических или оптических, таких структур. Однако высокое содержание в таких системах аморфных фаз *a*-Si и *a*-SiOx с различной степенью окисления, нанокристаллов кремния с размером \leq 5 нм, большого числа оборванных связей значительно сужает круг информативных методов диагностики структуры и фазового состава. Это приводит к противоречиям в литературных данных о влиянии атомного состава и условий получения пленок SiO_x на их фазовый состав и функциональные свойства.

Исходя играет ИЗ того. ЧТО кислород определяющую роль В формировании пленок SiO_x, то в рамках данной работы будут рассмотрены два типа пленок SiO_x: *первый тип* представляет собой пленки SiO_x с низким содержанием кислорода (<10 ат.%), так называемые пленки SIPOS (Semi-Polycrystalline Oxygen-doped Silicon), полученные Insulating методом химического осаждения из газовой фазы и применяемые в высоковольтных ИС; второй тип пленок SiO_x, полученных плазмохимическим осаждением, характеризуется высоким содержанием кислорода (~50 ат.%) и наличием нанокластеров кремния, обладающих фотолюминесценцией.

В случае *первого типа* пленок имеющаяся в литературе неоднозначность данных о фазовом составе и электрофизических свойствах пленок SIPOS и отсутствие надежных методов диагностики параметров получаемых слоев затрудняют получение образцов с заданными свойствами и использование данного материала в полупроводниковой промышленности, несмотря на его привлекательные свойства.

Отсюда формулируется одна из целей данной работы является проведение исследования фазового состава слоев SIPOS с различным содержанием кислорода с помощью уникальной методики ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС), позволяющей контролировать как аморфные, так и кристаллические фазы кремния, с одновременным измерением электрофизических характеристик тех же образцов SIPOS, что позволит установить закономерности изменений фазового состава и электрических свойств пленок SIPOS от технологических параметров.

Кроме того, целью данной работы является исследование образцов SIPOS получаемых на предприятии АО «ВЗПП-Микрон» и разработка методики контроля пригодной для использования в условиях реального производства.

В случае *второго типа* объектов в рамках настоящей работы целью является поиск способа трансформации люминесцентных свойств пленок SiO_x с нанокластерами кремния, путем кристаллизации нанокластеров Si в нанокристаллы с помощью кратковременного импульсного фотонного отжига.

Поэтому основной целью данного раздела является исследование изменения оптических свойств и фазового состава пленок a-SiO_x после кристаллизации нанокластеров кремния, а также изменения химического состояния диэлектрической матрицы с использованием методов ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС), а также спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), позволяющих устанавливать наличие и соотношение аморфных и нанокристаллических фаз кремния и субоксидов кремния. Несмотря на успешный опыт применения ИФО, в литературе имеется мало данных о процессах кристаллизации нанокластеров кремния и технологических возможностях данного метода при отжиге пленок SiO_x с *ncl*-Si, особенно в случае высокого содержания нанокластеров a-Si.

Глава 2. Методика эксперимента

2.1 Методы получения исследуемых пленок SiO_x

2.1.1 Методика и технологические условия получения пленок SIPOS

Образцы пленок SIPOS были получены на предприятии АО ВЗПП «Микрон». Исследуемые субмикронные пленки SIPOS наносили на монокристаллические кремниевые подложки Si(100), С ориентацией предварительно покрытые слоем термического оксида кремния SiO₂ толщиной 100 нм, методом химического осаждения из газовой фазы (Low Pressures Chemical Vapor Deposition, LP CVD) моносилана SiH₄ с добавлением закиси азота N₂O. Соотношение объемного потока закиси азота к потоку моносилана $\gamma = N_2 O/SiH_4$ варьировалось от 0 до 0,15. Расход моносилана составлял 8 л/ч. Использовались моносилан и закись азота электронного класса чистоты. Данный процесс осуществлялся в проточном реакторе горизонтального типа с горячими стенками «Изотрон 4-150» при пониженном давлении (P=0,15 мм.рт.ст.) и температуре 620 °C. Схематическое изображение данного реактора приведено на рисунке 29.



Рисунок 29 – Схематическое изображение горизонтального реактора с горячими стенками; 1 – высокочастотный индуктор, 2 – кремниевые подложки, 3 – подложкодержатель.

Сформированные пленки полуизолирующего кремния типа SIPOS являются сплошными и обладают однородной морфологией поверхности, что хорошо видно из микрофотографий (Рисунок 30-а), полученных с помощью

растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6380LV. Толщина пленок SIPOS, сформированных методом химического осаждения из газовой фазы, определялась по сколу образца с помощью того же электронного микроскопа и составляла ~300 нм. Микрофотография скола пленки SIPOS, полученной при значении технологического параметра γ =0,1, представлена на рисунке 30-b.



Рисунок 30 - Микрофотографии РЭМ поверхности (а) и скола (b) пленки SIPOS, сформированной при значении технологического параметра γ =0,1 на окисленной (dsiO₂=100 нм) подложке кремния КДБ-12.

В Таблице 2 для каждого образца приведены технологические условия получения, толщина осажденного слоя SIPOS и содержание кислорода в нем.

Таблица 2 – Технологические условия получения и характеристики образцов

Номер образца SIPOS/ SiO ₂ /Si	Соотношение N ₂ O/SiH ₄	Расход SiH ₄ , л/ч	Расход N ₂ O, л/ч	Фактическая толщина d, нм по данным РЭМ
№ 1-2	0	8	0	310
<u>№</u> 3-2	0,05		0,4	270
<u>№</u> 5-2	0,10		0,8	300
<u>№</u> 7-2	0,15		1,2	290

Для измерения электрических характеристик на поверхность пленок SIPOS были нанесены магнетронным методом алюминиевые контактные площадки, с толщиной алюминиевого слоя ~1.3 мкм. Контактные площадки расположены группами по всей площади платины (рисунок 31-а). Каждая контактная площадка состоит из нескольких контактов различной площади

(рисунок 31-b), геометрические параметры которых приведены в Таблице 3.



Рисунок 31 – Изображение пластины, на которую нанесена пленка SIPOS и алюминиевые контактные площадки (а), содержащая контакты различной площади (b); буквами A, B, C, D, E, F, G обозначены алюминиевые контакты различной площади, находящиеся в пределах одной контактной площадки

Наименование	$\Pi_{\Pi O \Pi Q \Pi I I I I I I I I I I I I I I I I I$	Расстояние между центрами		
контакта	площадь контакта, см	соседних контактов, см		
А	0,03000	0,30		
В	0,02000	0,25		
С	0,01000	0,15		
D	0,00500	0,10		
E	0,00200	0,08		
F	0,00050	0,04		
G	0,00008	0,03		

Таблица 3 – Геометрические параметры всех алюминиевых контактов

Слой диоксида кремния SiO₂ между пленкой SIPOS и кремниевой подложкой необходим для того, чтобы исключить возможность шунтирования пленки подложкой при измерении вольт-амперных характеристик (BAX) пленок SIPOS. Схематическое изображение поперечного сечения образца для измерения BAX приведено на рисунке 32.



Рисунок 32 – Схематическое изображение поперечного сечения образца SIPOS для измерения вольт-амперных характеристик

2.1.2 Получение пленок *a*-SiO_x:Н с нанокластерами кремния

Пленки аморфного нестехиометрического оксида кремния *a*-SiO_x:H с нанокластерами кремния (ncl-Si) были получены в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе методом химического осаждения из газовой фазы стимулированного плазмой (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition, PECVD). Процесс осаждения пленок проводился из газовой смеси Ar + SiH₄ + О2, при малом содержании кислорода ~15 мол.%, с использованием плазмы на постоянном токе (DC-плазма). Концентрация нанокластеров кремния в пленках a-SiOx:Н изменялась в процессе формирования пленок путем в многократного (180 раз) кратковременного (несколько секунд) включения на время ton и выключения на время toff магнита DC-магнетрона [141]. Согласно [141], концентрация и размер нанокластеров кремния в пленках SiOx:H образом определяется соотношением t_{off}/t_{on} . главным что наглядно представлено на рисунке 33-а. В рамках такой технологии можно формировать пленки *a*-SiOx, содержащие различное количество нанокластеров кремния и варьировать размер этих нанокластеров, тем самым изменяя ИХ фотолюминесцентные свойства (рисунок 33-b).



Рисунок 33 – (а) Зависимость концентрации частиц кремния от времени выключения разряда для разных t_{on} (газ – SiH₄, $\sum t_{on}$ =100 мс). Заштрихованная область рисунка соответствует немодифицированной плазме с t_{on} =0.1 с [141]. (b) Спектры ФЛ пленок *a*-SiO_x:H с нанокластерами кремния, полученных при различных соотношениях t_{off}/t_{on} : 1 – t_{off}/t_{on} =5/5; 2 – t_{off}/t_{on} =5/10; 3 – t_{off}/t_{on} =5/15; 4 — t_{off}/t_{on} = 10/5, 5 — t_{off}/t_{on} = 10/10, 6 — t_{off}/t_{on} = 10/15, 7 — t_{off}/t_{on} = 15/5, 8 t_{off}/t_{on} = 15/10, 9 — t_{off}/t_{on} = 15/15 [141].

В результате такого технологического подходы были получены пленки а-SiOx:Н толщиной 400 нм различных составов [144], из которых для настоящей работы было выбрано три с содержанием нанокластеров кремния (*ncl*-Si) около 15 %, 50 % и 53 %. Пленки *a*-SiO_x:Н были получены на подложках Si (100), которые в процессе напыления подогревались (T_s = 265°C).

Затем образцы были отожжены в вакууме (10^{-5} Torr) с помощью импульсного фотонного отжига (ИФО) [221]. Отжиг пластин проводился на установке УОЛП-1М, оснащенной тремя ксеноновыми лампами (INP 16/250, λ =0.2–1.2 µm), работающими в импульсном режиме (10^{-2} с). ИФО проводился в течении 1 с в два этапа с дозами плотности энергии: 140 Дж/см² + 180 Дж/см². Отжиг пластин проводился со стороны подложки, т.к. оптическое излучение ксеноновой лампы проходит слой SiO_x почти без поглощения, и вся энергия поглощается в кремниевой подложке, что может привести к «отщёлкиванию» пленки SiO_x в результате возникающих больших напряжений на границе пленка SiO_x – подложка *c*-Si.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Рентгеновская дифракция для анализа кристаллических фаз кремния в пленках SiO_x

Упрощенно рентгеновскую дифракцию можно представить как отражение рентгеновских лучей от кристаллографических плоскостей твердого тела с последующей интерференцией вторичного излучения, испускаемого колеблющимися электронами под действием первичного рентгеновского пучка (рисунок 34)



Рисунок 34 – Представление дифракции когерентно рассеянных рентгеновских лучей как отражение от параллельных кристаллографических плоскостей.

На рисунке 34 отрезки МО и М'О'- падающие рентгеновские лучи; отрезки ОN и O'N' – отраженные лучи; d_{hkl} – межплоскостное расстояние; θ – угол между лучом и кристаллографической плоскостью; 2θ-угол между падающим и отраженным лучами [222-224].

Из рисунка 34 видно, что разность хода лучей равна сумме отрезков ВО'+O'C, где ВО'= O'C = d_{hkl} sin θ . Условие максимума интерференции в этом случае выражается формулой Вульфа-Брэгга [222-224]:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$
, (12)

где λ – длина волны падающего излучения; n – порядок отражения; d – межплоскостное расстояние; θ – угол между рентгеновским пучком и отражающей плоскостью.

При съемке дифрактограмм регистрируют интенсивность, отраженного от кристаллографических плоскостей, рентгеновского излучения, изменяя угол θ . Полученная таким образом дифрактограмма содержит набор резких узких максимумов, при значениях углов, где происходит отражение рентгеновских лучей (рисунок 35). Зная угол θ и длину волны характеристического излучения λ, по формуле Вульфа-Брэгга определяется межплоскостное расстояние d, индивидуальное для каждого вещества. Идентификация исследуемого объекта производится с помощью рентгенодифрактометрических баз данных на основе значений d И относительного соотношения интенсивности рефлексов отражения. В данной работе использовалась база данных «International Centre for Diffraction Data, ICDD-PDF-2».

На дифракционных картинах от поликристаллических образцов относительные соотношения рефлексов нарушаются, а также наблюдается заметное расширение линий (рисунок 35) из-за малого размера кристаллитов (особенно при размерах менее 50 нм), наличия микронапряжений и условий съемки (инструментальное уширение линий).



Рисунок 35 – Дифрактограмма металлического хрома (тонкая линия); уширенная полоса хрома, полученного электролитическим осаждением (жирная линия).

Инструментальное уширение учитывают путем сравнения с эталоном, для которого уширение линии обусловлено только условиями съемки. Эталон не должен содержать микронапряжений, а значения его межплоскостного расстояния и коэффициента поглощения рентгеновских лучей должны быть близкими к соответствующим значениям исследуемого образца. В нашем случае в качестве эталона использовался порошковый поликристаллического кремния, со средним размером кристаллитов ~1 мкм, полученный растиранием монокристаллической кремниевой пластины в агатовой ступке.

Для оценки уширения, дифракционную линию с помощью аппроксимируют функциями Гаусса или Лоренца. Затем с помощью формулы Дебая-Шеррера рассчитывается размер кристаллических зерен в образце:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (13)$$

, где $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$; В-полуширина линии kal исследуемого образца; bполуширина линии $K_{\alpha l}$ эталонного образца, λ - длина волны $K_{\alpha l}$; θ - угол дифракции отражения [222].

В настоящей работе в качестве измерительного прибора использовался дифрактометр PANalytical Empyrean B.V. (рисунок 36) с монохроматизированным медным излучением Cukα₁= 1,5406 Å.



Рисунок 36 – Дифрактометр PANalytical Empyrean B.V.

2.2.2 Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (УМРЭС)

Метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (YMP₃C) регистрации рентгеновских основан на квантов характеристического спектра, образующихся при заполнении вакансий на внутренних оболочках электронами, находящимися в состояниях с большей энергией. В случае заполнения валентными электронами вакансии, образованной на остовном уровне, данный метод позволяет получать информацию о плотности электронных состояний в валентной зоне (далее ВЗ). 37 Ha рисунке схематически показано образование рентгеновской эмиссионной полосы, при заполнении валентными электронами вакансии, образованной на остовном L_{2.3} уровне кремния.



Рисунок 37 – Схематическое изображение образования Si $L_{2,3}$ рентгеновской эмиссионной полосы. Ес – дно зоны проводимости; Ev – потолок валентной зоны; e^{-} – падающий электрон; $hv=E-E_{L2,3}$ – рентгеновский квант, выделяющийся в качестве избытка энергии при заполнении валентными электронами вакансии на $L_{2,3}$ уровне.

Интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы в одноэлектронном приближении пропорциональна плотности занятых электронных состояний в ВЗ и вероятности перехода [225-228]:

$$I(E) \sim \sum_{f} \delta(E - E_{f}) \left| M_{if} \right|^{2}$$
(14)

, где I(E) – интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы; $\delta(E-E_f)$ – дельта функция; M_{if} – матричный элемент вероятности перехода.

$$M_{if} = \int \psi_i^* H' \psi_f dr \qquad (15)$$

, где ψ_f - волновая функция электрона в ВЗ; ψ_i – волновая функция электрона на остовном уровне, H' – оператор возмущения.

Плотность электронных состояний в ВЗ можно записать в следующем виде [225-228]: $g(E) = \frac{1}{\Omega} \sum_{f} \delta(E - E_{f})$ (16)

В матричном элементе M_{if} , волновая функция ψ_i сильно локализована вблизи ядра и весь интеграл не равен нулю, только когда $\psi_i \neq 0$, поэтому длину волны излучения нужно сопоставлять с размерами области, где интеграл $\neq 0$. В силу локализации остовной волновой функции для матричного элемента будет важно пространственное поведение волновой функции валентного электрона ψ_f . Учитывая малый размер области ψ_i по сравнению с длиной волны испускаемого излучения, квантовые переходы можно рассматривать в длинноволновом приближении, которые происходят в соответствии с правилами отбора $|\Delta l| = 1$, $|\Delta m| = 0,1$.

Таким образом, влияние вероятности перехода и плотности электронных состояний в ВЗ на интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы сводится к:

$$I(E) \sim \left[P_{l,l-1}(E)g_{l-1}(E) + P_{l,l+1}(E)g_{l+1}(E) \right] \quad (17) \ [225-228].$$

В данной работе ультрамягкие рентгеновские спектры получались на рентгеновском спектрометре монохроматоре РСМ-500 (Рисунок 38-а). Рентгеновское излучение ультрамягкого диапазона (5-500 Å) сильно

поглощается атомами атмосферы, поэтому для регистрации спектров необходим высокий вакуум (~10⁻⁶ мм.рт.ст.). В спектрометре РСМ-500 вакуум создается системой из трёх насосов: форвакуумного, турбомолекулярного (NEXT-400, фирмa Edwards) и магниторазрядного (НОРД-250).



Рисунок 38 – Рентгеновский спектрометр монохроматор РСМ-500 (а) и рентгеновская трубка в процессе съемки (b). Цифрами обозначены: 1- катод РТ, на котором формируется электронный пучок; 2- медный анод РТ; 3- образец, закрепленный на аноде.

Возбуждение спектра осуществляется пучком электронов, которые образуются на катоде рентгеновской трубке в результате термоэмиссии. Исследуемые образцы устанавливаются на медный анод разборной рентгеновской трубки (РТ), закрепляются винтами к поверхности анода (рисунок 38-b,c). Между катодом и анодом прикладывается напряжение, ускоряющее электроны, значение которого влияет на длину свободного пробега электрона в образце, что позволяет регулировать глубину анализа

(таблица 4, рисунок 39-а) [228-235]. Кроме того, эмпирически установлено, что первичные электроны рассеиваются не по всей толще образца, а довольно компактно тормозятся в достаточно узком слое Δx (рисунок 39-b) [225-235]. А это означает, что в первом приближении нет необходимости учитывать вклад в характеристический спектр от вышележащих слоев исследуемого образца, что существенно упрощает обработку экспериментальных данных.

Таблица 4 – Глубина анализируемых слоев при различных ускоряющих напряжениях на рентгеновской трубке PCM-500.

Ускоряющее напряжение, кВ	Глубина анализа, нм	
1	10	
2	35	
3	60	
6	120	



Рисунок 39 – График зависимости глубины анализа в соединениях на основе кремния от напряжения на аноде рентгеновской трубки (а) и схема областей генерации ультрамягкого РИ при различных ускоряющих напряжениях (b).

Разложение в спектр ультрамягкого рентгеновского эмиссионного излучения (5-500 Å), сгенерированного исследуемым образцом, наиболее

эффективно происходит на дифракционных решетках типа «эшелетт». В данном спектрометре установлена вогнутая сферическая дифракционная решетка с радиусом кривизны 1995 мм, имеющая 600 штрихов на миллиметр и покрытая пленкой золота (толщиной 30 нм), для повышения коэффициента отражения. Расположение дифракционной решетки и других элементов спектрометра можно увидеть на принципиальной оптической схеме спектрометра РСМ-500 (рисунок 40).



Рисунок 40 – Принципиальная оптическая схема рентгеновского спектрометра монохроматора РСМ-500 (Схема Водара-Роуланда). Здесь А – анод с установленным образцом; В –фокусирующее зеркало; С – входная щель; D и D' – дифракционная решетка в разных положениях; Е и Е' – выходная щель в разных положениях; Q – скользящий угол падения рентгеновского луча на зеркало В; φ – скользящий угол падения на дифракционную решетку; ψ – угол дифракции [236].

Фокусирующее зеркало В повышает светосилу и подавляет коротковолновое излучение, которое может накладываться в высших порядках отражения. Для длин волн $\lambda > \lambda$ гр рентгеновское излучение будет отражаться и фокусироваться, а для $\lambda < \lambda$ гр поглощаться. Варьируя угол
скольжения, можно изменять величину λгр. Входная С и выходная Е щели будут определять аппаратурное уширение. Его можно посчитать по формуле Фишера [228,240]:

$$M = \frac{1}{nsR} \left(S_1 + \frac{S_2}{5} \right) \qquad (18)$$

, где М – волновое уширение; п – порядок отражения; s=600 штр./мм; R – радиус кривизны дифракционной решетки; S1, S2 – ширина входной и выходной щели соответственно. При ширине щелей S1=S2=40 мкм интенсивность рентгеновской эмиссионной Si $L_{2.3}$ -полосы будет достаточно высокой, а аппаратурное уширение М (в энергетической шкале) будет составлять 0,32 эВ. Детектирование ультрамягкого рентгеновского излучения осуществляется с помощью фотокатода из иодида цезия, у которого эффективность квантового выхода рентгеновского фотоэффекта максимальна при энергиях рентгеновских квантов 70-120 эВ. Повышение эффективности регистрируемого сигнала происходит за счет увеличения количества вылетевших из фотокатода электронов с помощью вторичного электронного умножителя ВЭУ-6. Визуализация регистрируемого спектра осуществляется в режиме реального времени на экране монитора в программной среде Foton.

Учитывая выражения (14,15 и 17), из-за сильной локализации остовной функции рентгеновские волновой Ψ_i , эмиссионные спектры очень чувствительны к локальному окружению атомов, длинам и углам химической связи. Рентгеновская эмиссионная Si L_{2,3} полоса кристаллического кремния с-Si (верхняя кривая на рисунок 29) имеет два характерных максимума при энергиях 89.5 и 92.0 эВ, соответствующих распределению плотности состояний в двух низкоэнергетических валентных подзонах кремния: sсимметрии (первая) И *s*,*p*-(вторая). Остальная менее интенсивная высокоэнергетическая часть полосы отражает вклад s-состояний в две верхние валентные *р*-подзоны (третья и четвертая) кристаллического кремния.

При образовании аморфного кремния наблюдаются большие изменения в Si *L*_{2,3}-спектре, возникающие в результате беспорядка в длинах и углах связи,

нарушениях координационного числа, и проявляющиеся в размытии плотности состояний в валентной зоне и сглаживании всех особенностей тонкой структуры в сравнении со спектром кристаллического кремния (рисунок 41) [237].

Кроме того, авторами работы [237] показано, что при имплантации монокристаллической кремниевой пластины большой дозой ионов аргона, когда в аморфной матрице остается незначительное количество упорядоченного кремния «кремний на пороге аморфизации», в этом случае рентгеновский эмиссионный Si L2.3 спектр имеет главный максимум при 92 эВ и очень размытый максимум при 89 эВ (Si(Ar) на рисунке 41).

Образование химических связей кремния с кислородом, в результате перераспределения валентных электронов с атома кремния на кислород приводит к постепенному перемещению главного максимума плотности состояний от полосы при 92 эВ (у кристаллического *c*-Si) к полосе при 94.5 эВ у диоксида кремния SiO₂, расположенной в области энергий связующей О *2p*-орбитали кислорода [238,239]. При этом часть плотности *s*-состояний кремния оказывается в энергетической области О *2s*-орбитали кислорода и проявляется в виде длинноволнового сателлита при 76-77 эВ.

Если связей кремний-кислород мало, как в субоксиде SiO_{0.47}, то как видно из рисунка 41, интенсивность максимума при 94,5 эВ будет также мала из-за уменьшения вклада связей Si-O в Si $L_{2.3}$ -спектр. Следовательно, уменьшение стехиометрии «х» в SiO_x согласно рисунку 41 приводит к уменьшению вклада максимума при 94,5 эВ в Si $L_{2.3}$ -спектр. Отсюда следует, что математически синтезируя из эталонных спектров SiO_x модельный спектр, по совпадению которого с экспериментальным можно определить состав пленки. Таким образом, для более точного определения фазового состава исследуемого образца проводится компьютерное моделирование экспериментальных спектров на основе спектров эталонных соединений (рисунок 41) по методике, разработанной авторами работы [240]. Таким образом, высокая чувствительность метода УМРЭС к сорту окружающих атомов, а также к беспорядку в расположении атомов являются очень важным инструментом для анализа пленок, содержащих в своем составе фазы кристаллического и аморфного кремния, а также субоксидов кремния различной стехиометрии.



Рисунок 41 — Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ спектры эталонных соединений: c-Si — кристаллический кремний, Si(Ar) — "кремний на пороге аморфизации" [237], a-Si — аморфный кремний, SiO_{0.47} и SiO_{1.3} — субоксиды кремния [238], SiO₂ — диоксид кремния.

2.2.3 Методика рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия-это современный метод исследования химического состояния поверхности и электронного строения твердых тел. В основе метода РФЭС лежит явление фотоэффекта: под действием квантов РИ из вещества выбиваются фотоэлектроны, которые затем попадают в анализатор и регистрируются детектором (рисунок 42). При этом энергия рентгеновских квантов в соответствии с законом сохранения энергии тратится на удаление электрона из атома и на сообщение этому электрону кинетической энергии [241-244], в соответствии с соотношением:

$$hv = \mathcal{E}_{\rm CB} + \mathcal{E}_{\rm KHH} + \phi \qquad (19)$$

, где hv – энергия рентгеновского кванта, Есв – энергия связи электронного уровня, Екин – кинетическая энергия фотоэлектрона, φ – работа выхода спектрометра.

Таким образом в методике РФЭС измеряемой величиной является кинетическая энергия фотоэлектрона, и с помощью выражения (19) определяется энергия связи электронного уровня относительно уровня Ферми анализатора.



Рисунок 42 – Принципиальная схема методики РФЭС (а) и схема образования фотоэлектрона под действием рентгеновского кванта в атоме кислорода (b).

Как правило в качестве анализатора в РФЭС спектрометрах используется анализатор типа полусферическое зеркало (рисунок 43), который состоит двух полусфер, радиусами R1 и R2, между которыми прикладывается разность потенциалов V_{12} . Регистрация спектра осуществляется путем подбора величины V12 таким образом, чтобы в детектор (ВЭУ) попадали только электроны, обладающие определенной энергий, в соответствии с условием:

$$eV_{12} = E_{kin} \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right)$$
 (20)

, где V₁₂ – разность потенциалов между полусферическими обкладками анализатора, R1 и R2 радиусы обкладок, E_{кин} – кинетическая энергия электрона, *е* – элементарный заряд.



Рисунок 43 — Полусферический анализатор кинетических энергий электронов; 1-3 — электростатические линзы, позволяющие изменять площадь сбора электронов; 4-5 — электростатические линзы, корректирующие энергетическое разрешение.

В процессе съемки РФЭС спектров полупроводниковых и особенно диэлектрических структур, образец может положительно заряжаться в связи с постоянной эмиссией электронов, что приводит к заметному сдвигу (до нескольких электронвольт) спектра в сторону более низких кинетических энергий. Наиболее простым способом учета эффекта зарядки является калибровка спектра исследуемого образца по C1s линии (E_{cB}= 285 эB) от естественных поверхностных углеводородных загрязнений, которая как правило всегда присутствует на поверхности исследуемого образца. Поэтому при анализе РФЭС спектров необходимо обязательно учитывать возможность сдвига спектра вследствие зарядки образца, и в случае необходимости вводить поправку с помощью измерения C1s линии.

Рассматривая вопрос о глубине анализа методом РФЭС необходимо отметить, что фотоэлектроны сильно рассеиваются в твердом теле, и толщина анализируемого слоя в РФЭС определяется длиной свободного пробега электронов в веществе, т.к. вклад в сигнал дают только электроны вышедшие из твердого тела без неупругих потерь [241-245]. Из рисунка 44 видно, что для кремния длина свободного пробега электронов с кинетической энергией ~1000 эВ составляет ~4 нм, что соответствует 12 нм глубины анализа [245]. Таким образом, метод РФЭС дает информацию об элементном составе и электронном строении поверхности вещества.



Рисунок 44 – Зависимость длины свободного пробега фотоэлектронов в кремнии от их кинетической энергии: при не упругом рассеянии λ_i (сплошная линия), при упругом рассеянии λ_e (точки), при измерении проводимости λ_{tr} (пунктирная линия) [245].

Несомненным преимуществом метода РФЭС является крайне высокая чувствительность, что позволяет исследовать все элементы, кроме водорода, при содержании 10^{-5} г в образце, а для обнаружения элемента достаточно 10^{-7} и даже 10^{-9} г [241]. Для количественного анализа по РФЭС спектрам поводится оценка интенсивности линий соответствующих элементов. Поскольку РФЭС линии обычно различаются по ширине и форме, то интенсивность принято определять, как площадь линии. Однако, для того чтобы повысить точность определения площади линии необходимо вычесть фон, образованный неупруго рассеянными электронами. Обычно в РФЭС спектрах вычитают фон методом Ширли, как это показано на рисунке 45 на примере РФЭС Au 4f спектра [246].



Рисунок 45 – РФЭС Au 4f спектр чистого золота с тремя вариантами вычитания фона: методом Ширли (штриховая линия), линейно (серая линия), методом Тоугарда (черная линия) [246].

По РФЭС спектрам легко определяется зарядовое состояние элемента в различных химических соединениях. Такая возможность продемонстрирована в одной из первых и надежных работ [247], где показана связь положения C1s линии с окружением атома углерода в этилтрифторацетате (рисунок 46).



Рисунок 46 – Рентгеновский фотоэлектронный C1s спектр этилтрифторацетата, полученный при использовании Al *Ка*-излучения [247].

При исследовании методом РФЭС структур на основе кремния чаще всего производят съемку Si2p- спектров. По этим спектрам легко определяется степень окисления кремния в кремний кислородных тетраэдрах. Достаточно надежные значения энергии связи Si2p-уровня в различных вариантах зарядового состояния Siⁿ⁺ приведены в работе [19], где исследовались промежуточные состояния оксида кремния на границе раздела SiO₂/Si (рисунок 47-а). Согласно данной работе для кремния Si⁰ в Si-Si₄ тетраэдре энергия связи Si2p_{3/2} уровня составляет -99,4 эВ, для Si¹⁺ в Si- Si₃O тетраэдре – 100.43 эВ, для Si²⁺ в тетраэдре Si- Si₂O₂ – 101.23 эВ, для Si³⁺ в тетраэдре Si-Si O₃ – 101.96 эВ, для Si⁴⁺ в SiO₂ или Si-O₄ тетраэдре – 103.38 эВ. Похожие значения энергий связи Si2p уровня были получены авторами работы [27] при исследовании пленок SiO_x с различной степенью окисления, полученных термическим распылением порошка SiO (рисунок 47-b).

Таким образом метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии является крайне информативным при исследовании влияния кислорода на формирование субоксидных фаз в пленках SIPOS.



Рисунок 47 — Рентгеновские фотоэлектронные Si 2p спектры промежуточных окислительных состояний кремния на границе раздела SiO₂/Si [19] (а) и пленок SiOx с различной степенью окисления [27].

В настоящей работе РФЭС спектры были получены в Удмуртском федеральном исследовательском центре УрО РАН (г. Ижевск) Чукавиным Андреем Игоревичем на спектрометре SPECS (рисунок 48) с использованием высокоэффективного источника XR-50 рентгеновского излучения Mg Ka (1253.64 eV). Данный спектрометр оснащен полусферическим энергоанализатором (r=150 мм) PHOIBOS-150 с электронной оптикой и многоканальным детектором электронов MKD-9 со скоростью счета 10^6 имп/с. Достигаемый рабочий вакуум 5·10⁻¹⁰ Па. Все это позволяет достичь полуширины РФЭС-пика Ag3d5/2 до 0.82 эВ. Локальность РФЭС анализа по поверхности от 5 мм до 100 мкм.

Травление образца производится сканирующим ионным источником IQE 12/38 ионов аргона, при этом диаметр ионного пучка можно варьировать от

125 мкм до 1 мм, а область сканирования ионным пучком может достигать размеров 10 мм × 10 мм. Также данная ионная пушка позволяет изменять энергию ионов в диапазоне 0,2–5 кэВ. В нашем случае травление проводилось при энергии ионов 3 кэВ в течении 5 минут, что соответствует толщине стравленного слоя ~10 нм.



Рисунок 48 – Внешний вид рентгеновского фотоэлектронного спектрометра SPECS (УдмФИЦ Уро РАН).

2.2.4 Методика измерения электрических характеристик пленок SIPOS

Сопротивление пленок SIPOS, а затем удельное сопротивление рассчитывалось по вольт-амперным характеристикам. Измерения ВАХ проводились в планарной геометрии образца с помощью специальной измерительной установки, в соответствии со схемой, приведенной на рисунке 49.



Рисунок 49 – Принципиальная схема установки для измерения электрических характеристик пленок SIPOS.

Образец устанавливался в экранированный бокс на стеклянный столик (рисунок 50). На два алюминиевых контакта, с помощью вольфрамовых зондов, подавалось напряжение в диапазоне 0 - 5 В от стабилизированного источника Б5-45А. Из-за высокого сопротивления исследуемых пленок, сопротивление внешней нагрузки намного выше внутреннего сопротивления источника Б5-45А, на схеме рисунке 49, что заставляет источник питания работать в режиме генератора напряжения. Величина выходного напряжения контролировалась вольтметром Щ1516 (V₁ на рисунке 49). Величина тока в цепи источника и пленки измерялись пикоамперметром с использованием усилителя тока «KEITLEY-427» и вольтметра V₂ – B7-27 подключенного к выходу (Output) уселителя. Особенностью используемой схемы измерения является возможность регистрировать малые токи в диапазоне 10^{-9} - 10^{-11} А.

По зарегистрированным данным строиться вольт-амперная характеристика, по линейному участку которой (где выполняется закон Ома) рассчитывается сопротивление исследуемого образца [248-250].



Рисунок 50 – Экранированный бокс с зондовой головкой и установленным образцом.

Температурную зависимость электрической проводимости используют для исследования механизма переноса электрического заряда в полупроводниках, что позволяет определить энергию активации проводимости (E_a) [248-250].

На практике для определения энергии активации проводимости (E_a) используют график зависимости $ln\sigma(1/T)$, причем по оси температур для удобства используют масштаб 10^3 /T. Возможный график $ln\sigma(1/T)$ некристаллического полупроводника представлен на рисунке 51.



Рисунок 51 – Температурная зависимость электрической проводимости некристаллического полупроводника [250].

Проводимость полупроводника возрастает экспоненциально с ростом температуры [250]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\frac{E_a}{2kT}) \tag{21}$$

, где σ – проводимость, σ₀ – предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры, E_a – энергия активации проводимости, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

В логарифмическом масштабе выражение (21) примет вид:

$$ln\sigma = ln\sigma - (\frac{E_a}{2kT})$$
(22)

Рассматривая две температурные точки на линейном участке зависимости $ln\sigma(1/T)$, можно выразить энергию активации следующим образом:

$$E_a = 2k \frac{ln\sigma_2 - ln\sigma_1}{(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})}$$
(23)

С другой стороны, исходя из масштаба графика зависимости $ln\sigma(1/T)$, энергию активации проводимости можно представить следующим образом:

$$E_a = 2kTtg\alpha \qquad (24)$$

, где α – угол наклона линейного участка зависимости $ln\sigma(1/T)$.

На практике, для определения энергии активации проводимости наиболее часто пользуются выражением (24).

Температурная зависимость проводимости аморфных полупроводников имеет несколько линейных участков, которые обусловлены различными механизмами проводимости и на рисунке 51 они представлены цифрами: *1* – проводимость по нелокализованным состояниям; *2* – прыжковая проводимость по хвостам зон; *3* – прыжковая проводимость по состояниям вблизи уровня Ферми; *4* – прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка.

Перечисленные механизмы переноса носителей заряда, а также вклад каждого из них, в некристаллических полупроводниках зависят от множества факторов, таких как: температура, частота электрического поля и др. [250].

При рассмотрении механизмов электрической проводимости в аморфных полупроводниках обычно используется модель энергетических зон Дэвиса-Мотта (рисунок 52).



Рисунок 52 – Распределение плотности состояний в аморфном полупроводнике по модели Дэвиса-Мотта [250].

Характерными чертами этой модели являются:

1. Наличие краев подвижности (при энергиях *E_V* и *E_C*), отделяющих нелокализованные состояния от локализованных;

2. Наличие хвостов локализованных состояний: между энергиями E_C и E_A для зоны проводимости и между энергиями E_V и E_B для валентной зоны;

3. Наличие узкой зоны с высокой плотностью локализованных состояний вблизи середины щели подвижности (интервал энергий *E*₁ - *E*₂).

В данной работе для определения энергии активации проводимости измерялись вольтамперные характеристики при различных температурах в Московском энергетическом институте на многофункциональной автоматизированной системе для измерения электрофизических параметров полупроводников (ASEC-03 E) позволяющей измерять высокоомные объекты (рисунок 53). Измерения ВАХ проводились на постоянном токе в планарной геометрии образца в двух режимах:

1. Образец нагревался с интервалом 40 К от 300 до 500 К, с измерением ВАХ в каждом фиксированном значении температур (температура образца поддерживалась в пределах ±1 К с помощью элемента Пельтье);

2. Образец охлаждался с интервалом 40 К от 500 142до 300 К, с измерением ВАХ в каждом фиксированном значении температур (температура образца поддерживалась в пределах ±1 К с помощью элемента Пельтье);

При этом обе ветви ВАХ, полученные в режимах увеличения температуры и уменьшения температуры совпадают.



Рисунок 53 – Многофункциональная автоматизированная система для измерения электрофизических параметров полупроводников (ASEC-03 E) методами Q-DLTS, C-V, I-V; Поставщик: Федеральное государственное унитарное предприятие Специальное конструкторское бюро Института радиотехники и электроники Российской академии наук.

2.2.5 Методика спектроскопии комбинационного рассеяния света

В спектроскопии комбинационного рассеяния света образец облучается монохроматическим светом, как правило это лазер. Большая часть рассеянного образцом излучения будет иметь ту же частоту, что и падающая – процесс известен как Рэлеевское рассеяние, но часть рассеянного света (0.000001%) будет иметь смещенную частоту. При возбуждении колебаний решетки, частота рассеянного света будет меньше частоты падающего света

(стоксов процесс), а при поглощении фонона – частота рассеянного света увеличивается (антистоксов процесс). В процессе поглощения падающего фотона происходит виртуальный электронный переход, соответствующий рождению электрон-дырочной пары (рисунок 54) [251,252].



Рисунок 54 – Схематическое описание переходов электрона. Здесь n_1 и n_2 — электронные уровни, l_1 — колебательный уровень. Виртуальные переходы электрона, соответствующие стоксовым процессам и антистоксовым процессам. Стрелки, направленные вверх соответствуют поглощению, вниз — излучению кванта [252].

Затем вследствие рождения (стоксов процесс) или уничтожения (антистоксов процесс) фонона электрон переходит в другое виртуальное состояние, соответствующее новой (виртуальной) электрон-дырочной паре. Наконец, испуская рассеянный фотон, электрон возвращается в исходное состояние. В данном процессе электрон является «безваттным» переносчиком энергии, он ее не теряет и не приобретает. Энергия и волновой вектор сохраняются для всего процесса в целом [251]:

$$\omega_1 + \omega_2 = \pm \omega \qquad (25)$$

$$\boldsymbol{k}_1 - \boldsymbol{k}_2 = \pm \boldsymbol{q} \qquad (26)$$

Знак «плюс» соответствует испусканию фонона (стоксов процесс), «минус» — поглощению фонона – антистоксов процесс. В результате, измеряя спектр

рассеянного излучения, можно получить информацию о фононных модах в данном твердом теле. На рисунке 55 приведен характерный спектр КРС. Частоты, на которых располагаются линии спектра рассеянного света, являются «комбинациями» частоты падающего света Ω_0 и частоты фонона ω . Из-за этого рассеяние и называется комбинационным [251,252].



Рисунок 55 – Соотношение амплитуд стоксова и антистоксова пиков [252].

Основными параметрами линии КРС являются:

1. Сдвиг частоты ω – основной параметр, характеризующий исследуемое вещество. Сдвиг равен частоте одного из возбуждений в рассеивающей среде.

2. Интенсивность линии (высота или интегральная интенсивность). Характеризует эффективность рассеяния на данном колебательном процессе.

3. Ширина линии. Этот параметр измеряется неточно из-за конечного разрешения спектрального аппарата, конечной ширины возбуждающей линии.

 Степень деполяризации рассеянного излучения – отношение интенсивностей двух поляризаций рассеянного излучения. Характеризует анизотропию исследуемого объекта.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия) эффективно используется для анализа структур на основе кремния, в частности для определения соотношения между

нанокристаллическими и аморфными фазами кремния [251,253-257]. Спектры комбинационного рассеяния света кристаллического и аморфного кремния приведены на рисунке 56.



Рисунок 56 – Спектр КРС (длинна волны возбуждающего излучения 514.5нм) поликристаллического кремния, полученного переносом в водородной плазме на подложках с разной температурой. Для сравнения приведены спектры, снятые в тех же условиях на монокристаллическом кремнии с-Si (111) и аморфном a-Si, полученном в плазме тлеющего разряда [255].

В КРС спектре с-Si наблюдается узкий пик при 521 см⁻¹, соответствующий переходам в центре зоны Бриллюэна с участием ТОфононов, в то время как в спектре аморфного кремния наблюдается широкий бесструктурный пик с максимумом при 480см⁻¹. Широкий спектр возникает из-за ослабления в аморфном кремнии правил отбора по волновому вектору **k**, существующих в кристалле, где эта величина хорошо определена. В этих условиях все колебательные моды дают вклад в спектр, так что и спектр КРС аморфного материала отражает плотность колебательных состояний. Если взять бесконечно большой кристалл и постепенно уменьшать его размер, то в какой-то момент правила отбора перестанут выполняться. Переход к размерам, при которых правила отбора перестают действовать, является плавным и проявляется в смещении и уширении пика КРС, причем причина смещения заключается в значительной дисперсии фононных частот [253-257].

Таким образом КРС спектроскопию можно применить для исследования соотношения a-Si и c-Si в пленках SIPOS и SiOx с нанокластерами аморфного кремния.

Также по спектрам КРС можно определить размеры нанокристаллов кремния, пользуясь зависимостями Рамановского сдвига и полуширины линии от размера области структурного упорядочения приведенными на рисунке 57 [255].



Рисунок 57 – Зависимость Рамановского сдвига от размера кристаллитов Si в пленке поликристаллического кремния обозначена сплошной кривой, штриховой линией обозначен теоретически рассчитанный. (а); Зависимость полуширины спектров КРС от размера кристаллитов (b) [255]. С другой стороны размер нанокристаллов можно определить следующей формулой [257]:

$$d = 2\pi \left(\frac{B}{\Delta\omega}\right)^{1/2} \tag{27}$$

, где $\Delta \omega$ – смещение максимума КРС спектра исследуемой кремниевой наноструктуры по отношению к максимуму кристаллического кремния, *B* – 2см⁻¹*нм, *d* – размер нанокристалла.

Более того, спектроскопия КРС позволяет определять количественное соотношение аморфных и кристаллических фаз кремния [257] с помощью формулы:

$$F_c = \frac{I_{c1} + I_{c2} + \dots + I_{cn}}{\beta I_a + I_{c1} + I_{c2} + \dots + I_{cn}}$$
(28)

, где I_c – интегральная интенсивность кристаллических и нанокристаллических фаз различных размеров, I_a - интегральная интенсивность аморфной фазы кремния, β – эмпирическая константа, F_c – относительное содержание кристаллической фазы кремния в исследуемой структуре.

$$\beta = 0.1 + e^{-d/250} \tag{29}$$

, где *d* – размер нанокристаллов кремния в Å.

Таким образом спектроскопия КРС эффективно используется как для анализа соотношения между нанокристаллическими и аморфными фазами кремния при изменении содержания кислорода в пленках SIPOS, так и для оценки размеров нанокристаллов кремния по сдвигам моды поперечных колебаний TO (Transverse Optical) спектров КРС.

В данной работе спектры КРС были получены на спектрометре Raman Microscope RamMics M532 EnSpectr (рисунок 58) в области 350-3650 см⁻¹ с использованием лазера с длиной волны 532 нм, мощностью 30 мВт.



Рисунок 58 – Raman Microscope RamMics M532 EnSpectr.

2.2.6 Метод измерения оптического поглощения пленок

Для исследования оптических свойств пленок SiO_x с нанокластерами кремния были получены спектры поглощения. Зависимость коэффициента поглощения от энергии фотонов переходов имеет вид [258,259]:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$
 (30)

, где A – некоторый коэффициент, hv – энергия фотонов, Eg – ширина запрещенной зоны. Эмпирически установлено, что зависимость α^2 от hv в некотором интервале hv является линейной (рисунок 59).



Рисунок 59 – Зависимость квадрата коэффициента поглощения от энергии фотона при прямых переходах [258].

С учетом выражения (11), экстраполяция линейного участка зависимости α²(hv) к нулю даст в точке пересечения с осью hv величину ширины запрещённой зоны E_g для прямых переходов.

В данной работе оптические свойства образцов были изучены в интервале энергий 6,5-1,4 эВ с помощью прибора LAMBDA 650 фирмы Perkin Elmer. Данный прибор оснащён приставкой URA, которая позволяет получать спектры отражения в интервале углов падения от 8° до 80°. Также данная приставка позволяет получать абсолютное отражение. Съёмка исследованных в данной работе спектров отражения проводилась нами при углах падения в диапазоне 8° - 67°. Из-за того, что электромагнитное изучение после того как проникает через тонкую плёнку отражается от подложки и снова проходит через плёнку данные спектры называют спектрами отражения-пропускания. Чтобы рассчитать коэффициент поглощения нами были использованы спектры пропускания-отражения, полученные при угле падения излучения 67°. Данный спектр был перестроен в спектр поглощения с помощью формулы Ламберта-Бугера:

$$T = \exp[-D] \quad (31)$$

, где Т - пропускание, D - оптическая плотность. После преобразования спектров пропускания-отражения в спектры поглощения проводился их графический анализ, который позволил выявить на спектрах довольно большой участок с линейной зависимостью квадрата оптической плотности от энергии квантов. Данные участки указывают на наличие прямых разрешённых переходов, а их линейная экстраполяция к нулевому значению позволяет определить энергию этих переходов [259,260].

2.2.7 Метод измерения фотолюминесценции пленок с нанокристаллами и нанокластерами кремния

С целью исследования люминесцентных свойств плёнок a-SiO_x была использована экспериментальная установка с использованием

оптиковолоконного спектрометра USB4000-VIS-NIR фирмы Ocean Optics (рисунок 60). Данный прибор позволяет существенно снизить потери на стадии прохождения пучка фотонов от источника люминесценции до спектрометра. Возбуждение люминесценции в образце проводилось с использованием лазерного диода, длина волны излучения которого равна λ =405 нм, а мощность этого излучения не превышала 20 мBт/см². Лазерное излучение и сигнал от образца проходили по оптоволокну диаметром 600 мкм (QP600, Ocean Optics). Для того чтобы отсеять часть стимулирующего излучения, которая возвращается по волноводу вместе с люминесцентным в оптическую схему включены фильтры Longpass, потому что данные фильтры пропускают только люминесценцию с образцов. Область работы прибора включает в себя длины волн от 350 до 1050 нм.



Рисунок 60 – Схема установки для регистрации спектров люминесценции на базе спектрометра USB4000-VIS-NIR (OceanOptics). Спектры люминесценции фиксируются в диапазоне от 400 до 1000 нм.

В качестве источника УФ излучения использовался осветитель 1, созданный на базе 10 светодиодов RC45L6-UBW-AR компании Refond. Длина волны излучения светодиода 365-370 нм, мощность одного светодиода 400 мВт, угол расходимости 60 град. Плата осветителя монтировалась в цилиндрический корпус, на выходе из которого устанавливалась кварцевая линза LA4052 (Thorlabs) фокусирующая возбуждающее излучение на поверхность образца 3. Диаметр линзы 25,4 мм, фокусное расстояние 35,1 мм. После линзы устанавливался светофильтр FB370-10 (Thorlabs) 2 отрезающий

длинноволновую составляющую возбуждающего излучения УФ светодиодов. Оптическая ось осветителя повернута относительно нормали к плоскости столика, на котором располагается исследуемый образец на угол 60 градусов. Люминесцентное излучение исследуемого образца собирается широкоапертурным объективом 5, который сопряжён с выходным концом световода 6 (числовая апертура волокна NA=0.5) и передается в спектрометр 7, соединенный с компьютером 8. Объектив 5 содержит асферическую линзу апертурой NA=0.51. Перед объективом устанавливается с числовой FEL0400 (Thorlabs) 4 предназначенный для выделения светофильтр люминесцентного излучения в диапазоне от 400 нм и выше и отрезающий возбуждающее УΦ излучение. Расстояние между 5 объективом И исследуемым образцом составляет 50 мм. Оптическая ось объектива 5 ортогональна к плоскости столика на котором фиксируется исследуемый образец. объектива Для юстировки используются специальная трехкоординатная подвижка (Thorlabs) [261].

Глава 3. Состав и электрические свойства пленок кремния, легированного кислородом

3.1 Исследования фазового состава пленок SIPOS методом рентгеновской дифракции

Ha SIPOS, рисунке 61 представлены дифрактограммы пленок полученных при различных значениях технологического параметра в интервале $\gamma = 0 \div 0.15$, влияющего на содержание кислорода в осаждаемом слое. При этом содержание кислорода в пленках меняется в пределах ~8÷16 ат.%. На том же рисунке в качестве эталона приведена дифрактограмма поликристаллического порошка кремния. Поскольку осаждение пленок SIPOS проводилось на кремниевые пластины с ориентацией Si(100), то отражения от подложки могли резко выделяться по интенсивности, как это видно по присутствию запрещенного рефлекса при $2\theta = 32.9496^{\circ}$, соответствующему второму порядку отражения Si (200) от монокристаллической кремниевой подложки с ориентацией (100). Поэтому более детальная съемка проводилась в области отражения Si (220). Представленные на рисунке 61 результаты показывают, что в слоях SIPOS, достаточно хорошо наблюдаются рефлексы при $2\theta = 28.402^{\circ}$, 47.260° и 56.081°, которые соответствуют межплоскостным расстояниям d=3.1399 Å, 1.9220 Å и 1.6386 Å соответственно, и относятся к отражениям от кристаллографических плоскостей Si (111), Si (220) и Si (311) [262]. При этом на дифрактограммах указанных пленках SIPOS наблюдается изменение соотношения дифракционных рефлексов по интенсивности, по сравнению с порошком поликремния, в пользу рефлекса Si (220). В то же время на дифрактограмме пленки SIPOS с максимальным содержанием кислорода (SIPOS $\gamma=0,15$) явно наблюдается только один рефлекс Si (111), соответствующий фазе кристаллического кремния, что явно свидетельствует об уменьшении содержания кристаллической фазы с ростом содержания кислорода в пленках SIPOS. Особенно наглядно уменьшение содержания фазы кристаллического кремния в пленках SIPOS с ростом технологического

параметра γ от 0 до 0.15 наблюдается на обзорных дифрактограммах пленок SIPOS по уменьшению интенсивности рефлекса Si (220) (рисунок 61).



Рисунок 61 — Дифрактограммы пленок SIPOS с различным технологическим параметром $\gamma = N_2 O/SiH_4 = 0 \div 0.15$ и порошкового поликремния (Poly-Si).

Также на дифрактограммах пленок SIPOS (рисунок 61) наблюдаются слабые рефлексы при 2θ =23.870° и 38.380°, соответствующие межплоскостным расстояниям d=3.72 Å и d=2.34 Å (особенно ярко данные рефлексы проявляются на дифрактограммах пленок SIPOS с γ =0,05 и 0,15), возникновение которых можно объяснить образованием кристаллитов гидроокиси кремния H₆O₇Si₂ [263] на поверхности исследуемых пленок SIPOS в результате проведения различных технологических операций в процессе формирования пленок.

Кроме того, дифрактограммы всех пленок SIPOS содержат набор слабых рефлексов при значениях углов 20: 21.72°, 44.46°, и 55.26°, которые соответствуют межплоскостным расстояниям *d*: 4.08 Å, 2.04 Å, и 1.66 Å,

соответствующих метастабильной фазе Al₃Si, обнаруженной в работах [264,265]. Как показано в работах [264,265] метастабильная фаза Al₃Si может образовываться при магнетронном нанесении алюминия и кремния, когда энергия частиц, попадающих на подложку при магнетронном напылении, составляет несколько электроновольт, так что даже без дополнительного разогрева подложки возможно образование и твердых растворов, и интерметаллических метастабильных фаз. Появление данной фазы в пленках может быть связано с магнетронным методом формирования алюминиевых контактов на поверхности пленок SIPOS, необходимых для проведения дальнейших электрофизических измерений.

Кроме того, на обзорных дифрактограммах пленок SIPOS (рисунок 61) видно, что рефлексы кремния сильно уширены по сравнению с порошком поликремния. Если уменьшение интенсивности рефлексов кремния свидетельствует об уменьшении содержания в пленке кристаллической фазы кремния, то явное увеличение ширины рефлексов может быть обусловлено уменьшением среднего размера кристаллитов. Для того чтобы провести оценку размера кристаллитов Si в пленках SIPOS необходима более высокая точность в определении полуширины дифракционных линий, для этого была проведена съемка рефлекса Si (220) во всех пленках с существенно большим временем накопления (рисунок 62-а). При таком режиме съемки удается зарегистрировать рефлекс Si (220) даже в пленке SIPOS с $\gamma=0,15$, которого не наблюдалось на обзорной дифрактограмме. Внимательный анализ полученных дифрактограмм обнаруживает что дифракционные линии Si(220) всех пленок SIPOS, за исключением пленки с $\gamma=0,15$, имеют более сложную форму чем простая функция Гаусса или Лоренца, и оптимальная аппроксимация кривых отражения получается при использовании двух Гауссиан, сильно различающихся по полуширине (рисунок 62-а). Такой результат связан с присутствием в пленках SIPOS с у≤0,1 как минимум двух массивов кристаллитов кремния, сильно различающихся по размеру. При этом из-за высокого уровня шума дифракционная линия Si(220) в пленке SIPOS с

 $\gamma=0,15$ аппроксимируется одной функцией Гаусса. Аппроксимация дифракционных линий Гауссианами позволила определить основные параметры дифракционных рефлексов, необходимые для оценки среднего размера кристаллитов Si по формуле Дебая-Шеррера и представленные в таблице 5.



Рисунок 62 — Дифрактограммы пленок SIPOS с различным технологическим параметром $\gamma = N_2 O/SiH_4 = 0 \div 0.15$ и порошка поликремния (Poly-Si) в области рефлекса Si (220) (точки) с результатами их моделирования (сплошная линия) функциями Гаусса (штриховая линия) (а). Зависимости среднего размера (b) и относительного содержания (c) нанокристаллов Si массивов D1 и D2 от параметра γ .

Результаты оценки средних размеров кристаллитов показывают, что в пленке SIPOS, полученной без добавления кислорода, формируются массив достаточно крупных нанокристаллов Si размером около ~75 нм и массив маленьких нанокристаллов размером ~25 нм (рисунок 62-b, таблица 5).

При добавлении кислорода в состав пленки SIPOS в соотношении γ =0,05 средний размер *nc*-Si в обоих массивах уменьшается до ~45 нм и ~10 нм. С ростом содержания кислорода в пленке до значения γ =0,1 уменьшение размера

более крупных *nc*-Si продолжается до ~25 нм, при этом средний размер массива более мелких нанокристаллов не изменяется и составляет ~10 нм.

Название образца	Брэгговский угол <i>Кα1</i> , (2θ) град.	Полуширина линии <i>Кα1</i> , (2θ) град.	Площадь линии <i>Ка1</i>	Средний <i>nc</i> -Si <i>D</i> , нм (относительное содержание <i>nc</i> -Si различного размера, %)
Poly-Si Powder	47.260	0.076	1168	~1000
SIPOS γ=0	47.285	0.15	1450	~75 (64%)
	47.285	0.4	818	~25 (36%)
SIPOS $\gamma=0.05$	47.382	0.23	125	~45 (45%)
	47.382	0.8	152	~10 (55%)
SIPOS γ=0.1	47.469	0.4	122	~25 (26%)
	47.390	1	345	~10 (74%)
SIPOS $\gamma=0.15$	47.450	1	188	~10 (100%)

Таблица 5 – Результаты оценки среднего размера кристаллитов кремния в пленках SIPOS с различным технологическим параметром у

При добавлении кислорода в состав пленки SIPOS в соотношении $\gamma=0,05$ средний размер *nc*-Si в обоих массивах уменьшается до ~45 нм и ~10 нм. С ростом содержания кислорода в пленке до значения $\gamma=0,1$ уменьшение размера более крупных *nc*-Si продолжается до ~25 нм, при этом средний размер массива более мелких нанокристаллов не изменяется и составляет ~10 нм. Кроме того, в пленке SIPOS с $\gamma=0,1$, в отличие от пленок с меньшим содержанием кислорода, основной вклад в интенсивность дифракционной линии Si (220) вносит именно массив мелких *nc*-Si размером ~10 нм. Оценки вклада в интегральную интенсивность дифракционной линии Si (220), проведенные с помощью площадей компонент, соответствующих двум массивам *nc*-Si, показывают, что увеличение содержания кислорода в пленках SIPOS от $\gamma=0$ до 0,1 приводит увеличению относительного содержания массива маленьких *nc*-Si от ~35% до ~75%, и уменьшению относительного

пленки SIPOS с максимальным содержанием кислорода (γ=0,15) обнаруживается только один массив *nc*-Si со средним размером ~10 нм.

Таким образом из данных рентгеновской дифракции следует, что в пленках SIPOS с содержанием кислорода $\gamma \leq 0,1$ формируется два массива *nc*-Si, существенно отличающихся по размерам. По мере увеличения содержания кислорода в пленке от $\gamma=0$ до 0,1 размеры нанокристаллов кремния уменьшаются от ~75 нм до ~25 нм (*массив D1*) и от ~25 нм до ~10 нм (*массив D2*). При достижении высокого значения содержания кислорода при $\gamma=0,15$ в пленке формируются только нанокристаллы со средним размером около 10 нм.

Так как методом рентгеновской дифракции в пленках SIPOS с у≥0,05 обнаруживаются только нанокристаллический кремний, при этом слабая интенсивность сигнала от *nc*-Si свидетельствует об их низком содержании в объеме пленки, то можно сделать предположение, что пленки SIPOS с $\gamma \ge 0.05$ содержат в своем составе достаточно большое количество аморфных фаз а-SiO_x и *a*-Si, анализ которых метом рентгеновской дифракции невозможен. Поэтому дальнейшее исследование фазового состава пленок SIPOS проводилось методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС), который позволяет однозначно определять наличие и соотношение аморфных a-Si и кристаллических c-Si фаз кремния, а также оксидов кремния различной стехиометрии *a*-SiO_x в слоях от 10 до 120 нм без разрушения образца.

3.2 Исследования фазового состава пленок SIPOS методом УМРЭС

Исследования пленок SIPOS методом УМРЭС при глубинах анализа 10, 35, 60 и 120 нм показали, что поверхностный слой толщиной 10 нм содержит на ~10-15% больше оксидных фаз a-SiO_x, чем более глубокие слои (35-120 нм). При этом фазовый состав всех пленок SIPOS на глубинах 35-120 нм однородный. Поэтому исследования влияния кислорода на фазовый состав

пленок SIPOS, будем по рентгеновским эмиссионным Si L_{2,3}-спектрам, полученные на глубине 60 нм (рисунок 63), где влияние оксида с поверхности минимально, а интенсивность спектра при таком режиме съемки максимальна.

По динамике рентгеновских Si $L_{2,3}$ -спектров (рисунок 63) хорошо прослеживается роль кислорода в аморфизации структуры слоев SIPOS. Если в Si $L_{2,3}$ -спектре пленки SIPOS (γ =0) с нанокристаллами кремния среднего размера около 75 нм и 25 нм хорошо проявляются два главных максимума в плотности валентных состояния при $hv \approx 92$ эВ и 89,6 эВ с минимумом между ними ($hv \approx 90,7$ эВ), то уже при γ =0,05 и γ =0,1 минимум почти не проявляется, а при γ =0,15 Si $L_{2,3}$ -спектр пленки SIPOS становится подобным Si $L_{2,3}$ -спектру аморфного кремния *a*-Si (рисунок 63).

Кроме того, внимательный анализ перестройки Si $L_{2,3}$ -спектров SIPOS при увеличении γ показывает, что введение кислорода и образование связей Si-O в пленке приводит к росту интенсивности спектра в области $E \approx 94,5$ эВ от 0,5 отн.ед. (при $\gamma=0$) до 0,62 отн.ед. (при $\gamma=0.15$). Согласно [238] в этой энергетической области формируется связующая орбиталь Si 3s,p + O 2p, в результате чего рост числа связей Si-O при увеличении содержания кислорода в пленке и приводит к росту интенсивности Si $L_{2,3}$ -спектра в этой энергетической области.

Этот рост наглядно иллюстрирует разностный спектр пленок SIPOS с $\gamma=0.15$ и $\gamma=0$ $\Delta I=I(\gamma=0.15)-I(\gamma=0)$, представленный на рисунке 63. На разностном спектре наблюдаются в средней части валентной зоны два максимума при $hv\approx94$ эВ и $hv\approx90,7$ эВ. Первый из них как раз обусловлен проявлением связей Si-O, а второй исчезновением провала в плотности состояний из-за аморфизации пленки SIPOS при $\gamma=0.15$.



Рисунок 63 – Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2.3}$ -спектры пленок SIPOS, полученных при различных значениях γ (точки), моделированный спектр (сплошная линия), разностный спектр $\Delta I = I(\gamma = 0.15) \cdot I(\gamma = 0)$ (серые точки), а также эталонные спектры кристаллического кремния с-Si, аморфного кремния a-Si, субоксида кремния SiO_{0.47} и диоксида кремния SiO₂ (пунктирные линии).

Далее для проведения качественного и количественного анализа фазового состава исследуемых образцов SIPOS по полученным спектрам Si L_{2,3} использовалась методика [240] анализа сложной формы рентгеновского эмиссионного спектра валентной полосы исследуемых образцов путем

синтеза Si *L*_{2.3}-спектра из нескольких спектров от известных фаз эталонных образцов и сопоставления с экспериментальными спектрами.

Математическое моделирование представленных на рисунке 63 спектров с использованием эталонных Si $L_{2,3}$ -спектров с-Si, a-Si, SiO_{0,47}, SiO₂, позволило оценить содержание этих фаз в пленках SIPOS, представленное в таблице 6. Результаты моделирования приведены на рисунке 63 в виде сплошных красных линий. Хорошее согласие экспериментального спектра (точки) и модельного спектра (сплошная линия) свидетельствует о достоверности результатов моделирования, приведенных в таблице 6 для всех исследованных слоев SIPOS с различными значениями γ .

Таблица 6 – Фазовый состав пленок SIPOS по данным математического моделирования Si *L*_{2,3} спектров.

Обозначение образца	c-Si, %	a-Si, %	SiO _{0.47} , % (тетраэдры Si-Si ₃ O)	Погрешность, %
SIPOS γ=0	85	15	-	
SIPOS γ=0.05	30	50	20	5
SIPOS γ=0.10	20	50	30	
SIPOS γ=0.15	-	65	35	

Как видно из таблицы 6, в пленке SIPOS (γ =0), полученной без добавления в поток силана закиси азота, являющейся источником кислорода при газофазном осаждении, уже становится заметенным вклад фазы аморфного кремния (~15%), обусловленный многочисленными разупорядоченными границами между нанокристаллами этого образца со средними размерами ~75 нм и ~25 нм. Введение кислорода в пленку приводит к появлению в образце SIPOS (γ =0.05) фазы субоксида кремния SiO_{0.47}, Si *L*_{2.3}- спектр которого был впервые получен в работе [238]. С увеличением значения γ от 0,05 до 0,15, и, следовательно, содержания кислорода в слоях SIPOS,

содержание этой субоксидной фазы в образцах возрастает от 20 до 35% (таблица 6, рисунок 64), однако, образования диоксида кремния SiO₂ не происходит. Об отсутствии диоксида в пленках SIPOS, даже при достаточно большом содержании кислорода (~44 %), сообщали ранее авторы работ [94,109], использовавшие при исследовании пленок SIPOS методом РФЭС.

Таким образом, полученные данные свидетельствует о том, что кислород, вводимый в газовую смесь реактора через закись азота в рассматриваемых пределах концентраций, связывается с кремнием в виде тетраэдров типа Si-Si₃O, в которых атом кремния окружен тремя атомами кремния и одним атомом кислорода [285].



Рисунок 64 — Зависимость содержания тетраэдров SiOSi₃ в пленках SIPOS от технологического параметра γ .

Результаты анализа фазового состава пленок SIPOS по данным УМРЭС показывают, что пленки представляют собой сложный композитный материал, состоящий из нанокристаллов кремния, погруженных в аморфную среду/матрицу из кремниевых и кремний-кислородных тетраэдров, типа SiOSi₃. При этом увеличение содержания кислорода в пленке в диапазоне

значений γ от 0,05 до 0,15 приводит только к увеличению содержания кремний-кислородных тетраэдров SiOSi₃ образования диоксида SiO₂.

Однако, ввиду того, что рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры всех соединений на основе кремния лежат в одной и той же энергетической области, и для их идентификации требуется моделирование, то при низком содержании какой-либо фазы кремния вероятность ее обнаружения резко снижается. Поэтому для уточнения присутствия в пленках SIPOS других фаз нестехиометрических оксидов был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

3.3 Исследование субоксидных фаз кремния в пленках SIPOS методом РФЭС

Для исследования влияния содержания кислорода в пленках SIPOS на формирования субоксидных фаз кремния были получены РФЭС спектры. На рисунке 65 представлены обзорные РФЭС спектры монокристаллической пластины кремния КДБ-12 и пленки SIPOS (γ =0,05). В РФЭС спектрах как пластины кремния, так и пленки SIPOS наблюдаются Si2p и Si2s линии кремния, C1s линия углерода и O1s линия кислорода. Ввиду малой глубины анализа метода РФЭС (в случае Si ~10 нм) наличие слоя поверхностного оксида и углеродсодержащих загрязнений значительно усложняет анализ субоксидных фаз. Поэтому поверхность пленок SIPOS с различным содержанием кислорода, а также кремниевой пластины была стравлена ионным пучком с энергией 3 кэВ. Травление пластины КДБ-12 привело к практически полному исчезновению линий O1s и C1s в РФЭС спектре, при этом появилась линия Ar1s, имплантированного в образец в процессе травления (рисунок 65). Аналогичная ситуация наблюдается и в спектре пленки SIPOS с γ =0.05 (рисунок 65).



Рисунок 65 – Обзорные РФЭС спектры кремниевой пластины КДБ-12 и пленки SIPOS с γ=0.05 до (верхний спектр) и после (нижний спектр) травления в течении 5 минут ионным пучком Ar⁺ с энергией 3 кэВ.

Для анализа химического состояния кремния во всех образцах пленок SIPOS были сняты отдельно в большем масштабе Si2p спектры (рисунок 66). Калибровку Si2p-спектров проводили по C1s (285 эВ) спектрам углерода, находящегося на поверхности образца. В Si2p-спектрах, представленных на рисунке 66, основная линия элементарного кремния раскладывалась на 2 компоненты Si2p3/2 и Si2p1/2 со спин дублетным расщеплением 0.63 эВ. Компоненты Si2p спектров, обусловленные окислением, аппроксимировались одиночными линиями смешанного Лоренц-Гаусс типа в программной среде CASA XPS.

Из представленных на рисунке 66 Si2p спектров хорошо видно, что поверхность пластины кремния и пленок SIPOS окислена, и содержит целый набор Si2p линий с энергиями связи ~100,3 эB, ~101,8 ~103,5 эB, соответствующих зарядовым состояниям кремния Siⁿ⁺: Si¹⁺ (Si-Si₃O тетраэдры), Si²⁺ (Si-Si₂O₂ тетраэдры) и Si⁴⁺ (Si-O₄ тетраэдры) [19,24,266-269],

108


при этом наиболее интенсивным является максимум при 103,4 эВ, связанный с SiO₂.

Рисунок 66 – Рентгеновские фотоэлектронные Si2p спектры до травления поверхности (слева) и после травления ионным пучком (справа) пленок SIPOS и кремниевой пластины КДБ-12.

С увеличением содержания кислорода в пленках SIPOS в Si2p спектрах увеличивается интенсивность в области энергий ~100-102 эВ, что обусловлено увеличением содержания субоксидов кремния. Результаты разложения

показывают, что с увеличением технологического параметра γ от 0 до 0,15 увеличивается относительное содержание кремний-кислородных тетраэдров, и при γ =0,15 интенсивность Si2p-линии, связанной с тетраэдрами Si-Si₃O, становится сопоставимой с интенсивностью линии SiO₂ (рисунок 66-i). Параметры компонент разложения Si2p – спектров пленок SIPOS до травления приведены ниже в таблице 7. При этом для Si2p-линий оксидных фаз разложение на компоненты 3/2 и 1/2 не проводилось и приведенные в таблицах 7 и 8 значения интегральной интенсивности представляют собой суммарную величину обеих компонент.

	Энергия связи Si2p, эВ							
Образец	(Интегральная интенсивность)							
oopused	Si2p _{3/2}	Si2 <i>p</i> _{1/2}	Si-Si ₃ O	Si-Si ₂ O ₂	Si-O ₄			
ο Si (VΠE 12)	99,2 эВ	99,9 эВ			103,5 эВ			
С-51 (КДБ-12)	(13074)	(6537)	-	-	(6952)			
	99,2 эВ	99,9 эВ	100,3 эВ	101,8 эВ	103,3 эВ			
SIFUS y=0	(10171)	(5085)	(1720)	(1300)	(5241)			
	99,3 эВ	99,9 эВ	100,3 эВ	101,8 эВ	103,3 эВ			
SIF05 <i>γ</i> =0,05	(10174)	(5087)	(1842)	(1452)	(6051)			
SIDOS $\sqrt{-0.10}$	99,2 эВ	99,9 эВ	100,1 эВ	101,8 эВ	103,1 эВ			
51ΡΟ5 γ-0,10	(11011)	(5506)	(3921)	(2781)	(6490)			
	99,3 эВ	99,9 эВ	100,2 эВ	101,8 эВ	103,2 эВ			
SII 05 Y=0,15	(8071)	(4035)	(3841)	(1538)	(5788)			

Таблица 7 – Значения энергий связи и интегральной интенсивности компонент РФЭС Si2p спектров поверхности пленок SIPOS (до травления)

Травление поверхности пленок SIPOS ионным пучком с энергией 3 кэВ в течении 5 минут (стравливается ~10 нм) приводит к полному исчезновению оксида кремния SiO₂ (рисунок 66). Однако, Si2p спектры пленок SIPOS остаются сильно асимметричными и «затягиваются» в области ~100-102 эВ. Результаты разложения Si2p спектров пленок SIPOS на компоненты обнаруживают наличие в пленках кремний-кислородных тетраэдров Si-Si₃O и Si-Si₂O₂ (таблица 8).

	Таблица	8 –	Значения	энергий	связи	И	интегральной	интенсивнос	ТИ
ком	понент РФ	ÞЭС S	Si2p спектр	ов в плен	ках SI	PO	S после травле	ния пучком А	r^+
с эн	ергией 3 к	:эВ в	течении 5	МИН					

	Энергия связи Si2p, эВ							
Образец	(Интегральная интенсивность)							
oopused	Si2p _{3/2}	${ m Si}2p_{1/2}$	Si-Si ₃ O	Si-Si ₂ O ₂				
α Si (V ΠE 12)	99,2 эВ	99,9 эВ	100,2 эВ	101,8 эВ				
С-51 (КДБ-12)	(21770)	(10885)	(3829)	(592)				
	99,2 эВ	99,9 эВ	100,3 эВ	101,8 эВ				
511 05 y=0	(19691)	(9846)	(4372)	(546)				
	99,2 эВ	99,9 эВ	100,2 эВ	101,9 эВ				
SIF 05 <i>γ</i> =0,05	(16341)	(8170)	(4866)	(824)				
SIDOS ~ -0.10	99,2 эВ	99,9 эВ	100,2 эВ	102,0 эВ				
51ΡΟ5 γ-0,10	(17160)	(8580)	(9265)	(907)				
SIDOS ~ -0.15	99,2 эВ	99,9 эВ	100,2 эВ	102,0 эВ				
51Γ05 γ=0,15	(14269)	(7135)	(7807)	(1258)				

Результаты оценки относительного содержания кремний-кислородных тетраэдров Si-Si_vO_{4-v} в пленках SIPOS до и после ионного травления, проведенной по интегральной интенсивности компонент Si2p спектров, показывают, что на поверхности пленок кислород находится в основном в виде диоксида кремния (до ~50% в случае пленки с $\gamma=0,15$). При этом наблюдается формирование кремний-кислородных тетраэдров с низким содержанием кислорода Si-Si₃O и Si-Si₂O₂, содержание которых достигает ~17% и ~7% в пленке с у=0,15 (рисунок 67, таблица 8). После ионного травления в составе пленок SIPOS преобладают тетраэдры типа Si-Si₃O, и их содержание достигает ~25% в случае пленки с γ =0,15 (рисунок 67, таблица 8). Данный результат отчасти согласуется с данными УМРЭС, согласно которым основной формой связанного кислорода в пленках SIPOS является фаза субоксида SiO_{0.47}, и которые представлены на рисунке 67 в виде звездочек. Кроме того, при травлении сохраняется небольшое количество тетраэдров Si-Si₂O₂, содержание которых связано с концентрацией кислорода в пленках SIPOS, и увеличивается от ~1,5 до 4% с ростом технологического параметра γ от 0 до 0,15 (рисунок 67, таблица 8). При этом в пленках SIPOS с $\gamma \ge 0,05$ после травления содержание фазы SiO_{0.47}, установленное по данным УМРЭС, является близким к общему содержанию тетраэдров Si-Si₃O и Si-Si₂O₂ (\sum Si-Si_yO_{4-y}, таблица 10), которое для наглядности представлено штриховой линией на рисунке 67.



Рисунок 67 – Зависимости относительного содержания кремниевых и кремний-кислородных тертраэдров Si-Si_yO_{4-у} в пленках SIPOS до травления (а) и после травления (b) от технологического параметра γ . Красными звездочками представлено содержание фазы SiO_{0.47}, установленное по данным УМРЭС. Штриховой линией представлено общее содержание тетраэдров Si-Si₃O и Si-Si₂O₂, определяных с помощью РФЭС.

Образец	Si-Si ₄	Si-Si ₃ O	Si-Si ₂ O ₂	Si-O ₄
<i>с-</i> Si (КДБ-12)	74 %	-	-	26 %
SIPOS γ=0	65 %	7 %	6 %	22 %
SIPOS γ=0,05	62 %	8 %	6 %	24 %
SIPOS γ=0,10	56 %	13 %	9 %	22 %
SIPOS γ=0,15	52 %	17 %	7 %	25 %

Таблица 9 – Зависимости относительного содержания кремниевых и кремний-кислородных тертраэдров Si-Si_yO_{4-у} в пленках SIPOS по данным РФЭС до травления ионным пучком.

Таблица 10 – Зависимости относительного содержания кремниевых и кремний-кислородных тертраэдров Si-Si_yO_{4-y} в пленках SIPOS по данным РФЭС после травления ионным пучком Ar⁺ с энергие 3 кэВ в течении 5 минут.

Образец	Si-Si ₄	Si-Si ₃ O	Si-Si ₂ O ₂	\sum Si-Si _y O _{1-y}
<i>с-</i> Si (КДБ-12)	88 %	10 %	2 %	12 %
SIPOS γ=0	86 %	12 %	2 %	14 %
SIPOS γ=0,05	81 %	16 %	6 %	22 %
SIPOS γ=0,10	72 %	26 %	2 %	28 %
SIPOS γ=0,15	70 %	26 %	4 %	30 %

Согласно работам [270,271], используя значения интегральных интенсивностей компонент Si2p-спектров можно оценить содержание кислорода в пленках SIPOS, с помощью величины «*x*», которая представляет отношение количества атомов кислорода к количеству атомов кремния и определяется следующим выражением:

$$x = \frac{1}{2} \frac{\sum_{n=1}^{n=4} n * ISi^{n+}}{\sum_{n=0}^{n=4} ISi^{n+}}$$
(32)

, где x – доля атомов кислорода, приходящихся на один атом кремния, ISiⁿ⁺ – интегральная интенсивность Si2p линии, соответствующей зарядовому состоянию атома кремния n⁺=(0,1,2,3,4).

Коэффициент 1/2 в выражении (32) обуславливается тем, что каждый атом кислорода является общим для двух атомов Si. Полученные таким образом значения среднего «*x*» в SiO_x для пленок SIPOS до и после травления ионным пучком представлены в таблице 12 и на рисунке 69.

С другой стороны, концентрацию кислорода в пленках можно оценить методом факторов относительной чувствительности по соотношению интегральных интенсивностей O1s и Si2p линий [272,273] с помощью выражения:

$$x = \frac{I_{O1s}}{I_{Si2p}} \frac{\sigma_{Si2p}}{\sigma_{O1s}}$$
(33)

, где *x* – доля атомов кислорода, приходящихся на один атом кремния, I_{O1s} и I_{Si2p} – интегральные интенсивности РФЭС линий кислорода и кремния, σ_{Si2p} , σ_{O1s} факторы относительной чувствительности для 2*p* уровня кремния и 1*s* уровня кислорода ($\sigma_{Si2p} = 0,27, \sigma_{O1s} = 0,66$ [272]).

Поэтому для оценки содержания кислорода с помощью (33) одновременно с Si2p-спектрами были зарегистрированы при тех же режимах съемки O1s-спектры в пленках SIPOS с различным γ (рисунок 68). На поверхности пленок SIPOS энергия связи 1s уровня кислорода находится в пределах 532,5-533 эВ и соответствует положению O1s-линии в диоксиде кремния [15-27,266-271], что согласуется с большим содержанием SiO₂ на поверхности пленок SIPOS и пластины кремния КДБ-12, наблюдаемом на Si2p спектрах (Рисунок 66). Параметры O1s-спектров приведены в таблице 11.

Травление ионным пучком пленок SIPOS приводит к заметному снижению сигнала O1s-спектров, которые представлены на рисунке 68 в масштабе интенсивностей O1s-спектров поверхности. Кроме того, после травления в O1s-спектрах появляются две компоненты с максимумами при 532,7 эВ и 531,5 эВ, при этом низкоэнергетический максимум примерно в 4 раза интенсивнее по сравнению с линией при 532,7 эВ (рисунок 68, таблица 11). Согласно работам [267,269,274-276] положение O1s-линии в пленках SiO_x может соответствовать связям Si-O с зарядовым состоянием кремния Si¹⁺, что может быть правдоподобным с учетом достаточно большого содержания в пленках SIPOS кремний-кислородных тетраэдров Si-Si₃O, обнаруженных по Si2p спектрам РФЭС и по данным УМРЭС. С другой стороны, такое положение O1s линии при 531,5 эВ обнаруживалось как в кремний-кислородных системах, так и в системах Ag-O, Au-O, и согласно работам [277-279] может быть связано с наличием В пленке адсорбированного кислорода, который может «замуровываться» в пустотах пленки SIPOS в процессе осаждения из газовой фазы.



Рисунок 68 – Рентгеновские фотоэлектронные O1s спектры до травления поверхности (слева) и после травления ионным пучком (справа) пленок SIPOS и кремниевой пластины КДБ-12.

Таблица 1	11 –	Значения	энергий	СВЯЗИ	И	интегральной	й интенс	ивности
компонент РФ	ЭС О	1s спектро	в в плени	ax SIP	05	5 до и после т	равления	пучком
Ar ⁺ с энергией (3 кэВ	в течени	и 5 мин					

Образец	Поверхность	Травление Ar ⁺ 3 кэВ 5 мин		
<i>с-</i> Si (КДБ-12)	533,0 эВ	531,4 эВ	532,6 эВ	
	(65000)	<i>(8615)</i>	<i>(1985)</i>	
SIPOS γ=0	532,7 эВ (242850)	531,8 эВ (<i>10350</i>)	-	
SIPOS γ=0,05	532,7 эВ	531,4 эВ	532,7 эВ	
	(66000)	(<i>10967</i>)	(2533)	
SIPOS γ=0,15	533,0 эВ	531,5 эВ	532,8 эВ	
	(63150)	(<i>16312</i>)	<i>(3988)</i>	

На наличие в пленках SIPOS «замурованного» кислорода указывает увеличение содержания и степени окисления субоксидных фаз в пленках после отжига при 900 °C в атмосфере N₂ как на поверхности, так и в глубоких слоях вплоть до 120 нм, что было установлено по данным УМРЭС в наших предыдущих исследованиях. Однако поскольку В рамках данного адсорбированного O_2 эксперимента выделить долю практически невозможно, то для оценки концентрации кислорода в пленках SIPOS по использовались процедуре (33) суммарные значения интегральных интенсивностей O1s линий при 531,5 эВ и 532,7 эВ.

Результаты оценки доли атомов кислорода, приходящихся на один атом кремния (среднее значение «x» в SiO_x) и концентрации кислорода в пленках SIPOS до и после травления, полученные с помощью выражений (32) и (33), представлены на рисунках 69-а и 69-b и в таблицах 12 и 13. Величины, полученные с помощью значений интегральных интенсивностей компонент Si2p-спектров и с помощью отношения РФЭС O1s/Si2p спектров представлены на рисунке 69 закрашенными и пустыми кружками, соответственно.



Рисунок 69 – Зависимости соотношения атомов кислорода и кремния (O/Si) (a) и содержания кислорода (b) в пленках SIPOS (точки) до (черный символы) и после травления ионным пучком (синие символы) от технологического параметра γ, и пластины кремния КДБ-12 (треугольные точки). Результаты полученные полученные с помощью Si2p спектров и O1s спектров представлены закрашенными и пустыми точками, соответственно.

Таблица 12 – Соотношение атомов кислорода и кремния (O/Si) и содержания кислорода в пленках SIPOS, а также пластины кремния КДБ-12 до травления ионным пучком.

Образец	Соотнош (среднее «	ение O/Si (x» в SiO _x)	Содержание кислорода О, ат.%		
oopused	O1s/Si2p	${ m Si}2p^{ m n+}/{ m Si}2p^0$	O1s/Si2p	${ m Si}2p^{ m n+}/{ m Si}2p^0$	
<i>с</i> -Si (КДБ-12)	0,99	0,52	50	34	
SIPOS γ=0	1,08	0,57	52	36	
SIPOS γ=0,05	1,06	0,62	52	38	
SIPOS γ=0,10	-	0,64	-	39	
SIPOS γ=0,15	1,10	0,68	52	40	

117

	1	á		a	<u> </u>
	Соотнош	ение O/Si	Содержание кислорода		
		(среднее «	(х» в SiO _x)	. O. a	т.%
	Ооразец		$n = \frac{1}{2} $	01/0.2	n_{+}^{+}
		OIs/S12p	$S_{12}p^{n}/S_{12}p^{o}$	OIs/S12p	$S_{12}p^{n}/S_{12}p^{o}$
c-Si	(КДБ-12)	0,12	0,08	11	7
SI	POS γ=0	0,03	0,09	3	8
SIP	OS γ=0,05	0,18	0,12	15	11
SIP	OS γ=0,10	-	0,17	-	14
SIP	OS γ=0,15	0,27	0,19	21	16

Таблица 13 – Соотношение атомов кислорода и кремния (O/Si) и содержания кислорода в пленках SIPOS, а также пластины кремния КДБ-12 после травления ионным пучком Ar⁺ с энергией 3 кэВ в течении 5 минут.

Из рисунка 69-а хорошо видно, что на поверхности как пленок SIPOS, так и кремниевой пластины марки КДБ-12 (треугольники), среднее значение доли атомов кислорода «*x*», определенное по соотношению интенсивностей O1s/Si2p линий, составляет около 1, что соответствует содержанию кислорода около 50 ат.% (рисунок 69-b), и не зависит от технологического параметра γ . При этом оценка средней величины «*x*» по соотношению компонент Si2p-спектров дает значения практически в два раза меньшие, которые при этом зависят от содержания кислорода в пленках SIPOS и увеличиваются от ~0.6 до ~0.7 с ростом γ от 0 до 0,15. В этом случае концентрация кислорода в пленках SIPOS составляет ~36% при γ =0 и ~40% при γ =0,15 (рисунок 69-b, таблица 12).

После травления пленок SIPOS ионным пучком Ar⁺ в течении 5 минут содержание кислорода заметно снижается, и составляет менее 10 ат.% в пленке с γ =0 и около 16 ат.% в пленке с γ =0,15 (рисунок 69-b, таблица 13). При этом оба метода оценки концентрации кислорода дают близкие результаты в пределах ~5%. Однако поскольку значения концентрации кислорода в пленке поликремния (SIPOS с γ =0) и в пластине кремния КДБ-12, определенные с помощью выражения (32) по соотношению интенсивностей компонент Si2p спектра находятся в лучшем согласии, то далее будем использовать значения «*x*» и С₀₂, полученные данным методом.

Таким образом, согласно данным РФЭС и УМРЭС кислород в пленках SIPOS (в диапазоне концентраций ~8-16 ат.%) содержится преимущественно в виде кремний-кислородных тетраэдров типа Si-Si₃O (до ~25% в случае пленки с C_{02} ~16 ат.%), а также в незначительном количестве (менее 5%) в виде тетраэдров типа Si-Si₂O₂. При этом формирования тетраэдров Si-Si_vO_{4-v} с более высоким содержанием атомов кислорода не обнаружено. Такое распределение кремний-кислородных тетраэдров Si-Si_vO_{4-v} В указанном диапазоне концентраций кислорода коррелирует (с точностью 2-5%) с оценками в рамках модели случайной связи (RB-модель) с помощью выражения (1). Результаты оценки распределения тетраэдров Si-Si_vO_{4-v} представлены на рисунке 70 в виде штрихпунктирных линий и показывают, что при содержании кислорода <16 ат.% в системе Si-O кислород должен находится по большей части в виде тетраэдров Si-Si₃O (до ~28% при C_{O2}~16 ат.%, таблица 14). Также согласно RBмодели в пленках с содержанием кислорода около 8 ат.% и 16 ат.% должны формироваться тетраэдры Si-Si₂O₂, количество которых должно увеличиваться от ~1% до ~5% (таблица 14). Исходя из выражения (1) при таких концентрациях кислорода в пленках SIPOS содержание тетраэдров с более высокой координацией кислородом Si-SiO₃ и Si-O₄ составляет менее 0,01% и поэтому в таблице 14 не приводится. Представленные в таблице 14 значения содержания тетраэдров Si-Si_vO_{4-v}, полученные из расчета с помощью выражения (1) округлены до целых чисел с точностью до 1%, что приблизительно соответствует экспериментальной точности РФЭС метода. Корреляция экспериментальных данных с моделью случайной связи (с точностью 1-4%) свидетельствует о случайном характере распределения кремний-кислородных тетраэдров в пленках SIPOS с низким содержанием кислорода (≤16% ат.%), что согласуется с данными работы [107], а образование нанокластеров субоксидных фаз, обнаруженное в работе [90] может быть обусловлено большим содержанием кислорода в пленках (C₀₂>40 ат.%).



Рисунок 70 - Зависимости относительного содержания кремниевых и кремний-кислородных тертраэдров Si-Si_yO_{4-y} в пленках SIPOS после травления ионным пучком Ar⁺ с энергией 3 кэВ в течении 5 минут от технологического параметра γ (квадратные точки). Звездочками представлено содержание фазы SiO_{0.47}, установленное по данным УМРЭС. Штриховой линией представлено общее содержание тетраэдров Si-Si₃O и Si-Si₂O₂, определнных с помощью РФЭС. Штрихпунктирными линиями представлены результаты оценки распределения кремний-кислородных тетраэдров в рамаках модели случайной связи.

оцененное в рамка	х модели случаино	ои связи.	
Образец		Данные РФЭС RB-модель	
	Si-Si ₄	Si-Si ₃ O	Si-Si ₂ O ₂
SIPOS γ=0	86%	12%	2%
	84%	15%	1%
SIPOS y=0,05	81%	16%	6%
	78%	20%	2%
SIPOS γ=0,10	72%	26%	2%
	71%	26%	3%
SIPOS y=0,15	70%	26%	4%
	67%	28%	5%

Таблица 14 Относительное содержание кремниевых и кремнийкислородных тертраэдров Si-Si_yO_{4-у} в пленках SIPOS по данным РФЭС после травления ионным пучком Ar⁺ с энергией 3 кэВ в течении 5 минут, и оцененное в рамках молели случайной связи Таким образом, согласно данным РФЭС кислород в пленках SIPOS (в диапазоне концентраций ~8-16 ат.%) содержится преимущественно в виде кремний-кислородных тетраэдров типа Si-Si₃O (до ~25% в случае пленки с C_{02} ~16 ат.%), а также в незначительном количестве (менее 5%) в виде тетраэдров типа Si-Si₂O₂. При этом, корреляция экспериментальных данных с моделью случайной связи (с точностью 1-4%) свидетельствует о случайном характере распределения кремний-кислородных тетраэдров в пленках SIPOS с низким содержанием кислорода ($\leq 16\%$ ат.%).

Результаты оценки содержания кремний кислородных тетраэдров в пленках SIPOS с содержанием кислорода ≤16 ат.%, полученные в настоящей работе, трудно сравнивать с литературными данными, поскольку в большинстве работ исследовали пленки с гораздо более высоким содержанием кислорода (30-40 ат.%) (рисунок 71).



Рисунок 71 – Сопоставление результатов оценки относительного содержания фаз Si и SiO_x в пленках SIPOS с различным содержанием кислорода, полученных в настоящей работе с помощью метода РФЭС (пустые звездочки) с данными работ [94,98,107,108]. Красными звездочками представлено содержание фазы SiO_{0.47}, установленное по данным УМРЭС.

Если рассматривать диапазон концентраций О ~5-15 ат.%, то в литературе имеются только две работы [98,107], в которых общее содержание элементарного кремния в пленках SIPOS находится в достаточно хорошем согласии с полученным данными и уменьшается от ~85% до ~75% с увеличением концентрации кислорода (синие символы на рисунке 71).

При этом данные о формировании кремний-кислородных тетраэдров, полученные в диссертации, имеют наилучшее согласие с данными, приведенными в работе [107], где в пленке SIPOS с C₀₂~10 ат.% преобладают тетраэдры Si-Si₃O (~6,7%) (наполовину пустые кружки на рисунке 71), а также формируется небольшое количество тетраэдров Si-Si₂O₂ и Si-SiO₃. При этом расхождения в содержании кремний-кислородных тетраэдров, установленном в данной работе и в работе [98] могут быть обусловлены различием в способах травления поверхности образцов. Поскольку в работе [107] поверхностный оксид удалялся потоком паров HF, которые активнее взаимодействуют с оксидными фазами, то такой способ мог привести к селективности процесса травления. В тоже время в работе [98] наблюдается обратная ситуация, где в указанном диапазоне концентраций кислорода обнаружены фазы SiO₂ и субоксида SiO_{0.86} (наполовину закрашенные ромбы на рисунке 71), что может быть связано с влиянием поверхностного оксида, поскольку в данной работе для регистрации РФЭС Si2p спектров в более глубоких слоях изменяли угол регистрации фотоэлектронов без применения травления поверхностного оксида.

Таким образом, из сравнения полученных данных с литературными видно, что информация о влиянии кислорода на фазовый состав пленок SIPOS, полученных при одинаковых технологических условиях, может сильно разниться по причине отличий в способах диагностики и пробоподготовки. Исходя из этого отчетливо видно преимущество неразрушающих методов диагностики. Поэтому для проведения таких сложных исследований, как анализ соотношения между нанокристаллическими и аморфными фазами кремния в пленках SIPOS, в

122

дополнение к неразрушающему методу УМРЭС была использована спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС).

3.4 Анализ соотношения аморфных и нанокристаллических фаз кремния в пленках SIPOS с помощью КРС спектроскопии

Для анализа влияния содержания кислорода в пленках SIPOS на соотношение между нанокристаллическими и аморфными фазами кремния, а на размеры *nc*-Si были получены KPC спектры (длина волны возбуждающего излучения λ =532 нм) пленок SIPOS, которые представлены на рисунке 72.



Рисунок 72 – Спектры КРС (длина волны возбуждающего излучения λ =532 нм) в пленках SIPOS с различными значениями γ (точки) и результат их разложения (сплошные линии) на кристаллическую, нанокристаллическую и аморфную компоненты функциями Гаусса (пунктирные линии). Сплошными линиями приведены спектры КРС a-Si и c-Si из работы [255].

Экспериментальные спектры КРС в пленках SIPOS с различными значениями у представлены точками вместе с результатами их разложения функциями Гаусса (сплошные линии) на компоненты, соответствующие кристаллической, нанокристаллическим (различных размеров) и аморфным фазам кремния, параметры которых приведены в таблице 15. Результаты моделирования спектров представлены красными сплошными линиями на экспериментальных спектрах. Верхний спектр КРС принадлежит монокристаллической подложке Si, на которые осаждались пленки SIPOS, а нижние спектры КРС a-Si и c-Si приведены из работы [255] в качестве эталонных спектров для сравнения.

Таблица 15 – Значения положения, полуширины и интегральной интенсивности компонент ТО-моды кремния КРС спектров пленок SIPOS с различным содержанием кислорода.

	c-Si	(d1)	nc-Si (d2)		nc-Si (d3)		a-Si		
Номер	Полож,	FWHM,	Полож,	FWHM,	Полож,	FWHM,	Полож,	FWHM,	
образца	см-1	см-1	см-1	см-1	см-1	см-1	см-1	см ⁻¹	
	I _c , Интегр. Инт.		I _{c2} , Интегр. Инт.		Inc, Инте	Inc, Интегр. Инт.		I _a , Интегр. Инт.	
Si	521	5.5							
подложка	8	.7						I	
SIPOS	521	6	518	12	500	20	480	63	
(γ=0)	6	.8	4	.2	1.4		1.1		
SIPOS	520	8.6	517	15	500	27	480	63	
(γ=0.05)	8	.1	5	.8	4	4.1		6.3	
SIPOS			517	15	500	27	480	63	
(γ=0.1)			13		(5	18		
SIPOS			514	17.5	500	33.5	470.8	63	
(γ=0.15)			5	.2	15.1		56.7		

Приведенные на рисунке 72 данные КРС спектроскопии свидетельствуют о постепенной аморфизации пленок с ростом содержания связанного кислорода в образцах SIPOS с увеличением значений у. Комбинационное

рассеяние обнаруживает, что даже при значении у=0, т.е. в пленке нелегированного кислородом нанокристаллического кремния, наблюдается уширение спектра по сравнению с монокристаллическим кремнием и появляется дополнительный максимум при ∆v ≈500 см⁻¹. Моделирование и анализ спектра позволяет утверждать в соответствии с работами [253-257] о наличии в пленке нанокристаллов с размерами ≥15 нм, о чем свидетельствует самый интенсивный узкий пик при $\Delta v=521$ см⁻¹, что не противоречит данным рентгеновской дифракции о наличии нанокристаллов в этом образце со средними размерами d₁ около 75 нм и 25 нм. Кроме того, проявление более слабого широкого пика при $\Delta v \approx 518$ см⁻¹ и особенно при $\Delta v \approx 500$ см⁻¹ – свидетельствует о наличии в этой пленке более мелких нанокристаллов с размерами d₂ ~4-6 нм и d₃~1-2 нм соответственно [254-257]. В КРС спектре этого образца возможно также присутствие небольшого количества аморфной фазы, проявляющейся в ненулевой интенсивности в области ∆v ≈480 см⁻¹ [253-257]. Однако ее содержание составляет не более 10% (таблица 16), что согласуется с данными УМРЭС [285].

Введение в небольшом количестве кислорода (γ =0,05) приводит к заметным изменениям в спектре КРС (рисунок 72). Главный максимум смещается и распадается на 2 компоненты с положением 520 см⁻¹ и 517 см⁻¹, соответствующих нанокристаллам со средними размерами d₁~10-15 нм и еще более мелких d₂~4-6 нм. Существенный рост интенсивности в области $\Delta v \approx 500$ см⁻¹ и 480 см⁻¹ (рисунок 72) свидетельствует о росте относительного вклада нанокристаллов d₃~1-2 нм ($\Delta v \approx 500$ см⁻¹) и о заметном вкладе аморфной фазы около 25% ($\Delta v \approx 480$ см⁻¹).

При увеличении содержания кислорода в пленке до $\gamma=0,1$ в спектре КРС исчезает вклад крупных кристаллов, что приводит к смещению максимума КРС до 517 см⁻¹ и росту интенсивности при $\Delta v \approx 500$ см⁻¹. При этом существенно увеличивается вклад сигнала от аморфного кремния до ~50 %. Мелкие нанокристаллы проявляются при $\Delta v \approx 517$ см⁻¹ (d₂ ~ 5 нм) и $\Delta v \approx 500$ см⁻¹ (d₃ ~ 1-2 нм).

При увеличении значения γ=0,15 в спектре КРС преобладает вклад от аморфной фазы (~75 %), наряду со вкладом в рассеяние от нанокристаллов ~1-2 нм (рисунок 72).

Образец <i>c</i> -Si, % <i>a</i> -Si, %	Средние размеры <i>nc</i> -Si, нм					
	<i>c</i> -Si, %	<i>a</i> -Si, %	(Относительное содержание nc-Si			
			разных размеров)			
			d ₁ >15 нм (55%)			
SIPOS γ=0	90%	10%	d₂ ~4-6 нм (34%)			
			d ₃ ~1-2 нм (11%)			
	75%		d ₁ >15 нм (45%)			
SIPOS γ=0.05		25%	d ₂ ~4-6 нм (32%)			
			d ₃ ~1-2 нм (23%)			
SIDOS $u=0.1$	500/	500/	d ₂ ~4-6 нм (68%)			
SIPOS <i>y</i> =0.1	30%	30%	d ₃ ~1-2 нм (32%)			
SIDOS ~ -0.15	2504	750/	d ₂ ~4-6нм (26%)			
SIPOS γ =0.15	25%	13%	d ₃ ~1-2 нм (74%)			

Таблица 16 – Соотношение кристаллических и аморфных фаз кремния, размеры нанокристаллов в пленках SIPOS по данным КРС.

Таким образом легирование поликремния кислородом приводит к постепенному уменьшению размеров кристаллитов от нескольких десятков до единиц нанометров и параллельному росту содержания аморфной фазы кремния от 10 до 75 мол.% при увеличении γ от 0 до 0,15. Полученные результаты оценки содержания аморфной фазы кремния в пленках SIPOS хорошо согласуются с данными УМРЭС (рисунок 73-а).



Рисунок 73 – Зависимость относительного содержания кристаллических и аморфных фаз на основе кремния в пленках SIPOS от технологического параметра γ . Звездочками, соедененными сплошными линиями приведены результаты УМРЭС, точками, соединенными штриховой линией – спектроскопии КРС, квадратными точками – РФЭС (а). Сопоставление зависимости относительного содержания фаз аморфного (*a*-Si, красные символы) и кристаллического (*c*-Si, синие символы) кремния, а также общего содержания неокисленного кремния (серые символы) в пленках SIPOS от содержания кислорода, установленные в настоящей работе с данными работ [95,98,123,131] (b).

Полученные с помощью методов УМРЭС и КРС, данные о влиянии кислорода на соотношение фаз аморфного и нанокристаллического кремния в пленках SIPOS коррелируют с немногочисленными данными, имеющимися в литературе [95,98,123,131] и полученными с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 73-b). При этом значения содержания фазы *a*-Si, полученные в данной работе, примерно на 10% ниже, по сравнению с данными работы [98], что может быть обусловлено увеличением вклада фазы *a*-Si в процессе «утонения» образцов, необходимого для проведения исследований методом ПЭМ, а также ошибкой в оценке содержания фазы *a*-Si, вызванной низким контрастом между фазами *a*-Si и *a*-SiO_x на ПЭМ изображениях. В то же время расхождения с данными работы [95], где анализ фазового состава проводился также методом УМРЭС, по всей видимости

127

обусловлено ошибкой в определении концентрации кислорода методом энергодисперсионной спектроскопии, применяемом в работе [95].

Сопоставление результатов оценки размеров нанокристаллов методами КРС спектроскопии и рентгеновской дифракции показывают, что в пленках SIPOS, даже полученных без добавления кислорода, формируются как минимум 4 массива нанокристаллов кремния, существенно отличающихся по размерам: $D_1 \sim 75$ нм, $D_2 \sim 25$ нм, $D_3 \sim 4$ -6 нм и $D_4 \sim 1$ -2 нм (рисунок 74-а). Добавка кислорода в соотношении $\gamma \leq 0,1$ приводит к уменьшению размеров *nc*-Si массивов D_1 и D_2 до ~ 25 нм и 10 нм, соответственно. При этом с увеличением содержания кислорода в пленках SIPOS содержание более крупных нанокристаллов D_1 заметно снижается, а содержание массивов мелких *nc*-Si наоборот увеличивается.



Рисунок 74 – Зависимость относительного содержания массивов нанокристаллов кремния различных размеров D_1 (~75-25 нм) и D_2 (~10 нм), установленныое с помощью рентгеновской дифракции и массивов d1(>15 нм), d2(~4-6 нм) и d3 (~1-2 нм), определенной методом КРС спектроскопии (a); Сопоставление зависимость средних размеров нанокристаллов кремния в пленках SIPOS от содержания кислорода, определенной в настоящей работе (звездочки) с данными работ [85,90,95,98,117,119,128,130].

Полученные значения средних размеров *nc*-Si массивов D₁, D₂, и D₃ коррелируют со значениями размеров нанокристаллов, полученными в различных работах [85,90,95,98,117,119,128,130] для пленок в диапазоне

концентраций кислорода ~5-15 ат.% (рисунок 74-b). Однако, во всех работах приводятся данные о наличии только одного массива нанокристаллов кремния, средний размер которых уменьшается с увеличением содержания кислорода в пленках SIPOS. Учитывая, что по мере увеличения содержания кислорода в пленках от 8 до 16 ат.% наилучшее согласие значений размеров nc-Si, имеющихся в литературных данных [85,90,95,98,117,119,128,130] и настоящих результатов, постепенно смещается от массива D_1 к массиву D_4 , в соответствии с перераспределением содержания данных размеров nc-Si, что может быть обусловлено чувствительностью методов диагностики, применяемых авторами работ [85,90,95,98,117,119,128,130], к определенному размеру нанокристаллов кремния. Другими словами, метод рентгеновской дифракции чувствителен к размерам *nc*-Si ≥10 нм, в то время как методы просвечивающей электронной микроскопии и КРС спектроскопии позволяют идентифицировать нанокристаллы Si с размерами менее 1 нм, однако характеризуются сильной латеральной локальностью. Поэтому если учесть, увеличением концентрации кислорода SIPOS ЧТО с В пленках преимущественный размер nc-Si в пленке уменьшается от ~75 нм до ~1-2 нм, при этом нанокристаллы других размеров также присутствуют, то в зависимости от выбранной методики исследования в одних и тех же объектах будут обнаруживаться *nc*-Si совершенно различных размеров. На основе всех проведенных исследований структуры и фазового состава пленок SIPOS методами РД, УМРЭС, РФЭС и КРС предлагаются вероятные модели пленок с различным содержанием кислорода (рисунок 75).



Рисунок 75 – Вероятные модели пленок SIPOS с различным содержанием кислорода.

Как видно из рисунка 75-а пленка SIPOS, полученная методом CVD без добавления N_2O , является нанокристаллической с различным размером *nc*-Si. Добавка кислорода в соотношении $\gamma \ge 0.05$ (C₀~10 ат.%) приводит к резкому увеличению содержания *a*-Si и уменьшению средних размеров и доли (рисунок 75-b-d). Кроме того, нанокристаллического кремния при относительно небольшом уровне легирования кислородом ($C_0 \le 16$ at.%) атомы кислорода встраиваются в структурную сетку аморфного кремния в виде тетраэдров Si-Si₃O и Si-Si₂O₂ и количество связанного кислорода определяет количество данных тетраэдров. Далее рассмотрим, как влияет изменение фазового состава и структуры полуизолирующего кремния на его электрические свойства.

3.5 Исследования электрических свойств пленок SIPOS

В процессе измерения ВАХ было обнаружено, что значения тока сначала сильно уменьшаются, а затем стабилизируется со временем, при этом с увеличением концентрации кислорода в образцах от минимального, когда $\gamma = N_2 O/SiH_4 = 0$, до максимального при $\gamma = 0,15$ время стабилизации увеличивается от 5 до 40 минут (таблица 17). Уменьшение величины тока со временем хорошо видно на зависимостях I(t) для каждого образца пленки

SIPOS, представленных на рисунке 76, измеренных при напряжении U=2,5 B, приложенному к исследуемым образцам пленок SIPOS.

При этом временные зависимости тока во всех образцах пленок SIPOS имеют экспоненциальный характер. Это особенно хорошо видно из рисунка 77, на котором приведены отнормированные временные зависимости тока для пленок SIPOS с различным содержанием кислорода, полученные при постоянном напряжении 2.5 В на выходе источника питания. Нормировку временных зависимостей тока для пленок SIPOS с различным содержанием кислорода проводили в соответствии с соотношением:

$$\frac{\Delta I}{I_{stable}} = \frac{I_0 - I_{stable}}{I_{stable}}$$
(34)

, где $I_0 = I(T=0)$ – величина тока в начальный момент времени, I_{stable} – величина стабилизировавшегося тока.



Рисунок 76 – Зависимости тока от времени после подачи напряжения 2,5 вольт на контактную пару A ($S_A=0,03~cm^2$) образцов SIPOS с различным содержанием кислорода, определяемого технологическим параметром $\gamma=N_2O/SiH_4=0\div0,15$.



Рисунок 77 — Отнормированные зависимости тока от времени после подачи напряжения 2,5 вольт на контактную пару A ($S_A=0,03 \text{ см}^2$) образцов SIPOS с различным содержанием кислорода, определяемого технологическим параметром $\gamma=N_2O/SiH_4=0\div0,15$.

Похожие зависимости тока от времени наблюдались в работе [280] в пленках аморфного кремния, где время «стабилизации» тока составляло около 5 минут, и является близким к значению для пленки SIPOS с γ =0 (таблица 17), что может быть связано наличием около 15% фазы *a*-Si в пленке.

,	Габ	ли	ца 17 – Время стабилиз	ации т	ГОК	а и ве	еличина	отношен	ия	начального
тока	I_0	К	стабилизированному	току	Ι	для	пленок	SIPOS	c	различным
содер	эжа	ние	ем кислорода							

Οδηγραμ	Время стабилизации	Отношение тока		
Образец	тока Т, мин	Δ I/Istable, %		
SIPOS $\gamma=0$	5	5		
SIPOS $\gamma=0,05$	10	20		
SIPOS $\gamma=0,1$	40	50		
SIPOS $\gamma=0,15$	40	50		

Кроме того, с ростом технологического параметра $\gamma=N_2O/SiH_4$ растет величина отношения начального тока I_0 к стабилизированному току *I*. В пленках SIPOS с высоким содержанием кислорода (полученных при технологическом параметре $\gamma=N_2O/SiH_4\geq0,1$) отношение $\Delta I/Istable$ достигает ~50%, а время стабилизации составляет около 40 минут.

Поэтому для получения стабильных и надежных результатов при измерении вольт-амперных характеристик, значения тока регистрировались с учетом времени стабилизации, т.е. в каждой точке по напряжению, приложенному к исследуемому образцу, регистрация тока производилась спустя время, необходимое для полной стабилизации тока. Данный подход заметно повышает точность измерений вольт-амперных характеристик, но является крайне трудоёмким.

Поскольку исследуемые пленки SIPOS могут быть чувствительны к полярности тока, то необходимо выявить наличие вентильных эффектов. Поэтому для проверки чувствительности пленок к смене полярности мы провели измерения ВАХ пленки SIPOS с γ =0 на контактной паре D (S_D=0,005 см²), подавая сначала прямое напряжение в диапазоне напряжений от 0 до 5 В, а после такое же обратное напряжение в диапазоне от 0 до -5 В (рисунок 78). Из рисунка 78 хорошо видно, что и прямая, и обратная ветви вольт-амперной характеристики пленки SIPOS с γ =0 являются линейными и симметричными. Кроме того, в таких высокоомных объектах могут возникать емкостные эффекты, для проверки наличия, которых ВАХ той же пленки SIPOS с γ =0 были сняты в 2-х режимах:

1) с увеличением напряжения от 0 до |5| В (результаты приведены на рисунке 58 закрашенными точками);

2) с уменьшением напряжения от |5| до 0 В (результаты приведены на рисунке 58 пустыми точками).

Как видно из рисунка 78, зарегистрированные значения тока в пленке SIPOS с γ=0, как в режиме «увеличения напряжения», так и в режиме

«уменьшения напряжения» очень близки и хорошо ложатся и являются симметричными при смене полярности напряжения.



Рисунок 78 – ВАХ пленки SIPOS, полученной при значении технологического параметра $\gamma = N_2 O/SiH_4 = 0$. ВАХ измерены на контактной паре D (S_D=0,005 см²); закрашенными точками обозначены ВАХ, измеренные в режиме «увеличения» напряжения от 0 до 5 В, а пустыми – в режиме «уменьшения» напряжения от 5 до 0 В.

Учитывая достаточно длительное время релаксации тока, а также тот факт, что вольт-амперная характеристика пленки SIPOS, полученной без добавления кислорода в технологический реактор, является линейной и симметричной в независимости от полярности приложенного напряжения, а также не обладает емкостными эффектами, в целях экономии времени в дальнейшем измерялись только прямые ветви ВАХ в режиме на увеличение напряжения от 0 до 5 В.

На рисунке 79 представлены ВАХ пленок SIPOS с различным содержанием кислорода, измеренные на контактных площадках различной

площади ($S_A=0,03 \text{ см}^2$, $S_B=0,02 \text{ см}^2$, $S_C=0,01 \text{ см}^2$ и $S_D=0,005 \text{ см}^2$) в диапазоне напряжений от 0 до 5 В. Из ВАХ пленок SIPOS (рисунок 79) хорошо видно, что величина тока зависит от геометрических параметров контактных площадок.



Рисунок 79 — Прямые ветви ВАХ пленок SIPOS с различным содержанием кислорода. Буквами А, В, С, D обозначены ВАХ, измеренные на контактах различной площади 0,03, 0,02, 0,01 и 0,005 см² соответственно.

Для наглядности изменения величины тока в зависимости от содержания кислорода в пленках SIPOS вольт-амперные характеристики всех образцов, измеренные на контактной паре A ($S_A=0,03 \text{ см}^2$) приведены на одном графике (рисунок 80). Из рисунка 80 явно видно резкое падение тока (более чем на порядок), протекающего через образец при одинаковом напряжении, при появлении кислорода в составе пленки SIPOS с $\gamma=0,05$ по сравнению с пленкой SIPOS с $\gamma=0$, не содержащей кислорода. При дальнейшем увеличении

параметра γ от 0,05 до 0,15 величина регистрируемого тока продолжает плавно уменьшаться.

136



Рисунок 80 – ВАХ пленок SIPOS с различным значением γ , измеренные на контактной паре А (S_A=0,03 см²).

Поскольку ВАХ являются линейными в измеряемом диапазоне напряжений, т.е. в этом случае выполняется закон Ома, что позволяет легко рассчитать сопротивление пленок. Результаты расчета сопротивления по вольт-амперным характеристикам пленок SIPOS с различным содержанием кислорода приведены в таблице 18.

пленок SIPOS, рассчитанные по вольт-амперным характеристикам						
05		R	ρ, Ом∙см			
Ооразец	A	В	С	D	A	
	0,03 см ²	0,02 см ²	0,01 см ²	0,005 см ²	0,03 см ²	
SIPOS	$5.5 \cdot 10^9$	5.10 ⁹	$6.5 \cdot 10^9$	$9.3 \cdot 10^9$	5 50.10 ⁸	
γ=0	5.5 10	5 10	0.5 10	7.5 10	5,50 10	

 $1.1 \cdot 10^{11}$

1.9.1011

 $2.5 \cdot 10^{11}$

 $1.3 \cdot 10^{11}$

 $2.8 \cdot 10^{11}$

 $3 \cdot 10^{11}$

 $1,05 \cdot 10^{10}$

1,60.1010

 $1.90 \cdot 10^{10}$

 $9.8 \cdot 10^{10}$

1.5.1011

 $1.8 \cdot 10^{11}$

 $1 \cdot 10^{11}$

 $1.7 \cdot 10^{11}$

 $2 \cdot 10^{11}$

SIPOS

 $\frac{\gamma=0,05}{\text{SIPOS}}$

 $\frac{\gamma=0,1}{\text{SIPOS}}$

 $\gamma = 0,15$

Таблица 18 – Значения сопротивления *R* и удельного сопротивления р пленок SIPOS, рассчитанные по вольт-амперным характеристикам

Сравнивая полученные по ВАХ значения сопротивлений пленок SIPOS была обнаружена зависимость сопротивления исследуемых пленок SIPOS с различным содержанием кислорода от геометрических параметров контактных площадок (диаметра и расстояния между ними). Для расчета удельного сопротивления с использованием геометрических параметров алюминиевых контактов было использовано соотношение:

$$R = \rho \frac{L}{D \cdot d} \qquad (35)$$

где R – сопротивление, ρ – удельное сопротивление, D – диаметр алюминевого контакта, L – расстояние между центрами контактов, d – толщина пленки.

Пользуясь соотношением (35) и значениями *R*, измеренными на контактах наибольшей площади (0.03 см²), а, следовательно, наиболее усредненными, были проведены оценки удельного сопротивления ρ пленок SIPOS, которые представлены в таблице 18 и виде зависимости $\rho(\gamma)$ на рисунке 81. Как видно из рисунка 81, изменение содержания N₂O в газовой смеси в пределах изменения γ =0÷0.15 позволяет увеличить удельное сопротивление пленок SIPOS примерно на два порядка от ~5.5·10⁸ до ~1.9·10¹⁰ Ом·см.



Рисунок 81 – Изменение удельного сопротивления пленок SIPOS в зависимости от значения технологического параметра *γ*.

Полученные значения удельного сопротивления пленок SIPOS с содержанием кислорода ~8÷16 ат.% более чем на два порядка превышают величины, имеющиеся в литературе [66,85,96-98,115,132,133] (рисунок 82-а).



Рисунок 82 — Споставление зависимости удельного сопротивления пленок SIPOS от содержания кислорода (а) и от технологического параметра $\gamma = N_2 O/SiH_4$ (b), установелнными в настоящей работе (красные звездочки) с данными работ [66,85,96-98,115,132,133]

Такой разброс значений р может быть связан как минимум с тремя факторами: 1) различиями в структуре данных пленок SIPOS и исследуемых авторами работ [66,85,96-98,115,132,133], ввиду высокой чувствительности пленок SIPOS к технологическим условиям их получения; 2) погрешностью в определении содержания кислорода в пленках SIPOS, возникающей в результате различной чувствительности к концентрации кислорода методов РФЭС, РОР и ВИМС; 3) различиями в способах измерения удельного сопротивления высокоомных пленок SIPOS. В пользу второго утверждения говорит более близкое согласие величин ρ , измеренных в данной работе и работах [96,98], в случае сопоставления данных в координатах $\rho(\gamma)$ (рисунок 82- b).

Для оценки энергии активации проводимости были проведены измерения сопротивления пленок в зависимости от температуры в интервале 295К – 500К. Для примера на рисунке 83 приведены ВАХ пленки SIPOS с γ =0, полученные при различных температурах. Из рисунка 83 хорошо видно, что с повышением температуры измеряемый ток увеличивается почти на два порядка.



Рисунок 83 – ВАХ пленки SIPOS с технологическим параметром γ=0, измеренные при разных температурах. Черными точками обозначены ВАХ измеренные в режиме нагрева образца; Белыми точками – в режиме остывания образца.

На рисунке 84 приведены зависимости проводимости пленок, полученных при разных значениях γ в указанном диапазоне температур. Из представленных зависимостей видно, что введение кислорода в пленку не только приводит к росту ее сопротивления, но и к увеличению энергии активации проводимости. Для пленки SIPOS, полученной без добавления закиси азота к силану, линейная зависимость $ln\sigma(1/T)$ имеет угол наклона, по которой определяется величина энергии активации проводимости 0,56 эВ, соответствующая кремнию. Появление кислорода в пленке SIPOS при γ =0,05 вызывает рост сопротивления (рисунок 84), но слабо влияет на величину энергии активации (таблица 19). Однако дальнейшее увеличение содержания связанного кислорода в слоях SIPOS, полученных при γ =0.1, приводит к небольшому уменьшению угла наклона в температурной зависимости $ln\sigma(1/T)$ в области низких температур (T ≤385K, рисунок 84).



Рисунок 84 – Температурная зависимость электрической проводимости пленок SIPOS, полученных при различных значениях технологического параметра у.

Образец	<i>Е</i> _a , эВ	⊿ <i>Е</i> _g , эВ
SIPOS γ=0	0,56	1,12
SIPOS γ=0,05	0,57	1,14
SIPOS γ=0,1	0,59	1,18
SIPOS γ=0,15	0,63	1,26

Таблица 19 — Значения энергии активации проводимости Ea и термической ширины ΔEg запрещенной зоны пленок SIPOS

При максимальной концентрации кислорода исследуемого нами интервала значений γ=0.15 в низкотемпературной области пленки SIPOS явно обнаруживается участок с меньшей энергией активации. Однако согласно литературным данным [90,104,105,109], для адекватной оценки энергии активации на этом участке необходимо охлаждать образцы до ~150 К. В высокотемпературной области этой пленки при T ≥385K угол наклона зависимости $\ln\sigma(1/T)$ и соответственно энергия активации возрастает до 0,63 эВ. Увеличение энергии активации можно объяснить формированием фазы субоксида SiO_x шириной запрещенной С 30НЫ, превосходящей величину кремния. Подобное увеличение соответствующую энергии активации проводимости в области температур (Т >300К) с увеличением пленке наблюдалось в работах [105,107], содержания кислорода В представленные в которых значения Е_a высокотемпературного участка зависимости lno(1/T) находятся в хорошем согласии с данной работой (рисунок 85-а). При этом термическая ширина запрещенной зоны пленок SIPOS увеличивается от 1,12 эВ до 1,26 эВ с ростом содержания кислорода от $\gamma = 0$ до $\gamma = 0,15$, что также согласуется с данным работ [92,104,109,135] (рисунок 85-b).



Рисунок 85 – Сопоставление зависимостей энергии активации проводимости (а) и ширины запрещенной зоны (b) пленок SIPOS от содержания кислорода, полученными в настоящей работе (звездочки) с данными работ [66,92,97,104,105,109,134,135].

3.6 Выводы

Таким образом, слои SIPOS, полученные по стандартной технологии осаждения кремния из газовой фазы при низком давлении LP CVD, температуре 625 °C и расходе силана SiH₄ 8 л/ч с добавлением N₂O в качестве источника кислорода при различных значениях γ (N₂O/SiH₄)=0÷0.15, имеют сложный фазовый состав нанокомпозитов, состоящих из нанокристаллов кремния, размеры которых определяются количеством связанного с кремнием кислорода, погруженных в аморфную среду/матрицу из кремниевых и кремний-кислородных кластеров.

В пленках SIPOS, даже полученных без добавления кислорода, формируются как минимум четыре массива нанокристаллов кремния, существенно отличающихся по размерам: ~75 нм, ~25 нм, ~4-6 нм и ~1-2 нм. Увеличение содержания кислорода в слоях SIPOS от $\gamma=0$ до $\gamma=0.15$, приводит к уменьшению размеров массивов более крупных нанокристаллов от ~75 нм до ~25 нм и от ~25 до ~10 нм, соответственно, при этом средние размеры массивов мелких нанокристаллов не изменяются. Кроме того, с увеличением содержания кислорода в пленках SIPOS содержание более крупных нанокристаллов кремния заметно снижается, а содержание массивов мелких нанокристаллов наоборот увеличивается.

Кислород в структурной сетке аморфного кремния содержится в связанном виде кремний-кислородных тетраэдров преимущественно типа Si-Si₃O (до ~25% при γ =0,15) и в незначительном количестве в виде тетраэдров типа Si-Si₂O₂ (менее 5% при γ =0,15) без образования диоксида SiO₂. При этом, корреляция экспериментальных данных с моделью случайной связи свидетельствует о случайном характере распределения кремний-кислородных тетраэдров в пленках SIPOS с низким содержанием кислорода (\leq 16% ат.%).

Эти нелинейные качественные и количественные изменения атомного строения слоев SIPOS под воздействием связанного кислорода не только увеличивают на два порядка удельное сопротивление пленок также нелинейно, но и увеличивают энергию активации проводимости по сравнению с кремнием при температурах выше комнатной. Глава 4. Исследования перестройки структуры, фазового состава и оптических свойств пленок a-SiOx с нанокластерами кремния при импульсном фотонном отжиге

4.1 Исследования перестройки структуры пленок *a*-SiO_x с нанокластерами кремния при импульсном фотонном отжиге методом рентгеновской дифракции

Пленки с нанокластерами и нанокристаллами кремния, помещенными в диэлектрическую матрицу, представляют интерес в основном для приложений оптоэлектроники, при ЭТОМ оптические свойства главным образом определяются размером и концентрацией нанокластеров/нанокристаллов, или другими словами степенью пересыщения диэлектрической матрицы (SiO₂, SiO_x , Si_3N_4 и др.) элементарным кремнием. При этом в случае использования в качестве диэлектрической матрицы оксидов кремния применяются либо диоксид кремния SiO₂, либо субоксиды SiO_x с высокой стехиометрией ($x \ge 1.5$) [141-166]. Такие пленки SiO_x, пересыщенные кремнием, в литературе принято характеризовать содержанием нанокластеров/нанокристаллов кремния (или степенью пересыщения кремнием), а не содержанием кислорода, как это делается в случае пленок SiO_x с малым содержанием кислорода, например, в случае пленок SIPOS. Поэтому в данной главе диссертации будет рассматриваться влияние импульсного фотонного отжига на трансформацию структуры, фазового состава и оптических свойств пленок SiO_x при кристаллизации нанокластеров *a*-Si в зависимости от содержания *ncl*-Si в пленках.

Предыдущие исследования научных коллективов кафедры ФТТ ВГУ и ФТИ им. А.Ф. Иоффе [144,260] показали, что пленки *a*-SiO_x:H с нанокластерами кремния, полученные методом PECVD, являются аморфными, при этом положение спектров ФЛ и оптического поглощения главным образом определяются концентрацией *ncl*-Si. Сильную зависимость положения спектров ФЛ можно наблюдать в пленках *a*-SiO_x:H с существенно
разным содержанием нанокластеров ncl-Si 15 %, 50 % и 53 % [144,260], поэтому пленки данных составов и были выбраны для проведения кристаллизации нанокластеров кремния в рамках настоящей работы. Предварительные исследования методом рентгеновской дифракции показали, что импульсный фотонный отжиг пленок *a*-SiO_x с *ncl*-Si дозой 140 Дж/см² не приводит к кристаллизации нанокластеров в пленке. Поэтому для пленок всех составов был проведен дополнительный отжиг в 180 Дж/см². После такого отжига двумя дозами 140 Дж/см² + 180 Дж/см² на дифрактограммах пленок SiO_x 86) дифракционных рефлекса (рисунок появились два ОТ кристаллических фаз при $2\theta = 23.94^{\circ}$ и 28.9 °.



Рисунок 86 – Дифрактограммы эталонного порошка Poly-Si и образцов *a*-SiO_x:Н после ИФО 140+180 Дж/см² с содержанием *ncl*-Si – 15%, 50% и 53%.

Рефлекс при 28.9 ° соответствует межплоскостным расстояниям с d=3.13 Å, а при 23.94 ° – d=3.71 Å. Плоскость с d=3.13 Å относится к кристаллическому кремнию [262] и появление этого рефлекса связано с кристаллизацией нанокластеров кремния в нанокристаллы, а рефлекс с d=3.71 Å можно объяснить образованием кристаллитов гидроокиси кремния H₆O₇Si₂

[263] (рисунок 86). Образование гидроокиси $H_6O_7Si_2$ при отжиге можно объяснить тем, что исходные пленки SiO_x , полученные в магнетронной плазме, содержат большое количество водорода, который при нагреве легко вступает в реакцию с радикалами SiO_x .

Сопоставительный анализ дифрактограмм образцов с различным содержанием нанокластеров кремния от ~15 % до 53 % обнаруживает, что изменение на дифрактограммах носят ожидаемый характер (рисунок 86). В пленке с небольшим содержанием нанокластеров кремния наиболее интенсивный рефлекс обусловлен гидрооксидом $H_6O_7Si_2$, а рефлекс от *c*-Si достаточно слабый (рисунок 86) и четко регистрируется только при съемке с накоплением (рисунок 87-а). В образце с содержанием нанокластеров около 50 % интенсивность кремниевого (c-Si) рефлекса Si(111) резко возрастает. Но интенсивность рефлекса от гидрооксида остается чуть более высокой. В образце с максимальной концентрацией кремниевых кластеров после отжига рефлекс кристаллического кремния становится преобладающим (рисунок 86). Таким образом можно считать, что рост концентрации нанокластеров кремния в пленке SiO_x при отжиге приводит к росту числа нанокристаллов кремния так, что интенсивность рефлекса Si(111) возрастает примерно на порядок (таблица 20).

Таблица 20 – Положение и интенсивности рефлексов на дифрактограммах пленок a-SiO_x с различным содержанием *ncl*-Si при съемке без накопления

Sample	Phase assignment	XRD Line Position 20, deg.	d-spacing	Intensity, cts	Rel. Intensity, %
ncl-Si 15 %	H ₆ O ₇ Si ₂	23.936	3.7146	396.35	100.00
	Si(111)	28.490	3.1304	45.66	11.52
ncl-Si 50 %	H ₆ O ₇ Si ₂	23.932	3.7152	282.27	100.00
	Si(111)	28.466	3.1330	222.54	78.84
ncl-Si 53 %	H ₆ O ₇ Si ₂	23.940	3.7140	331.27	9.47
	Si(111)	28.492	3.1301	3496.97	100.00

Детальный анализ рефлекса Si(111) в пленке с максимальным содержанием кристаллитов кремния обнаруживает у рефлекса кремния широкий пьедестал, поэтому область этого рефлекса была зарегистрирована дополнительно с заметно большим накоплением сигнала (рисунок 87-а). Сьемка с большим накоплением подтвердила, что кроме узкого рефлекса имеется еще и существенно более широкий, что говорит об образовании в пленке нанокристаллов существенно меньших размеров. В связи с этим дифракционные кривые были промоделированы с помощью функции Гаусса и разложены на несколько компонент (рисунок 87-а).

При малом содержании нанокластеров кремния (~15 %) в исходной пленке SiO_x достаточно отчетливо можно выделить при моделировании две компоненты D_1 и D_2 (рисунок 87-а), для каждой из которых был проведен расчет размеров кристаллитов по формуле Дебая-Шеррера: $L = k\lambda/\beta \cdot cos\theta$, где L – размер области когерентного рассеяния, θ – брэгговский угол, λ – длина волны рентгеновского излучения, β – уширение рефлекса на середине его высоты, которое определяется разностью полуширин рефлекса исследуемой пленки и поликристаллического эталона и позволяет оценить размеры кристаллитов. Одна компонента D₁ с узким рефлексом Si(111) дает размеры кристаллитов более 100 нм, относительное количество которых около 15 %. Вторая компонента рефлекса достаточно широкая И соответствует нанокристаллам со средним размером ~9 нм и их относительное количество составляет 85%. При этом узкая компонента дифракционного рефлекса, обусловленная крупными (≥100 нм) нанокристаллами, имеет небольшое смещение в сторону больших углов на 0,09° (таблица 21), а широкая – на 0,12°, что свидетельствует об уменьшении параметров решетки нанокристаллов кремния по сравнению с объемным материалом. Для пленки с исходной концентрацией кластеров кремния в матрице SiO_x около ~50 % согласно рисунку 87-b рефлекс Si(111) возрастает по интенсивности примерно в 4-5 раз и его можно представить также в виде суммы 2-х разных по ширине рефлексов. Самый интенсивный и узкий из них также обусловлен крупными $(\geq 100 \text{ нм})$ кристаллитами *c*-Si и их количество увеличивается до ~25%. Более широкая вторая компонента дает оценочные значения размера кристаллитов в

~6 нм и их вклад составляет ~75%. При этом обе компоненты разложения дают значения межплоскостного расстояния близкого к значению d=3,1399 Å для плоскости Si(111) (таблица 21). При этом широкая компонента D₂, т.е. обусловленная нанокристаллами малых (~6 нм) размеров, чуть-чуть смещена в сторону больших углов на $\Delta\theta$ ~0,024°, в то время как узкий рефлекс смещен на 0,07°. Это соответствует меньшим межплоскостным расстояниям на 0,025 Å и 0,008 Å, соответственно.



Рисунок 87 – Дифрактограммы пленок SiO_x с нанокластерами кремния после ИФО в области рефлекса Si(111) (точками) и его моделирование с помощью функции Гаусса (a-d); Зависимость относительного содержания массивов нанокристаллов кремния D1 (>100 нм) и D2 (<10 нм) в пленках SiO_x после ИФО (е).

В пленке с исходным содержанием элементарного кремния >50 % после отжига наблюдается очень сильный рефлекс Si(111), обусловленный крупными кристаллитами (≥100 нм), вероятность образования которых существенно выше чем в пленках с меньшим исходным содержанием кремния. Также в данной пленке наблюдается широкий рефлекс (рисунок 87-с, таблица 21) дающий значение размера области когерентного рассеяния ~8 нм. При этом широкая компонента смещена на 0,17° в сторону больших углов, в то время, как узкая смещена на 0,1° также в сторону больших углов (рисунок 87-с).

Таким образом, импульсно-фотонный отжиг пленок с различным исходным содержанием нанокластеров кремния в матрице SiO_x привел к ожидаемой кристаллизации этих кластеров и концентрация кристаллитов определяется исходной концентрацией нанокластеров. При этом во всех пленках, включая пленку с достаточно малым содержанием кластеров (~15%) при ИФО образуются два массива нанокристаллов с существенно различным значением размеров области когерентного рассеяния (рисунок 87-е). Даже при достаточно малом содержании нанокластеров кремния в пленке SiO_x отжиг приводит к образованию не только массива нанокристаллов с размером \geq 100 нм (таблица 21), относительное содержание которых в ~6 раз меньше чем мелких (таблица 21, рисунок 87).

Табли	ца	21 -	- Оценка	размеров	кри	исталлитов	Si	В	пленках	SiO _x	c
различным	1 CO,	держа	анием ncl-	Si.							

Номер образца	Номер рефлекса	Положение линии Si(111) K _{α1} , 2θ deg.	d-spacing, Å	FWHM of Si(111) $K_{\alpha l}$, 20 deg.	Размер кристаллитов L, нм (относительное содержание кристаллитов различного размера, %)
15 9/ mal Si	D1	28,4973	3,1296	0,112	>100 (~15%)
15 % <i>nci-</i> 51	D2	28,5260	3,1266	1,058	~9 (85%)
50.9/	D1	28,4754	3,1314	0,1062	>100 (25%)
50 % nci-81	D2	28,6416	3,1142	1,434	~6 (75%)
53 9/ mal Si	D1	28.5004	3,1293	0,076	>100 (65%)
55 % <i>nci-</i> 81	D2	28.5724	3,1216	1,2232	~8 (35%)
Poly-Si порошок	D1	28,4020	3,1399	0.0738	~1000

При этом с ростом концентрации нанокластеров в исходной пленке до 50 и 53 % количество нанокристаллов и крупных кристаллов также возрастает, но более быстро растет количество крупных кристаллов до 25% (при 50% *ncl*-Si) 65% (при 53% *ncl*-Si), что говорит о росте вероятности коалесценции кристаллитов в существенно более крупные. Это подтверждают данные, представленные в таблице 21, согласно которым в пленке с исходным содержанием нанокластеров ~53% после ИФО относительное количество

крупных нанокристаллов возрастает до ~65% вместо 25% в пленке с исходной концентрацией *ncl*-Si ~50%.

Следует отметить, что пленка с максимальной концентрацией элементарного кремния также отличается по сдвигу рефлекса Si (111) в сторону больших углов и уменьшению параметра решетки, прежде всего, для нанокристаллов. Поскольку уменьшение параметра наблюдается для всех пленок и прежде всего для нанокристаллов, имеющих размеры ~6-9 нм (таблица 21), то можно предположить, что причиной такого уменьшения является сжатие частиц кремния оксидным окружением при остывании пленки после ИФО. Подобное явление уменьшение параметров решетки в *nc*-Si наблюдалось ранее [147] после высокотемпературных отжигов пленки SiO_x, полученной напылением из порошка SiO.

Таким образом, по данным рентгеновской дифракции ИФО пленок SiO_x с нанокластерами кремния приводит к образованию нанокристаллов кремния со средними размерами 6-9 нм и крупных кристаллитов с размерами >100 нм, а также к кристаллизации по крайней мере части оксидной фазы в виде гидроокиси кремния $H_6O_7Si_2$.

Однако, резкий рост числа крупных кристаллитов нельзя объяснить только увеличением концентрации кремниевых кластеров в исходной пленке, т.к. это увеличение не велико (50 % \rightarrow 53 %), поэтому далее нами были произведены исследования по оценке содержания не только кристаллических, но и аморфных кремниевых фаз в этих пленках методом УМРЭС.

4.2 Исследования изменений фазового состава пленок *a*-SiOx с нанокластерами кремния при ИФО методом УМРЭС

На рисунке 88 приведены рентгеновские эмиссионные Si *L*_{2.3}-спектры исследуемых пленок до (а) и после ИФО (b) при глубине анализа 60 нм (Экспериментальные спектры изображены точками, спектры смоделированные на основе эталонов – сплошной линией), а на рисунке 41

приведены Si $L_{2.3}$ спектры эталонов *c*-Si, *a*-Si, SiO_{1.3}, SiO_{1.7} и SiO₂. Si $L_{2.3}$ спектры субоксидов SiO_{1.3} и SiO_{1.7} взяты из работы [238].



Рисунок 88 – Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2.3}$ -спектры пленок a-SiO_x:H с различным содержанием нанокластеров кремния до ИФО -(a) [144] и после ИФО -(b). Экспериментальные спектры изображены точками, спектры смоделированные на основе эталонов – сплошной линией.

Как видно из этого рисунка спектры отожженных пленок, также как отличаются вкладом компонент тонкой структуры исходных, явно обусловленной наличием связей Si-O (особенности при 89.5 эВ и 94.5 эВ), а также связей Si-Si (максимум 92 эВ и 89.6 эВ) (рисунок 88). При этом в отожженной пленке с минимальным первоначальным количеством кремния ~15 % спектр близок к спектру чистого SiO₂ (рисунок 88). Сопоставление со спектром исходной пленки (рисунок 88-а) свидетельствует об уменьшении интенсивности в области 92 эВ, т.е. в области главного максимума спектра в *c*-Si, что говорит об уменьшении содержания элементарного кремния в пленке после отжига. Причем анализ фазового состава пленок по результатам моделирования Si $L_{2.3}$ -спектров (таблицы 22 и 23) в пределах погрешности ~5 % кристаллический кремний не обнаруживается, что и следовало ожидать по характеру Si L_{2.3}-спектра после отжига. В то же время рентгеновская дифракция обнаруживает небольшое количество кристаллов Si в пленке SiO_x

(рисунок 87). В образце с большим содержанием кремния ~50 % если сравнивать с исходной пленкой (рисунок 87-а и -b) отжиг также приводит к уменьшению вклада тонкой структуры обусловленной элементарным кремнием, т.е. к уменьшению доли фазы кремния в композитной пленке по сравнению с исходной аморфной пленкой.

В то же время в пленке с максимальным содержанием кремния (~53 %) отжиг приводит к другому характеру изменений в соотношении оксидных фаз и элементарного кремния, а именно в Si $L_{2.3}$ -спектре после отжига основным максимумом становится максимум от *c*-Si при 92 эВ (рисунок 88-b) и вклад оксидной фазы уменьшается. Фазовый анализ с помощью компьютерного моделирования Si $L_{2.3}$ -спектров (смоделированные спектры приведены на рисунке 88-а и -b сплошной красной линией), результаты которого приведены в таблицах 22 и 23, подтверждает наши качественные рассуждения [286,287].

Таблица 22 – Фазовый состав исходных пленок SiO_x с различным содержанием *ncl*-Si по данным УМРЭС [144].

Образец	<i>a-</i> Si, %	<i>a</i> -Si(lc), %	SiO _{0.47} , %	SiO _{0.83} , %	SiO _{1.3} , %	SiO ₂ , %	Среднее « <i>x</i> » в SiO _x
<i>ncl-</i> Si ~15 %	-	15	-	11	13	61	1,67
<i>ncl</i> -Si ~50 %	23	27	-	-	-	50	2
<i>ncl-</i> Si ~53 %	23	30	6	-	-	41	1,8

Таблица 23 – Фазовый состав пленок SiO_x с различным содержанием *ncl*-Si после ИФО по данным УМРЭС.

Образец	<i>c</i> -Si, %	SiO _{1.7} , %	SiO ₂ , %	Среднее «x» в SiO _x
<i>ncl</i> -Si ~15 %	-	30	70	1,91
<i>ncl</i> -Si ~50 %	25	15	60	1,94
<i>ncl</i> -Si ~53 %	60	-	40	2

Эти результаты делают понятными необычный резкий рост интенсивности рефлекса кремния после отжига пленки с исходным содержанием нанокластеров *ncl*-Si ~53 %. Т.е. если в пленках с содержанием *ncl*-Si <50 % при отжиге часть кремния уходит в оксид и не участвует в

образовании кристаллов кремния. В то же время при *ncl*-Si \geq 53 %, т.е. когда в структурной сетке преобладают атомы кремния, часть атомов кремния восстанавливаются, т.е. SiO_x pacпадается SiO_x $\xrightarrow{t^{\circ}}$ Si + SiO₂ и участвует в образовании кристаллов кремния [153-157,194-197]. Поэтому мы и наблюдаем резкий рост интенсивности рефлекса кремния на дифрактограмме.

Кроме того, в процессе разделения фаз не только увеличивается содержание элементарного кремния в пленках, но также наблюдаются изменения стехиометрии субоксидной матрицы. По данным УМРЭС в процессе ИФО фазы субоксидов кремния с низким содержанием кислорода $SiO_{0.47}$, $SiO_{0.83}$, $SiO_{1.3}$ (таблица 22 [144]) трансформируются в более богатые кислородом фазы SiO_x , такие как $SiO_{1.7}$ и SiO_2 (таблица 23). Для более наглядного представления изменений химического состояния субоксидной матрицы в процессе ИФО были проведены оценки средней степени окисления «*x*» фаз субоксидов SiO_x по данным УМРЭС с помощью методики [260]:

$$x = \frac{\sum_{i} x_i k_i}{\sum_{i} k_i},$$
 (38)

где k_i и x_i – относительное содержание и стехиометрия фазы *i-го* субоксида кремния, идентифицированного методом УМРЭС.

Результаты оценки показывают, что при импульсном фотонном отжиге стехиометрия и показатель «x» в SiO_x увеличивается от 1,67 до 1,91 и от 1,8 до 2 в пленках с содержанием нанокластеров 15% и 53%, соответственно (таблица 24 и рисунок 89). В случае пленки с содержанием *ncl*-Si 50% наоборот наблюдается незначительное снижение значения «x» от 2 до 1,94.



Рисунок 89 – Зависимости среднего значения степени окисления «*x*» субоксидной фазы SiO_x, определенного с помощью выражения (38) (а) и соотношения концентраций O/Si (b) в пленках от исходного содержания нанокластеров кремния до (синие точки) и после ИФО (красные точки).

Полученные с помощью метода УМРЭС значения среднего значения стехиометрии «*x*» субоксида кремния позволяют получить информацию о соотношении R_{O/Si} количества атомов кислорода в общем объеме пленки к количеству атомов кремния (среднее значение «*x*» во всем объеме пленки), которое определяется следующим выражением:

$$R_{\rm O/Si} = \ll x \gg k , \qquad (39)$$

где k и «x» – относительное содержание и среднее значение стехиометрии фазы субоксида кремния, установленные с помощью данных УМРЭС и соотношения (38).

Результаты показывают, что в пленках SiO_x с исходным содержанием нанокластеров кремния ~15% и ~50% в результате импульсного фотонного отжига происходит увеличение отношения количества атомов кислорода к количеству атомов кремния (соотношение O/Si) от 1,42 до 1,91 и от 1 до 1,46, соответственно (таблица 24, рисунок 89-b). Также увеличивается и содержание кислорода в пленках примерно на ~7-9 ат.% (таблица 24), т.е. при ИФО происходит доокисление пленок SiO_x либо за счет адсорбированного

154

кислорода в процессе осаждения пленок методом PECVD, либо за счет остаточного кислорода в камере установки для импульсного фотонного отжига. В то же время в случае пленки с содержанием ~53% *ncl*-Si ИФО приводит к снижению соотношения O/Si от 0,85 до 0,8 и содержания кислорода от значения ~45,9 ат.% до ~44,5 ат.%.

Таблица 24 – Значения соотношений O/Si в общем объеме пленок SiO_x и содержания кислорода в пленках по данным УМРЭС.

	Исходная	я пленка	После	ИФО
Образец	Соотнонно	Содержание	Соотнонно	Содержание
	O/Si	кислорода,		кислорода,
	0/51	ат.%	0/51	ат.%
<i>ncl-</i> Si ~15 %	1,42	~58,7	1,91	~65,5
<i>ncl</i> -Si ~50 %	1	~50,0	1,46	~59,4
<i>ncl</i> -Si ~53 %	0,85	~45,9	0,8	~44,5

Таким образом, по данным УМРЭС в исследуемых пленках SiO_x с нанокластерами кремния после ИФО оксидная матрица состоит либо из диоксида кремния, либо наряду с SiO₂ содержит субоксиды по составу близкие к SiO₂, например, SiO_{1.7} (таблица 23). При этом в таких пленках SiO_x с содержанием кислорода около 50% распределение элементарного кремния и общего содержания фаз субоксидов кремния близких к SiO₂ с точностью до ~5% согласуется с распределением тетраэдров Si-Si₄ и Si-O₄, определяемым моделью случайной смеси (RM-модели, соотношение (2)) в диапазоне значений соотношения O/Si от ~0.8 до ~1.91 (таблица 25, рисунок 90).



Рисунок 90 - Зависимости относительного содержания фаз на основе кремния в пленках SiO_x с различным исходным содержанием *ncl*-Si до (а) и после ИФО (b). Экспериментальные данные представлены квадратными точками, результаты оценки содержания тетраэдров Si-Si₄ и Si-O₄ в рамках RM-модели – штрихпунктирной линией. Треугольными точками представлено общее содержание фаз SiO_x в пленках.

Таблица	25 – Общее	относитель	ное содержа	ние кремни	евых и кремний-
кислородных	тетраэдров	Si-Si _y O _{4-y}	в исходных	пленках Si	О _х с различным
содержанием	ncl-Si и посл	ие ИФО по ;	данным УМІ	РЭС и согла	сно RM-модели.

	Данные УМРЭС						
	<i>RM-модель</i>						
Образец	Исходна	Исходная пленка После ИФО					
	ΣSi	ΣSiO_x	ΣSi	ΣSiO_x			
	Si-Si4	Si-O4	Si-Si4	Si-O4			
<i>ncl-</i> Si ~15 %	~15% 29%	~85% 71%	- 4.5%	100% 95.5%			
<i>ncl-</i> Si ~50 %	~50% 50%	~50% 50%	~25% 27.25%	~75% 72.75%			
<i>ncl-</i> Si ~53 %	~53% 57.5%	~47% 42.5%	~60% 60%	~40% 40%			

Таким образом, по данным УМРЭС в результате импульсного фотонного отжига пленок *a*-SiOx с содержанием нанокластеров чистого кремния ≤50 % при отжиге часть кремния уходит на формирование оксида, а часть на

156

образование нанокристаллов кремния в пленки, а в пленке с концентрацией кластеров кремния ≥53 %, наоборот при отжиге происходит частичный переход кремния из оксидной фазы в рост нанокристаллов Si.

При этом, в результате ИФО пленок SiO_x происходит увеличение стехиометрии субоксидной матрицы до значений близких к SiO₂, что приближает характер распределения кремниевых и кремний-кислородных тетраэдров в таких пленках к модели случайной смеси.

4.3 Исследования формирования нанокристаллов кремния в пленках *a*-SiOx при ИФО методом КРС спектроскопии

Для более детального анализа формирования нанокристаллов кремния с размерами <10 нм была использована спектроскопия комбинационного рассеяния света. На рисунках 91, 92 представлены спектры КРС всех трех образцов до и после ИФО.



Рисунок 91 – Спектры КРС плёнок SiO_x с различным содержанием нанокластеров кремния, снятые до ИФО (а) и после ИФО (b).



Рисунок 92 – КРС спектры пленок a-SiO_x:Н с различным содержанием кремния до и после ИФО и результаты их разложения на компоненты, а также эталонные спектры аморфного a-Si и кристаллического c-Si кремния.

Согласно данным, приведенным на рисунке 92 в образце с минимальным количеством элементарного кремния кроме сигнала от подложки ни до, ни после ИФО практически ничего не обнаруживается. В то же время в пленке SiO_x с 50 % *ncl*-Si до отжига хорошо проявляются как оптические TO ($\Delta v \sim 480$ см⁻¹) и LO ($\Delta v \sim 420$ см⁻¹) моды, так и акустические TA ($\Delta v \sim 155$ см⁻¹) и LA

158

 $(\Delta v \sim 310 \text{ см}^{-1})$ моды, положение которых хорошо соответствует рассеянию на аморфном кремнии [253-257]. После отжига интенсивность КРС мод, обусловленных рассеянием на аморфном кремнии, уменьшается более чем в 2 раза (рисунок 92), но не до нуля. Кроме того, появляется слабая мода при $\Delta v \sim 500$ см⁻¹, соответствующая нанокристаллам кремния с размерами 1-2 нм [253-257]. Интенсивность данной моды сопоставима с интенсивностью мод аморфного кремния. Крупные нанокристаллы дают вклад в сигнал близкий к сигналу от подложки при $\Delta v \sim 521$ см⁻¹. В случае образца с исходным содержанием ncl-Si ~53 %, как видно из рисунка 92-е, сигнал, обусловленный рассеянием на *a*-Si заметно вырастает более чем в ~1,5 раза, по сравнению с образцом SiO_x с содержанием ncl-Si ~50%. После ИФО (рисунок 92-f) в спектре образца SiO_x с исходным содержанием ncl-Si ~53% появляются компоненты при $\Delta v \sim 500$ см⁻¹ и $\Delta v \sim 515$ см⁻¹, соответствующие *nc*-Si с размерами 1-2 нм и 5-6 нм, соответственно [253-257]. Интенсивность мод аморфного кремния уменьшается в ~ 1.5 раза, но заметно отличается от «0». В работе [281] было установлено, что особенности в спектре КРС, обусловленные аморфным кремнием при $\Delta v \sim 480$ см⁻¹ сохраняются и после отжига при 1000 °С в вакууме. Для объяснения этого результата можно предположить следующее: мелкие нанокластеры могут захватываться оксидной матрицей. При отжиге оксидная матрица препятствует коагуляции мелких кластеров в более крупные [218,219,281]. В результате при кристаллизации у мелких нанокристаллов значительная часть атомов будут поверхностными с неупорядоченной структурой, что проявляется в размытии рефлекса Si(111) на дифрактограммах (рисунок 86) и частичном сохранении аморфной фазы по данным КРС спектроскопии.

Далее рассмотрим, как изменение фазового состава пленок SiO_x после ИФО сказывается на оптических свойствах пленок.

4.4 Исследования перестройки оптических свойств пленок a-SiOx при кристаллизации нанокластеров кремния

На рисунке 93 представлены зависимости коэффициента поглощения, а на рисунке 94 спектры фотолюминесценции пленок после ИФО.



Рисунок 93 - Зависимости коэффициента оптического поглощения пленок a-SiO_x:H с различным содержанием *ncl*-Si до ИФО [144] (a, c, e) и после ИФО (b, d, f).

Сопоставляя данные по поглощению с данными для исходных пленок [144] можно отметить следующее. Отжиг и соответствующая кристаллизация нанокластеров кремния, а также оксидной фазы, как видно из рисунка 93, приводит к заметным изменениям в спектрах поглощения исследованных образцов. Так в образце с минимальным количеством избыточного кремния и увеличением в составе пленки вклада SiO₂ на крае поглощения появляется заметный участок с параболической зависимостью, экстраполяция которого дает значения около 5 эВ оптической ширины запрещенной зоны. Согласно [282] оптическая ширина запрещенной зоны ~5 эВ соответствует субоксиду SiO_{1.8}. Исходный оксид соответствовал стехиометрии SiO_{1.7}. Однако отжиг, как отмечено, привел к уменьшению неокисленного кремния. Поэтому пересчет по процедуре, приведенной в [144], дал значение x=1.9, что несколько больше чем значение *x*=1.8 для оценки по положению оптического края [282]. В работе [283] установлено, что высокотемпературный отжиг пленок SiO_x приводит к длинноволновому смещению оптического края в результате кристаллизации нанокластеров кремния в матрице SiO_x и за счет появления связей Si-Si и электронных состояний выше потолка валентной зоны SiO_x. Интерференционная структура при этом сохраняет свое положение, что подтверждает правильность её интерпретации [144].

Спектр поглощения пленки с содержанием кремния ~50 % после отжига характеризуется, так же, как до ИФО характерным краем с параболической зависимостью коэффициента поглощения от энергии (рисунок 93). Экстраполяция этого края дает значения около 2,9 эВ, что меньше чем в исходной пленке (~3.3 эВ), что также можно объяснить появлением связующих состояний Si-Si у потолка валентной зоны SiO_x при образовании нанокристаллов [283], концентрация которых резко возросла (рисунок 86).

Дальнейший рост концентрации нанокристаллов после ИФО в пленке с большей исходной концентрацией нанокластеров (~53 %) привел к появлению еще более длинноволнового дополнительного края с $\Delta E \approx 2.5$ эВ. При этом наблюдается также край с $\Delta E_{ont} \approx 3.4$ эВ (рисунок 93). Высокоэнергетическую

часть спектра поглощения ($hv \ge 3.4$ эВ) можно отнести к фазе SiO_x, так как согласно [282] ширина запрещенной зоны в пленках SiO_x при x=1.3 составляет примерно 3.8 эВ и с ростом «x» резко возрастает. Следовательно, наблюдаемое нами поглощение в области 3,3-5 эВ может быть обусловлено поглощением в субоксиде SiO_x при $x \ge 1.3$, а длинноволновая часть спектра поглощения обусловлена нанокристаллическим кремнием, содержание которого становится достаточным для формирования структурной сетки пленки на основе кремния. При этом, как показали результаты Raman исследований, значительная часть нанокристаллов имеет размеры 1-2 нм. Согласно [140] при таких размерах нанокластеров/нанокристаллов кремния ширина запрещенной зоны должна быть порядка 2.5-4 эВ [284].

He менее интересны спектров результаты исследования фотолюминесценции при кристаллизации нанокластеров кремния (рисунок 94). Прежде всего. обращает себя внимание общий на спад что фотолюминесценции после отжига, проявляется В уменьшении соотношения сигнал/шум (рисунок 94). Это хорошо наблюдается, например, в спектрах ФЛ образцов с максимальным (~53%) и минимальным (~15%) содержанием кремния. После отжига в пленке с содержанием 15% ncl-Si характер спектра меняется слабо. но наблюдается гашение фотолюминесценции, видимо, в результате выхода при отжиге водорода, пассивирующего, прежде всего, оборванные связи. Т.к. исходные пленки SiO_x получены в тлеющем разряде, то содержание водорода в них достаточно велико. Кроме того, согласно рентгендифракционным данным (таблица 21) даже при достаточно малом содержании нанокластеров и быстром отжиге (~1 с) часть нанокластеров участвует в образовании крупных кристаллитов с размерами ~100 нм, что исключает их участие в формировании ФЛ в результате квантово-размерного эффекта. В образце с большим содержанием кремния (~50%) ИФО приводит к некоторому увеличению ФЛ и к изменению структуры спектра. Хорошо выраженная полоса ФЛ с максимумом при ~2.3 эВ при ИФО трансформируются в широкую полосу ФЛ с четырмя слабо

выраженными максимумами ~2.5 эВ, ~2.4 эВ, ~2.3 эВ, ~2.17 эВ и длинноволоновым плечом при ~1.95 эВ, которые могут быть обусловлены люминесценцией нанокристаллов с размерами около 2-2.5 нм [140] присутствующими в пленке согласно данным КРС [286].



Рисунок 94 – Спектры фотолюминесценции пленок *a*-SiO_x:H с различным содержанием *ncl*-Si до ИФО [144] (а) и после ИФО (b).

При максимальном содержании кремния (~53%) в пленке SiO_x ИФО приводит к существенной перестройке спектра ФЛ, но при этом структура спектра более близка к структуре спектра ФЛ образца с содержанием Si ~50% после ИФО. Т.е. проявляются те же особенности при ~2.5 эВ, ~2.4 эВ, ~2.3 эВ, ~2.17 эВ и ~1,95 эВ, но при этом особенность при ~2.5 эВ заметно ниже по относительной интенсивности. Кроме того, для образца с максимальным содержанием кремния интенсивность спектра ФЛ наиболее низкая (рисунок

70). Последнее, видимо, обусловлено тем, что большая часть кремния участвует в формировании крупных кристаллитов (65% таблица 21), которые не дают вклада в фотолюминесценцию.

Важно отметить, что только в отожженном образце с исходным содержанием нанокластеров 53% уверенно наблюдается край поглощения при ~2,5 эВ, несмотря на наличие во всех пленках полос ФЛ в энергетическом диапазоне ~2-2,5 эВ. Наличие полос ФЛ, в указанном энергетическом диапазоне, может быть обусловлено рекомбинацией электронно-дырочных пар, захваченных состояниями Si=O на поверхности *ncl*-Si/*nc*-Si размером $\leq 1,5$ нм [149,151,168-174]. Согласно [149,151,168,173,175] особенно сильно данный эффект проявляется в случае *nc*-Si размером ≤2 нм, где отношение поверхности к объему становсится очень высоким. Учитывая, что наличие nc-Si размером 1-2 нм в пленках SiO_x с исходым содержанием *ncl*-Si 50 и 53 %после ИФО обнаружено по данным КРС спектроскопии (рисунок 92), при этом ncl-Si/nc-Si находятся в матрице SiO_x, то края оптического поглощения, зарегистрированные в диапазоне энергий ~3-3.5 эВ, могут быть отнесены к нанокластерам/нанокристаллам (после ИФО) кремния с размером ~1,5-1 нм [149,151,168-174]. Соспоставление положения полос ФЛ и краев оптического поглощения исходных и отожженных пленок SiO_x с нанокластерами кремния с данными, полученными в работе [140] для системы изолированных нанокластеров Si и в работе [149] для квантовых точек Si в матрице SiO₂ (рисунок 95), показывает, что положение полос ФЛ исследуемых объектов находится вблизи (±0,4 эВ) граничного значения энергии ФЛ (~2-2.1 эВ) nc-Si в матрице SiO₂ [149,151,168-174], обусловленных люминесценцией с участием поверхностных состояний Si=O, и может быть связана с нанокристаллами кремния размером 1-2 нм.



Рисунок 95 – Зависимости положения полосы ФЛ (точки в виде звезд) и краев оптического поглощения (треугольные точки) от размера нанокристаллов кремния в пленках SiO_x до (a,c) и после (b,d) ИФО, полученные экспериментально, а также из литературных данных (точки) [149], штриховая линия [140].

4.5 Выводы

Таким образом, результаты исследований по кристаллизации кластеров кремния в матрице SiO_x показали, что даже при очень быстром способе отжига с помощью ИФО происходит образование достаточно крупных кристаллитов кремния \geq 100 нм, а также как минимум трех массивов нанокристаллов со средними размерами ~10 нм, ~5-6 нм, и ~1-2 нм. При этом в результате ИФО часть нанокластеров остается в аморфном состоянии, поскольку могут быть захваченными оксидной матрицей, которая препятствует коагуляции мелких нанокластеров в более крупные с последующим формированием нанокристаллов.

Обнаружено, что в пленках SiO_x с исходным содержанием нанокластеров чистого кремния ≤50 % при отжиге часть кремния уходит на формирование

165

оксида, а часть на образование кристаллов кремния, а в пленке с исходной концентрацией нанокластеров кремния ≥ 53 %, наоборот при отжиге происходит частичный переход кремния из оксидной фазы в рост нанокристаллов Si, при этом по крайней мере части оксидной фазы формируется в виде гидроокиси кремния $H_6O_7Si_2$.

В результате ИФО пленок SiO_x происходит увеличение стехиометрии субоксидной матрицы до значений близких к SiO₂, что приближает характер распределения кремниевых и кремний-кислородных тетраэдров в таких пленках к модели случайной смеси.

При этом возможен отрыв водорода и кислорода, пассивирующих часть дефектов, в результате чего ФЛ свойства пленок по сравнению с исходными аморфными ухудшаются.

Заключение и выводы из работы

1. Пленки SIPOS, полученные по стандартной промышленной технологии осаждения кремния из газовой фазы, состоят из нанокристаллов кремния, размеры которых определяются количеством связанного с кремнием кислорода, погруженных в аморфную матрицу из кремниевых и кремний-кислородных кластеров.

2. В процессе осаждения пленок SIPOS формируется четыре массива нанокристаллов кремния, существенно отличающихся по размерам: ~75 нм, ~25 нм, ~5 нм и ~1 нм. С увеличением концентрации кислорода от 8 до 16 ат.% в пленках SIPOS содержание более крупных нанокристаллов кремния заметно снижается с одновременным увеличением содержания мелких нанокристаллов.

3. Кислород в структурной сетке матрицы аморфного кремния пленок SIPOS содержится в связанном виде кремний-кислородных тетраэдров преимущественно типа Si-Si₃O и в незначительном количестве в виде тетраэдров типа Si-Si₂O₂ без образования диоксида SiO₂. Корреляция экспериментальных данных с моделью случайной связи свидетельствует о случайном характере распределения кремний-кислородных тетраэдров в пленках SIPOS.

4. Нелинейные качественные и количественные изменения атомного строения слоев SIPOS при возрастании концентрации связанного кислорода от 8 до 16 ат.% увеличивают на два порядка удельное сопротивление пленок (от 5.5·10⁸ до 1.9·10¹⁰ Ом·см) и энергию активации проводимости (от 0.56 до 0.63 эВ).

5. Импульсный фотонный отжиг аморфных диэлектрических композитных пленок (*a*-SiO_x+*ncl*-Si) с большим содержанием кислорода (~50 ат.%) и кластеров элементарного кремния приводит к образованию в оксидной матрице нескольких массивов нанокристаллов со средними размерами: ~1 нм, ~5 нм, ~10 нм и более крупных кристаллитов кремния ≥100 нм.

6. В композитных пленках с исходным содержанием нанокластеров кремния *ncl*-Si ≤50 % при отжиге ИФО часть нанокластеров кремния сублимируется в нанокристаллы, а часть окисляется, тогда как в пленках с исходной концентрацией нанокластеров кремния ≥53 %, при отжиге происходит антибатный переход кремния из оксидной фазы в нанокристаллы Si.

7. Под воздействием ИФО субоксидная матрица композитных пленок *a*-SiO_x+*ncl*-Si изменяет стехиометрию до значений, близких к SiO₂, что соответствует характеру распределения кремниевых и кремний-кислородных тетраэдров в таких пленках модели случайной смеси.

8. В результате воздействия ИФО интенсивность фотолюминесценции композитных пленок уменьшается по сравнению с исходными аморфными пленками, в результате возможного разрыва пассивирующих связей кремния с водородом и кислородом. Одновременное формирование нанокристаллов кремния сопровождается смещением края оптического поглощения и уменьшением ширины запрещенной зоны на 0.1÷0.4 эВ.

Список используемых сокращений и условных обозначений

SIPOS Semi-Insulating Polycrystalline Oxygen-doped Silicon ncl-Si Нанокластеры аморфного кремния nc-Si Нанокристаллы кремния c-Si Кристаллический кремний a-Si аморфный кремний C_0 Содержание кислорода RBM Random bonding model (модель случайной связи) RMM Random mixture model (модель случайной смеси) ICM-model Interface clusters mixture model (модель смеси интерфейсных

кластеров)

HOMO	Highest occupied molecular orbital
------	------------------------------------

LUMO Lowest unoccupied molecular orbital

CVD Chemical Vapor Deposition (химическое осаждение их газовой фазы)

PECVD Plasma-enhanced chemical vapor deposition (плазмохимическое осаждение из газовой фазы)

ИФО Импульсный фотонный отжиг

РД Рентгеновская дифракция

УМРЭС Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия

РФЭС Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

XPS X-ray photoelectron spectroscopy

КРС Спектроскопия комбинационного рассеяния света

ВАХ Вольт-амперная характеристика

ФЛ фотолюминесценция

ПЭМ Просвечивающая электронная микроскопия

РОР Резерфордовское обратное рассеяние

ВИМС Вторичная ионная масс-спектрометрия

Литература

- 1. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск второй. Металл-кислородные соединения силикатных систем. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Бондарь И.А., Удалов Ю.П., Изд. «Наука», Ленингр. отд., 1969, 1-372.
- 2. Sosman R.B. The phases of silics. New Brunswick, 1965.
- Schnurre S. M., Gröbner J., Schmid-Fetzer R. Thermodynamics and phase stability in the Si–O system //Journal of Non-Crystalline Solids. – 2004. – V. 336. – №. 1. – P. 1-25.
- 4. Kjellqvist L., Selleby M. Thermodynamic assessment of the Fe-Mn-O system //Journal of phase equilibria and diffusion. – 2010. – V. 31. – №. 2. – P. 113-134..
- 5. Johnson R. E., Muan A. Phase diagrams for the systems Si-O and Cr-O //Journal of the American Ceramic Society. 1968. V. 51. № 8. P. 430-433.
- 6. Wrledt H. A. The O-Si (oxygen-silicon) system //Bulletin of Alloy Phase Diagrams. - 1990. – V. 11. – No. 1. – P. 43-61.
- Okamoto H. O-Si (oxygen-silicon) //Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2007. – V. 28. – №. 3. – P. 309-310.
- Coes Jr L. A new dense crystalline silica //Science. 1953. V. 118. №. 3057. P. 131-132.
- 9. Стишов Р. М., Попова Р. В. Новая плотная модификация окиси кремния //Геохимия. – 1961. – V. 10. – Р. 923-926.
- 10. Keat P. P. A new crystalline silica //Science. 1954. V. 120. №. 3113. P. 328-330.
- 12. Melosh H. J. A hydrocode equation of state for SiO2 //Meteoritics & Planetary Science. 2007. V. 42. №. 12. P. 2079-2098.
- 13. R. G. Kraus Journal of geophysical research, VOL. 117, E09009, 2012
- Iosilevskiy I., Gryaznov V., Solov'ev A. Properties of high-temperature phase diagram and critical point parameters in silica //arXiv preprint arXiv:1312.7592. – 2013.
- 15. Badrinarayanan S., Sinha S., Sinha A. P. B. Evidence for a solid state reaction at the a-Si□ SnOx interface: An x-ray photoelectron spectroscopy study //Thin solid films. 1986. V. 144. №. 1. P. 133-137.

- Grunthaner F. J. et al. Local atomic and electronic structure of oxide/GaAs and SiO2/Si interfaces using high-resolution XPS //Journal of Vacuum Science and Technology. – 1979. – V. 16. – № 5. – P. 1443-1453.
- 17. Hollinger G., Himpsel F. J. Oxygen chemisorption and oxide formation on Si (111) and Si (100) surfaces //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 1983. V. 1. №. 2. P. 640-645.
- Hollinger G., Himpsel F. J. Probing the transition layer at the SiO2-Si interface using core level photoemission //Applied Physics Letters. – 1984. – V. 44. – №. 1. – P. 93-95.
- 19. Himpsel F. J. et al. Microscopic structure of the SiO 2/Si interface //Physical review B. 1988. V. 38. № 9. P. 6084.
- Raider S. I., Flitsch R. X-ray photoelectron spectroscopy of SiO 2-Si interfacial regions: Ultrathin oxide films //IBM Journal of Research and Development. 1978. V. 22. №. 3. P. 294-303.
- Grunthaner P. J. et al. The localization and crystallographic dependence of Si suboxide species at the SiO2/Si interface //Journal of applied physics. 1987. V. 61. № 2. P. 629-638.
- 22. Finster J., Schulze D., Meisel A. Characterization of amorphous SiOx layers with ESCA //Surface Science. 1985. V. 162. №. 1-3. P. 671-679.
- McCreary J. R., Thorn R. J., Wagner L. C. Valence states in condensed silicon monoxide //J. Non-Cryst. Solids;(Netherlands). – 1977. – V. 23.
- 24. Ma H. P. et al. Systematic study of the SiOx film with different stoichiometry by plasma-enhanced atomic layer deposition and its application in SiOx/SiO2 super-lattice //Nanomaterials. 2019. V. 9. №. 1. P. 55.
- 25. Nguyen T. P., Lefrant S. XPS study of SiO thin films and SiO-metal interfaces //Journal of Physics: Condensed Matter. – 1989. – V. 1. – №. 31. – P. 5197.
- 26. Swart H. C. et al. Comparison of SiOx structure in RF sputtered samples //physica status solidi (c). 2004. V. 1. №. 9. P. 2286-2291.
- 27. Alfonsetti R. et al. XPS studies on SiOx thin films //Applied Surface Science. 1993. V. 70. P. 222-225.
- Belot V. et al. Sol-gel route to silicon suboxides. Preparation and characterization of silicon sesquioxide //Journal of non-crystalline solids. 1991. V. 127. №. 2. P. 207-214.
- 29. Lee S., Bondi R. J., Hwang G. S. Ab initio parameterized valence force field for the structure and energetics of amorphous SiO x (0 ≤ x ≤ 2) materials //Physical Review B. 2011. V. 84. №. 4. P. 045202.
- 30. Van Hapert J. J. et al. Role of spinodal decomposition in the structure of SiO x //Physical Review B. 2004. V. 69. №. 24. P. 245202.

- Hohl A. et al. An interface clusters mixture model for the structure of amorphous silicon monoxide (SiO) //Journal of Non-Crystalline Solids. 2003. V. 320. №. 1-3. P. 255-280.
- Hamann D. R. Energetics of silicon suboxides //Physical Review B. 2000. V. 61. – №. 15. – P. 9899.
- 33. Philipp H. R. Optical properties of non-crystalline Si, SiO, SiOx and SiO2 //Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1971. V. 32. №. 8. P. 1935-1945.
- 34. Philipp H. R. Optical and bonding model for non-crystalline SiOx and SiOxNy materials //Journal of Non-Crystalline Solids. 1972. V. 8. P. 627-632.
- 35. Senemaud C. et al. X-ray K absorption spectra of silicon in Si, SiO and SiO2 //Chemical Physics Letters. 1974. V. 26. №. 3. P. 431-433.
- 36. Raider S. I., Flitsch R. Silicon monoxide thin films //Journal of The Electrochemical Society. 1976. V. 123. №. 11. P. 1754.
- 37. Finster J., Schulze D., Meisel A. Characterization of amorphous SiOx layers with ESCA //Surface Science. 1985. V. 162. №. 1-3. P. 671-679.
- 38. Bechstedt F., Hübner K. Structural phase transition in SiOx //Journal of noncrystalline solids. – 1987. – V. 93. – № 1. – P. 125-141.
- Hofmeister H., Kahler U. Si nanocrystallites in SiOx films by vapour deposition and thermal processing //Silicon Chemistry: From the Atom to Extended Systems. - 2003. – P. 252-254.
- 40. Yongqian W. et al. Microstructure of a-SiOx: H //Science in China Series A: Mathematics. 2002. V. 45. №. 10. P. 1320-1328.
- 41. Bell F. G., Ley L. Photoemission study of SiO x ($0 \le x \le 2$) alloys //Physical Review B. 1988. V. 37. No. 14. P. 8383.
- 42. Greaves G. N. EXAFS and the structure of glass //Journal of Non-Crystalline Solids. 1985. V. 71. №. 1-3. P. 203-217.
- 43. Brady G. W. A study of amorphous SiO //The Journal of Physical Chemistry. 1959. V. 63. №. 7. P. 1119-1120.
- 44. Temkin R. J. An analysis of the radial distribution function of SiOx //Journal of Non-Crystalline Solids. 1975. V. 17. № 2. P. 215-230.
- 45. Neumann H. G., Roy T. Diffraction Investigation on the Structure of SiOx //physica status solidi (a). 1979. V. 54. №. 2. P. K107-K111.
- 46. Hirata A. et al. Atomic-scale disproportionation in amorphous silicon monoxide //Nature communications. $-2016. - V. 7. - N_{\odot}. 1. - P. 1-7.$
- 47. Johannessen J. S., Spicer W. E., Strausser Y. E. Phase separation in silicon oxides as seen by Auger electron spectroscopy //Applied Physics Letters. 1975. V. 27. № 8. Р. 452-454.

- 48. White E. W., Roy R. Silicon valence in SiO films studied by x-ray emission //Solid State Communications. 1964. V. 2. №. 6. P. 151-152.
- 49. Ristić D. et al. Local site distribution of oxygen in silicon-rich oxide thin films: a tool to investigate phase separation //The Journal of Physical Chemistry C. 2012. V. 116. №. 18. P. 10039-10047.
- 50. Barranco A. et al. Structure and chemistry of SiOx (x< 2) systems //Vacuum. 2002. V. 67. №. 3-4. P. 491-499.
- 51. A. Barranco J. Vac. Sci. Technol. A 19(1) 2001 136-146
- 52. Hirata A. et al. Direct observation of local atomic order in a metallic glass //Nature materials. 2011. V. 10. № 1. P. 28-33.
- 53. Hirata A. et al. Geometric frustration of icosahedron in metallic glasses //Science. $-2013. V.341. N_{\odot}.6144. P.376-379.$
- 54. Hinds B. J. et al. Investigation of postoxidation thermal treatments of Si/SiO 2 interface in relationship to the kinetics of amorphous Si suboxide decomposition //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 1998. V. 16. №. 4. P. 2171-2176.
- 55. Перевалов V. В. и др. Наноразмерные флуктуации потенциала в SiOx, синтезированном плазмохимическим осаждением //Физика твердого тела. 2019. V. 61. №. 12. Р. 2528-2535.
- Domashevskaya E. P. et al. Electronic structure of a-Si3N4: AB initio cluster calculations and soft X-ray emission spectroscopy study //Journal of Non-Crystalline Solids. – 1989. – V. 114. – P. 495-497.
- 57. Agafonov A. I. et al. Changing of density of states in amorphous silicon nitride at degradation of its electric propertoes using soft X-ray spectroscopy //Journal of Non-Crystalline Solids. 1987. V. 97. P. 827-830.
- 58. Bechstedt F., Hübner K. Structural phase transition in SiOx //Journal of noncrystalline solids. – 1987. – V. 93. – № 1. – P. 125-141.
- 59. Finster J., Schulze D., Meisel A. Characterization of amorphous SiOx layers with ESCA //Surface Science. 1985. V. 162. №. 1-3. P. 671-679..
- 60. Hensel E. et al. Si □ O compound formation by oxygen ion implantation into silicon //Surface and interface analysis. 1985. V. 7. №. 5. P. 207-210.
- 61. Блихер А. Физика силовых биполярных и полевых транзисторов / Блихер А. Пер. с англ., Л.: Энергоатомиздат, 1986. Р. 153-168.
- 62. Тейлор П. Расчет и проектирование тиристоров. Пер. с англ. под ред. д. V.н. Ю.А. Евсеева, М.: Энергоатомиздат, 1990. Р. 206

- 63. Jaume D. et al. High-voltage planar devices using field plate and semi-resistive layers //IEEE Transactions on Electron Devices. – 1991. – V. 38. – №. 7. – P. 1681-1684.
- 64. Mimura A. et al. High-voltage planar structure using SiO 2-SIPOS-SiO 2 film //IEEE electron device letters. – 1985. – V. 6. – №. 4. – P. 189-191.
- 65. Matsushita T. et al. Semi-insulating polycrystalline-silicon (SIPOS) passivation technology //Japanese Journal of Applied Physics. 1976. V. 15. №. S1. P. 35.
- 66. Mochizuki H. et al. Semi-insulating polycrystalline-silicon (SIPOS) films applied to MOS integrated circuits //Japanese Journal of Applied Physics. – 1976. – V. 15. – №. S1. – P. 41.
- 67. Matsushita T. et al. A SIPOS-Si heterojunction transistor //Japanese Journal of Applied Physics. 1981. V. 20. №. S1. P. 75.
- 68. Matsushita T. et al. A silicon heterojunction transistor //Applied Physics Letters. 1979. V. 35. №. 7. P. 549-550.
- 69. Лысенко А.П. Физические свойства р-п-перехода: Учебно-методическое пособие для самостоятельной работы студентов по дисциплинам «Физические основы электроники», «Твердотельная электроника», «Физические основы микро- и наноэлектроники/ А.П. Лысенко. М.:, 2014. – Р. 29-33
- Колешко В.М. Ковалевский А.А. Поликристаллические пленки полупроводников в микроэлектронике. Минск: Наука и техника, 1978. – P.344
- 71. Технология СБИС, под ред. Р. Зи (М., Мир, 1986) V. 1, Р.286.
- 72. Matsushita T. et al. A SIPOS-Si heterojunction transistor //Japanese Journal of Applied Physics. 1981. V. 20. №. S1. P. 75.
- 73. Yablonovitch E. et al. A 720 mV open circuit voltage SiO x: c-Si: SiO x double heterostructure solar cell //Applied Physics Letters. – 1985. – V. 47. – №. 11. – P. 1211-1213.
- 74. Hezel R., Jaeger K. Low-temperature surface passivation of silicon for solar cells //Journal of the Electrochemical Society. – 1989. – V. 136. – №. 2. – P. 518.
- 75. Lombardo S., Campisano S. U., Hoven G. N. van den, Cacciato A. and Polman A //Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. P. 1942.
- 76. Michel J. et al. DJ Eaglesham, EA Fitzgerald, Y.-H. Xie, JM Poate and LC Kimerling //J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 5. P. 2627.
- 77. Favennec P. N. et al. Optical activation of Er3+ implanted in silicon by oxygen impurities //Japanese journal of applied physics. 1990. V. 29. №. 4A. P. L524.

- 78. Adler D. L. et al. Local structure of 1.54-µm-luminescence Er3+ implanted in Si //Applied physics letters. 1992. V. 61. №. 18. P. 2181-2183.
- 79. Королев Д. Р. и др. Влияние режимов ионного синтеза и ионного легирования на эффект сенсибилизации излучения эрбиевых центров нанокластерами кремния в пленках диоксида кремния //Физика твердого тела. – 2013. – V. 55. – №. 11., с 13
- 80. Fujii M. et al. Photoluminescence from SiO 2 films containing Si nanocrystals and Er: Effects of nanocrystalline size on the photoluminescence efficiency of Er 3+ //Journal of Applied Physics. 1998. V. 84. № 8. P. 4525-4531..
- Kik P. G., Brongersma M. L., Polman A. Strong exciton-erbium coupling in Si nanocrystal-doped SiO 2 //Applied Physics Letters. – 2000. – V. 76. – №. 17. – P. 2325-2327
- 82. Sun K. et al. Strong enhancement of Er3+ 1.54 μm electroluminescence through amorphous Si nanoparticles //Nanotechnology. 2008. V. 19. №. 10. P. 105708.
- 83. Pat. 5751043 USA. SRAM with SIPOS resistor / Chue-Sun You. 1998
- Pat. 5478790 USA. Method of fabricating poly-silicon resistor/ S. Shishiguchi. 1995.
- 85. Турцевич А.Р. Получение полуизолирующего кремния для высоковольтных приборов/ А.Р. Турцевич // Технологические процессы и оборудование – 2008. – №1 – Р. 35-41.
- 86. Турцевич А.Р. Структурно-морфологические и электрофизические свойства пленок полуизолирующего кремния/ А.Р. Турцевич и др.// Вакуумная техника и технология – 2006. – V.16 - №4 – Р. 259-266.
- 87. Турцевич А.Р. Исследование процессов осаждения и свойств пленок полуизолирующего кремния/ А.Р. Турцевич и др.// Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. тр. конф. – Минск: ФТТ-2005. – Р. 379-381
- 88. Наливайко О.Ю. Кинетика процессов осаждения пленок поликремния, легированного кислородом в процессе роста / О.Ю. Наливайко, А.Р. Турцевич // Технологические процессы и оборудование – 2012. – №2 – Р. 37 – 41.
- Hitchman Semi-Insulating Polysilicon (SIPOS) Deposition in a Low Pressure CVD Reactor/ Michael L. Hitchman and Alois E. Widmer// Journal of Crystal Growth – 1981. – №55 – P. 501-509.
- 90. Crystallographic study of semi-insulating polycrystalline silicon (SIPOS) doped with oxygen atoms / M. Hamasaki // J. Appl. Phys. Vol. 49. No.7. July 1978. – P. 3987-3992.

- 91. Catalano M. et al. The composition and structure of SIPOS: A high spatial resolution electron microscopy study //Journal of materials research. 1993. V. 8. №. 11. P. 2893-2901.
- 92. Lombardo S., Campisano S. U., Baroetto F. Electrical and structural properties of semi-insulating polycrystalline Silicon thin films //Physical Review B. – 1993. – V. 47. – №. 20. – P. 13561.
- 93. Knolle W. R., Maxwell H. R. A Model of SIPOS Deposition Based on Infrared Spectroscopic Analysis //Journal of The Electrochemical Society. – 1980. – V. 127. – №. 10. – P. 2254.
- 94. S. Schamm, R. Berjoan and P. Barathieu. Mat. Sci. Engineering B, B107 (1), 2004. P. 58-65.
- 95. Домашевская Э.П. Атомное и электронное строение аморфных и нанокристаллических слоев полуизолирующего кремния, полученных методом химического осаждения при низком давлении / Э.П. Домашевская и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2015. – № 12, Р. 24–33.
- Improving the dynamic avalanche breakdown of high voltage planar devices using semi-resistive field plates / D. Dragomirescu, G. Charitat // Microelectronics Journal 32, 2001. – P. 473-479.
- Electrical conductivity of semi-insulating polycrystalline silicon and its dependence upon oxygen content / James Ni and Emil Arnold Philips // Appl. Phys. Lett. 39, 1981. – P. 554-556.
- 98. Brüesch P. et al. Physical properties of semi-insulating polycrystalline silicon. I. Structure, electronic properties, and electrical conductivity //Journal of applied physics. 1993. V. 73. №. 11. P. 7677-7689.
- 99. Clough F. J. et al. Low-temperature (≤ 600° C) semi-insulating oxygen-doped silicon films by the PECVD technique for large-area power applications //Thin solid films. 1995. V. 270. № 1-2. P. 517-521.
- 100. Brunson K. M. et al. Composition and structure of semi-insulating polycrystalline silicon thin films //Philosophical Magazine B. 1990. V. 61. №. 3. P. 361-376.
- 101. DiMaria D. J. et al. Electrically-alterable read-only-memory using Si-rich SiO2 injectors and a floating polycrystalline silicon storage layer //Journal of Applied Physics. – 1981. – V. 52. – №. 7. – P. 4825-4842.
- Hartstein A. et al. Observation of amorphous silicon regions in silicon-rich silicon dioxide films //Applied Physics Letters. 1980. V. 36. №. 10. P. 836-837.
- 103. Irene E. A. et al. On the Nature of CVD Si-Rich SiO2 and Si3 N 4 Films //Journal of The Electrochemical Society. – 1980. – V. 127. – №. 11. – P. 2518.

- 104. Carrier transport in oxygen-rich polycrystalline silicon films / M.L. Tarng // Journal of Applied Physics 49, 1978. P. 4069.
- 105. The Conduction Properties of SIPOS / M.J.B. Bolt and J.G. Simmons // Solid-Srare Electronics Vol. 30, No. 5, 1987. P. 533-542
- 106. Seto J. Y. W. The electrical properties of polycrystalline silicon films //Journal of Applied Physics. – 1975. – V. 46. – №. 12. – P. 5247-5254.
- 107. Iacona F., Lombardo S., Campisano S. U. Characterization by x-ray photoelectron spectroscopy of the chemical structure of semi-insulating polycrystalline silicon thin films //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 1996. V. 14. №. 4. P. 2693-2700.
- 108. Lombardo S., Campisano S. U. Electrical and optical properties of semiinsulating polycrystalline silicon thin films: the role of microstructure and doping //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 1996. – V. 17. – №. 8. – P. 281-336.
- 109. Electronic Properties of semi-insulating Polycrystalline silicon (SIPOS) doped with oxygen atoms / M. Hamasaki, T. Adachi, S. Wakayama and M. Kikuchi // Solid State Communications, Vol. 2 1, 1977. – P. 59I-593.
- Cohen M. H., Fritzsche H., Ovshinsky S. R. Simple band model for amorphous semiconducting alloys //Physical Review Letters. – 1969. – V. 22. – №. 20. – P. 1065.
- 111. Аморфные полупроводники / [М. Бродский, Д. Карлсон, Дж. Коннел и др.]; Под ред. М. Бродски. М. : Мир, 1982. 419 Р. : ил.; 22 см.
- 112. Mott, N. F., and Davis E.A., Electronic Process in Non-crystalline Materials, second edition (Oxford Clarendon), Chap. 7, 1979.
- 113. Mott N. F. Introductory talk; Conduction in non-crystalline materials //Journal of Non-Crystalline Solids. – 1972. – V. 8. – P. 1-18.
- 114. Nakamura M. et al. Infrared, Raman, and X-Ray Diffraction Studies of Silicon Oxide Films Formed from SiH4 and N 2 O Chemical Vapor Deposition //Journal of the Electrochemical Society. – 1985. – V. 132. – № 2. – P. 482.
- Clough F. J. et al. Narayanan and WI Milne //MRS Symp. Proc. 1995. V. 377. – P. 731-736.
- 116. Comizzoli R. B., Opila R. L. Electrical conduction mechanism in semiinsulating polycrystalline silicon films //Journal of applied physics. – 1987. – V. 61.
 – №. 1. – P. 261-270.
- 117. Cho W., Takeuchi Y., Kuwano H. Electrical properties of crystallized semiinsulating polycrystalline silicon films //Electronics and Communications in Japan (Part II: Electronics). 1994. V. 77. № 1. P. 77-86.

- 118. England P. J., Simmons J. G. The conduction properties of plasmaenhanced low-pressure chemical vapour deposited (PELPCVD) SIPOS //Solidstate electronics. – 1989. – V. 32. – №. 2. – P. 131-135.
- 119. Füssel W., Henrion W., Scholz R. Structural, optical and electrical properties of SIPOS passivation layers //Microelectronic Engineering. – 1993. – V. 22. – №. 1-4. – P. 355-358.
- 120. Olego D. J., Baumgart H. Raman scattering characterization of the microscopic structure of semi-insulating polycrystalline Si thin films //Journal of applied physics. 1988. V. 63. № 8. P. 2669-2673.
- 121. Irene E. A. et al. On the Nature of CVD Si-Rich SiO2 and Si3 N 4 Films //Journal of The Electrochemical Society. – 1980. – V. 127. – №. 11. – P. 2518.
- 122. Garrido B. et al. Structure and photoluminescence of annealed semiinsulating polycrystalline silicon material obtained by disilane //Thin solid films. – 1997. – V. 296. – №. 1-2. – P. 98-101.
- 123. Lynch S. et al. Characterisation of semi-insulating polysilicon oxygen doped silicon thin films //Materials science and technology. – 1995. – V. 11. – №. 1. – P. 80-84.
- 124. Pedroviejo J. J. et al. Structural Studies of Annealing Effects on Semi-Insulating Polycrystalline Layers Obtained by Using Disilane //Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications Ltd, 1996. – V. 51. – P. 155-160.
- 125. Trchova M., Zemek J., Jurek K. Photoelectron and infrared spectroscopy of semi-insulating silicon layers //Journal of applied physics. – 1997. – V. 82. – №. 7. – P. 3519-3527.
- 126. Adachi T., Helms C. R. AES and PES Studies of Semi-Insulating Polycrystalline Silicon (SIPOS) Films //Journal of The Electrochemical Society. 1980. V. 127. №. 7. P. 1617.
- 127. Thomas J. H., Goodman A. M. AES and XPS Studies of Semi-Insulating Polycrystalline Silicon (SIPOS) Layers //Journal of The Electrochemical Society. – 1979. – V. 126. – №. 10. – P. 1766.
- 128. Domashevskaya E. P. et al. Formation of Si nanocrystals in LP CVD semiinsulating polycrystalline silicon films //Materials Science and Engineering: B. – 2020. – V. 259. – P. 114575.
- 129. Dehan E. et al. Optical and structural properties of SiOx and SiNx materials //Thin Solid Films. – 1995. – V. 266. – №. 1. – P. 14-19.
- Greenberg B., Marshall T. The Volume Fraction of Crystalline Silicon in Semi-Insulating Polycrystalline Silicon (SIPOS) //Journal of the Electrochemical Society. – 1988. – V. 135. – №. 9. – P. 2295.

- 131. Kragler G. et al. Characterization of SIPOS films by spectroscopic ellipsometry and transmission electron microscopy //Applied Physics A. 1994. V. 58. №. 1. P. 77-80.
- 132. Highly Reliable High-Voltage Transistors by Use of the SIPOS Process / Takeshi Matsushita and others // IEEE Transactons on Electron Devices. VOL. ED-23, № 8, August 1976. – P. 826-830.
- 133. da Silva Zambom L. et al. Non-stoichiometric silicon oxide deposited at low gaseous N2O/SiH4 ratios //Thin solid films. – 2004. – V. 459. – №. 1-2. – P. 220-223.
- 134. Ranade R. M. et al. Semi-insulating polysilicon heterojunctions on silicon //Microelectronics journal. – 1991. – V. 22. – №. 7-8. – P. 47-58.
- 135. Yaoling P., Yunzhen W. Electrical properties of LPCVD poly-silicon doped with oxygen atoms //Journal of Electronics (China). 1993. V. 10. №. 2. P. 181-187.
- 136. Chen J. W., Milnes A. G. Energy levels in silicon //Annual Review of Materials Research. 1980. V. 10. P. 157-228.
- 137. Sands D. et al. Growth of wide band gap polycrystalline semi-insulating polycrystalline silicon //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena. 1990. V. 8. №. 1. P. 16-20.
- 138. Pan Y., Wang Y. Z. Study on the optical absorption of oxygen-doped polysilicon thin films //Optical Engineering. 1993. V. 32. №. 3. P. 589-592.
- 139. G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois, C. Reynaud, Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 4834–4836.
- 140. L. Patrone, D. Nelson, V.I. Safarov, M. Sentis, W. Marine, S. Giorgio, Photoluminescence of silicon nanoclusters with reduced size dispersion produced by laser ablation, J. Appl. Phys. 87 (2000) 3829–3837.
- 141. Undalov Y. K., Terukov E. I. Silicon nanoclusters ncl-Si in a hydrogenated amorphous silicon suboxide matrix a-SiO x: H (0< x<2) //Semiconductors. 2015. V. 49. №. 7. P. 867-878.
- 142. Kim K. H. et al. Unravelling a simple method for the low temperature synthesis of silicon nanocrystals and monolithic nanocrystalline thin films //Scientific Reports. $-2017. V. 7. N_{\odot}. 1. P. 1-11.$

- 144. Terekhov V. A. et al. Composition and optical properties of amorphous a-SiO x: H films with silicon nanoclusters //Semiconductors. 2016. V. 50. №. 2. P. 212-216..
- 145. Terekhov V. A. et al. Silicon nanocrystals in SiO2 matrix obtained by ion implantation under cyclic dose accumulation //Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2007. – V. 38. – №. 1-2. – P. 16-20.
- 146. Terekhov V. A. et al. XANES, USXES and XPS investigations of electron energy and atomic structure peculiarities of the silicon suboxide thin film surface layers containing Si nanocrystals //Surface and Interface Analysis. – 2010. – V. 42. – №. 6-7. – P. 891-896..
- 147. Terekhov V. A. et al. Synchrotron investigations of electronic and atomicstructure peculiarities for silicon-oxide films' surface layers containing silicon nanocrystals //Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2011. – V. 5. – №. 5. – P. 958-967..
- 148. Sato K. et al. Nucleation and growth of nanocrystalline silicon studied by TEM, XPS and ESR //Applied surface science. – 2003. – V. 216. – №. 1-4. – P. 376-381..
- Fauchet P. M. Light emission from Si quantum dots //Materials Today. 2005. V. 8. № 1. P. 26-33.
- 150. Wang X. X. et al. Origin and evolution of photoluminescence from Si nanocrystals embedded in a SiO 2 matrix //Physical Review B. 2005. V. 72. №. 19. P. 195313.
- 151. Puzder A. et al. Surface chemistry of silicon nanoclusters //Physical review letters. 2002. V. 88. №. 9. P. 097401.
- 152. Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO2/ B. Garrido Fernandez, M. López, C. García, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante et al.// J. Appl. Phys. 91, (2002), P. 798.
- 153. Излучение кремниевых нанокристаллов/ О.Б. Гусев, А.Н. Поддубный, А.А. Прокофьев, И.Н. Яссиевич// Физика и техника полупроводников, 2013, том 47, вып. 2, Р. 147.
- 154. Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals/ Fabio Iacona, Giorgia Franzo, and Corrado Spinella// JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, (2000) V. 87, No 3, P.1295.
- 155. Перколяционный анализ структурных превращений и образование нанокластеров кремния при термическом отжиге пленок SiOx/ Семиногов В.Н. и др.// Перспективные материалы, 2010, №8, Р.159.
- 156. Ehbrecht M. et al. Photoluminescence and resonant Raman spectra of silicon films produced by size-selected cluster beam deposition //Physical Review B. – 1997. – V. 56. – №. 11. – P. 6958.
- 157. Ledoux G. et al. Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size //Physical Review B. 2000. V. 62. №. 23. P. 15942.
- 158. Братусь В. Я. и др. Структурные превращения и образования нанокристаллитов кремния в пленках SiOx //Физика и техника полупроводников. 2001. V. 35. №. 7. Р. 854-860.
- 159. Shimizu-Iwayama T. et al. Optical properties of silicon nanoclusters fabricated by ion implantation //Journal of Applied Physics. 1998. V. 83. №. 11. P. 6018-6022.
- Song H. Z. et al. Strong ultraviolet photoluminescence from silicon oxide films prepared by magnetron sputtering //Applied physics letters. 1998. V. 72. №. 3. P. 356-358.
- 161. Ishikawa Y., Shibata N., Fukatsu S. Fabrication of highly oriented Si: SiO2 nanoparticles using low energy oxygen ion implantation during Si molecular beam epitaxy //Applied physics letters. 1996. V. 68. №. 16. P. 2249-2251.
- 162. Kang Z. T. et al. Synthesis of silicon quantum dot buried SiOx films with controlled luminescent properties for solid-state lighting //Nanotechnology. – 2006. – V. 17. – №. 17. – P. 4477.
- 163. Семиногов В. Н. и др. Исследование структурно-фазовых трансформаций и оптических свойств композитов на основе нанокластеров кремния в матрице оксида кремния //Динамика сложных систем-XXI век. – 2009. – №. 2. – Р. 3-16.
- 164. Charvet S. et al. Substrate temperature dependence of the photoluminescence efficiency of co-sputtered Si/SiO2 layers //Journal of luminescence. 1998. V. 80. №. 1-4. P. 241-245.
- 165. N. Daldosso, G. Gas, S. Larcheri, G. Mariotto, G. Dalba, L. Pavesi, A. Irrera, F. Priolo, F. Iacona, F. Rocca. Silicon nanocrystal formation in annealed silicon-rich silicon oxide films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition. J. Appl. Phys., 101 (11), 113 510 (2007).
- 166. О.Б. Гусев, Ю.Р. Вайнштейн, Ю.К. Ундалов, О.Р. Ельцина, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков, О.М. Сресели. Люминесценция аморфных нанокластеров кремния. Письма ЖЭТФ, 94 (5), 402 (2011).
- 167. Determination of the oxygen content in amorphous SiOx thin films / A.O. Zamchiy, E.A. Baranov, I.E. Merkulova, S.Ya. Khmel, E.A. Maximovskiy // Journal of Non-Crystalline Solids 518 (2019) 43–50
- 168. Ершов А.В., Михайлов А.Н. Многослойные нанопериодические структуры на основе кремния. Свойства и их направленная модификация. Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Новые подходы в исследованиях и разработках информационнотелекоммуникационных систем и технологий». Нижний Новгород, 2007. 61 Р.

- 169. V. Vinciguerra, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, C. Spinella // J. Appl. Phys. - 2000. - V. 87, N 11. - P. 8165-8173.
- 170. B.Q. Li, W.T. Xu, T. Fujimoto, and I. Kojima // J. Appl. Phys. 2004. V. 95, N 3. P. 1600-1602
- 171. E.-C. Cho, M.A. Green, J. Xia, R. Corkish, P. Reece, and M. Gal // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84, N 13. P. 2286-2288
- 172. Гусев О. Б. и др. Излучение кремниевых нанокристаллов. Обзор //Физика и техника полупроводников. – 2013. – V. 47. – № 2. – Р. 147.
- 173. Kanemitsu Y. et al. Photoluminescence mechanism in surface-oxidized silicon nanocrystals //Physical review B. 1997. V. 55. №. 12. P. R7375.
- 174. De la Torre J. et al. Simultaneous observation of "Self Trapped Exciton" and Q-confined exciton luminescence emission in silicon nanocrystals //Optical Materials. 2005. V. 27. № 5. P. 1004-1007.
- 175. Qin G. G., Li Y. J. Photoluminescence mechanism model for oxidized porous silicon and nanoscale-silicon-particle-embedded silicon oxide //Physical Review B. – 2003. – V. 68. – №. 8. – P. 085309.
- 176. Wolkin M. V. et al. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: the role of oxygen //Physical Review Letters. – 1999. – V. 82. – №. 1. – P. 197.
- 177. Kim T. Y. et al. Quantum confinement effect of silicon nanocrystals in situ grown in silicon nitride films //Applied Physics Letters. 2004. V. 85. №. 22. P. 5355-5357.
- 178. Park N. M. et al. Quantum confinement in amorphous silicon quantum dots embedded in silicon nitride //Physical review letters. – 2001. – V. 86. – №. 7. – P. 1355.
- 179. А.П. Барабан, В.В. Булавинов, П.П. Коноров Электроника слоев SiO2 на кремнии. Л.: Изд-во Ленинградского университета. 1988. 304 Р.
- 180. Stapelbroek M. et al. Oxygen-associated trapped-hole centers in high-purity fused silicas //Journal of Non-Crystalline Solids. – 1979. – V. 32. – №. 1-3. – P. 313-326.
- 181. Sigel Jr G. H., Marrone M. J. Photoluminescence in as-drawn and irradiated silica optical fibers: an assessment of the role of non-bridging oxygen defect centers //Journal of Non-Crystalline Solids. – 1981. – V. 45. – № 2. – P. 235-247.
- 182. Г.А. Качурин, И.Е. Тысченко, В. Скорупа, Р.А. Янков, К.Р. Журавлев, Н.А. Паздников. В.А. Володин, А.К. Гутаковский, А.Ф. Лейер / Физика и техника полупроводников, V.31(6), 1997, P.730-735.
- 183. Silin A. et al. A Model for the Non-Bridging Oxygen Center in Fused Silica. The Dynamic Jahn-Teller Effect //Phys. Stat. Sol.(a). – 1982. – V. 70. – №. 43.

- 184. Gee C. M., Kastner M. Photoluminescence from E band centers in amorphous and crystalline SiO2 //Journal of Non-Crystalline Solids. – 1980. – V. 40. – №. 1-3. – P. 577-586.
- 185. Горшков О.Н., Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н. Наноразмерные частицы кремния и германия в оксидных диэлектриках. Формирование, свойства, применение. Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекомуникационных систем». Нижний Новгород, 2006. 83 Р.
- 186. Min K. S. et al. Defect-related versus excitonic visible light emission from ion beam synthesized Si nanocrystals in SiO2 //Applied Physics Letters. – 1996. – V. 69. – №. 14. – P. 2033-2035.
- 187. Wora Adeola G. et al. Influence of the annealing temperature on the photoluminescence of Er-doped SiO thin films //Journal of Applied Physics. 2007. V. 102. №. 5. P. 053515.
- 188. Savchyn O. et al. Luminescence-center-mediated excitation as the dominant Er sensitization mechanism in Er-doped silicon-rich Si O 2 films //Physical Review B. – 2007. – V. 76. – №. 19. – P. 195419.
- 189. Kenyon A. J. et al. The origin of photoluminescence from thin films of silicon-rich silica //Journal of Applied Physics. 1996. V. 79. №. 12. P. 9291-9300.
- 190. Kamenev B. V., Nassiopoulou A. G. Self-trapped excitons in silicon nanocrystals with sizes below 1.5 nm in Si/SiO 2 multilayers //Journal of Applied Physics. 2001. V. 90. №. 11. P. 5735-5740..
- 191. Kanemitsu Y., Okamoto S. Resonantly excited photoluminescence from porous silicon: Effects of surface oxidation on resonant luminescence spectra //Physical review B. – 1997. – V. 56. – №. 4. – P. R1696.
- 192. Prokofiev A. A. et al. Direct bandgap optical transitions in Si nanocrystals //Jetp Letters. – 2010. – V. 90. – №. 12. – P. 758-762.
- 193. Delerue C., Allan G., Lannoo M. Optical band gap of Si nanoclusters //Journal of Luminescence. – 1998. – V. 80. – №. 1-4. – P. 65-73.
- S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime, Phys. Rev. B -Condens. Matter Mater. Phys. 62 (2000) 16820–16825. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.16820.
- 195. Формирование кремниевых нанокристаллов в слоях SiO2 при имплантации ионов Si с промежуточными отжигами, Г.А. Качурин и др./ Физика и техника полупроводников, 2005, V.39, №5, Р.582.

- 196. Si rings, Si clusters, and Si nanocrystals different states of ultrathin SiOx layers / L.X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, M. Zacharias // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol.81, №22. – P.661-663
- 197. Photoluminescence from Si nanocrystals dispersed in phosphosilicate glass thin films: Improvement of photoluminescence efficiency/ Minoru Fujii, Atsushi Mimura, Shinji Hayashi, and Keiichi Yamamoto// APPLIED PHYSICS LETTERS, (1999), V.75, No 2, P. 184.
- 198. Comedi D. et al. X-ray-diffraction study of crystalline Si nanocluster formation in annealed silicon-rich silicon oxides //Journal of applied physics. – 2006. – V. 99. – №. 2. – P. 023518.;
- 199. Данько В. А. и др. Кинетика фазово-структурных преобразований в тонких пленках SiOx в процессе быстрого термического отжига //Физика и техника полупроводников. 2005. V. 39. №. 10. Р. 1239.
- 200. Качурин Г. А. и др. Фотолюминесценции слоев SiO2, имплантированных ионами Si+ и отожженных в импульсном режиме //Физика и техника полупроводников. 1997. V. 31. №. 6. Р. 730-734.
- 201. Cha D. et al. Enhanced formation of luminescent nanocrystal Si embedded in Si/SiO 2 superlattice by excimer laser irradiation //Applied physics letters. – 2004. – V. 84. – №. 8. – P. 1287-1289.
- 202. Gallas B. et al. Laser annealing of SiOx thin films //Applied surface science. - 2002. - V. 185. - №. 3-4. - P. 317-320.
- 203. Hosseini-Saber S. M. A. et al. Photoluminescence and Stability of Sputtered SiOx Layers //physica status solidi (a). 2021. V. 218. №. 20. P. 2100277.
- 204. Terai F. et al. Xenon flash lamp annealing of poly-Si thin films //Journal of The Electrochemical Society. 2006. V. 153. №. 7. P. H147.
- 205. Kachurin G. A. et al. Formation of light-emitting Si nanostructures in SiO2 by pulsed anneals //Nanotechnology. 2008. V. 19. №. 35. P. 355305.
- 206. Yoshioka N. et al. Formation of nc-Si in SiOx by flash lamp anneling //2016
 23rd International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD). IEEE, 2016. P. 189-190.
- 207. L. Kheriachtchev, Silicon Nanophotonics Basic Principles, Present Status, and Perspectives, 2nd ed., Jenny Stanford Publishing, 2016
- 208. Алпатов А. В. и др. Исследование корреляционных свойств структуры поверхности пленок nc-Si/a-Si: Н с различной долей кристаллической фазы //Физика и техника полупроводников. 2016. V. 50. № 5. Р. 600-606.
- 209. Баранов Е. А. и др. Электронно-пучковая кристаллизация тонких пленок аморфного субоксида кремния //Письма в ЖТФ. 2021. V. 47. №. 6.

- 210. Amkreutz D. et al. Silicon thin-film solar cells on glass with open-circuit voltages above 620 mV formed by liquid-phase crystallization //IEEE journal of photovoltaics. 2014. V. 4. №. 6. P. 1496-1501.
- 211. Lee S. W., Kang J. S., Park K. C. Carbon-nanotube electron-beam (C-beam) crystallization technique for silicon TFTs //Journal of the Korean Physical Society. 2016. V. 68. №. 4. P. 528-532.
- 212. Nakashima R. et al. Generation of ultra high-power thermal plasma jet and its application to crystallization of amorphous silicon films //Japanese Journal of Applied Physics. 2017. V. 56. №. 6S2. P. 06HE05.
- 213. Barranco A. et al. Chemical stability of Si n+ species in SiO x (x< 2) thin films //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. $-2001. V. 19. N_{\odot}. 1. P. 136-144.$
- 214. Hosseini-Saber S. M. A. et al. Photoluminescence and Stability of Sputtered SiOx Layers //physica status solidi (a). 2021. V. 218. №. 20. P. 2100277.
- 215. Лисовский И. П. и др. Фазово-структурные превращения в пленках SiOx в процессе вакуумных термообработок //Физика и техника полупроводников. 2003. V. 37. № 1. Р. 98-103
- 216. Sopinskyy M. V. et al. Formation of Nanocomposites by Oxidizing Annealing of SiO x and SiO x < Er, F> Films: Ellipsometry and FTIR Analysis //Nanoscale Research Letters. $-2015. V. 10. N_{\odot}. 1. P. 1-8.$
- 217. Coffin H. et al. Oxidation of Si nanocrystals fabricated by ultralow-energy ion implantation in thin Si O 2 layers //Journal of applied physics. 2006. V. 99. №. 4. P. 044302.
- Lisovskyy I. P. et al. Transformation of the structure of silicon oxide during the formation of Si nanoinclusions under thermal annealings //Ukr J Phys. 2009.
 V. 54. №. 4. P. 383-90.
- Zacharias M., Streitenberger P. Crystallization of amorphous superlattices in the limit of ultrathin films with oxide interfaces //Physical Review B. 2000. V. 62. №. 12. P. 8391..
- 220. Качурин Г. А. и др. Фотолюминесценции слоев SiO2, имплантированных ионами Si+ и отожженных в импульсном режиме //Физика и техника полупроводников. 1997. V. 31. №. 6. Р. 730-734.
- 221. Ievlev V. M. Activation of solid-phase processes by radiation of gasdischarge lamps //Russian Chemical Reviews. – 2013. – V. 82. – № 9. – P. 815.
- 222. Л.М. Ковба Рентгенофазовый анализ/ Л.М. Ковба. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Изд-во Московского Университета, 1976. Р.13-15, 148-154.
- 223. V.B. Богдан Основы рентгеновской дифрактометрии: учебнометодическое пособие к общему курсу «Кристаллохимия»/ V.B. Богдан. – М.: Москва, 2012. – P.15-17, 35-37.

- 224. И.Е. Занин Рентгенография металлов: учебно-методическое пособие/ И.Е. Занин. – Издательско-полиграфический центр ВГУ, 2008. – Р. 3 – 7.
- 225. Д.Г. Томбулиан Рентгеновские лучи/ Д.Г. Томбулиан. Пер. с нем. и англ. Л.Н. Бронштейн. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1960. – Р. 319 – 327.
- 226. М.А. Блохин Физика рентгеновских лучей/ М.А. Блохин. 2-е изд. Перераб. М.: Государственное изд-во технико-творческой литературы, 1957. Р. 346 350.
- 227. В.В. Немошкаленко Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии/ В.В. Немошкаленко, В.Г. Алешин. Изд-во «Наукова думка» Киев, 1974. Р. 313 317.
- 228. V.М. Зимкина Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия/ V.М. Зимкина, В.А. Фомичев. Изд-во Ленинградского университета, 1971. Р. 23 27, 36 38.
- 229. В.А. Терехов Исследование состава и электронного строения твердых тел: учебно-методическое пособие для студентов 3 курса специальности микроэлектроника и полупроводниковые приборы/ В.А. Терехов, В.М. Кашкаров. Воронеж ВГУ, 1999. Р.
- 230. Исследование особенностей атомного и электронно-энергетического строения металлов, полупроводников и диэлектриков: учебно-методическое пособие / cocV.: Ю.А. Юраков [и др.]; Воронежский государственный университеV. – Воронеж : Издательский дом ВГУ, 2021. – 63 Р.
- 231. E.P. Domashevskaya, Y.A. Peshkov, V.A. Terekhov, Y.A. Yurakov, K.A. Barkov, Phase composition of the buried silicon interlayers in the amorphous multilayer nanostructures [(Co45Fe45Zr10)/a-Si:H]41 and [(Co45Fe45Zr10)35(Al2O3)65/a-Si:H]41, Surf. Interface Anal. 50 (2018) 1265–1270.
- 232. Глубина генерации ультрамягкого рентгеновского излучения в SiO2/ Шулаков А.Р., Степанов А.П.// Поверхность. Физика, химия, механика. – 1988. – № 1. – Р. 146.
- 233. А.Р. Шулаков Рентгеновская эмиссионная спектроскопия с разрешением по глубине: применение к исследованию нанослоев/ А.Р. Шулаков// Журнал структурной химии, 2011, V. 52, P. 7.
- 234. Глубина формирования рентгеновских характеристических полос излучения в твердотельных мишенях/ А.Р. Шулаков, Р.Ю. Тверьянович, О.В. Цигулин// Физика твердого тела, 2010, том 52, вып. 9, Р. 1824.
- 235. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия твердых тел с разрешением по глубине: исследование нанослоев a-Si/с-Si/ A.P. Шулаков и др.// Известия РАН. Серия Физическая, 2008, V. 72, №4, Р.465.

- 236. Спектрометр-монохроматор рентгеновский РСМ-500. / Техническое описание и инструкция по эксплуатации. Л:. НПО «Буревестник», 1970
- 237. Электронная структура кремния, имплантированного аргоном, по данным ультрамягкой рентгеновской спектроскопии/ Терехов В.А., Тростянский Р.Н., Медведев Н.М., Домашевская Э.П.// Поверхность. Физика, химия, механика, 1990, №10, Р.103.
- 238. Wiech G. Electronic structure of amorphous SiOx:H alloy films by X-ray emission spectroscopy: Si K, Si L, and O K emission bands / G. Wiech, H.-O. Feldhutter, and A. Simunek // Phys. Rev. B. 1993. V. 47, № 12. P. 6981-6989.
- 239. Электронная структура оксида кремния/ Р.Р. Некрашевич, В.А. Гриценко// Физика твердого тела, 2014, том 56, вып. 2, Р. 209.
- 240. V.A. Terekhov, V.M. Kashkarov, Manukovskii, A. V. Schukarev, E.P. Domashevskaya, Determination of the phase composition of surface layers of porous silicon by ultrasoft X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy techniques, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 114–116 (2001) 895–900.
- 241. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия/ В.И. Нефедов // Новое в жизни, науке, технике, Сер. «Химия», 1983.- №9, Р.64.
- 242. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. М.: Наука, 1987. 347 Р.
- 243. В.В. Немошкаленко, В.Г. Алешин Электронная спектроскопия кристаллов, Изд-во «Наукова думка», Киев 1976. 339 Р.
- 244. Николичев Д.Е., Боряков А.В., Суродин Р.И., Крюков Р.Н. Анализ твёрдотельных гетеронаносистем методом РФЭС: Учебно-методическое пособие Н.Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2013. 50 Р.
- 245. Offi F. et al. Comparison of hard and soft x-ray photoelectron spectra of silicon //Physical Review B. 2007. V. 76. № 8. P. 085422.
- 246. Characterization of Nanoparticles, Measurement Processes for Nanoparticles, Chapter 4.3.1 - X-ray photoelectron spectroscopy// Alexander G.Shard/Micro and Nano Technologies, 2020, Pages 349-371.
- 247. Siegbahn K. (1973) Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. In: Smith S.J., Walters G.K. (eds) Atomic Physics 3. Springer, Boston
- Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур/ В.В. Батавин, Ю.А. Концевой, Ю.В. Федорович. – М.: Радио и связь, 1985. – 264 Р.
- 249. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов: Учеб. для вузов по спец. «Полупроводниковые и

микроэлектронные приборы». – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 239 Р.

- 250. А.И. Попов. Физика и технология неупорядоченных полупроводников: учеб. пособие для вузов/ А.И. Попов. издательский дом МЭИ, 2008, Р. 272.
- 251. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии/ Б.А. Колесов; отв. ред. Р.Г. Козлова; РоР. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т неорганической химии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 189 Р.
- 252. Гавриленко Л.В. Комбинационное рассеяние света в твердых телах (Электронное методическое пособие) / Гавриленко Л.В., Дубинов А.А., Романов Ю.А
- 253. Дж. Джоунопулос, Дж. Люковски. Физика гидрогенизированного аморфного кремния: Вып.1 Структура, приготовление и приборы (Москва, Мир, 1987), Р.26.
- 254. Р.В. Гайслер. Анализ рамановских спектров аморфнонанокристаллических пленок кремния / Р.В. Гайслер, О.И. Семенова, Р.Г. Шарафутдинов, Б.А. Колесов/ Физика твердого тела, 2004, V.46, в. 8
- 255. Iqbal, S. Vepřek, A.P. Webb, P. Capezzuto, Raman scattering from small particle size polycrystalline silicon, Solid State Commun. 37 (1981) 993–996.
- 256. I.H. Campbell, P.M. Fauchet, The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors, Solid State Commun. 58 (1986) 739–741.
- 257. Li Z. et al. Raman characterization of the structural evolution in amorphous and partially nanocrystalline hydrogenated silicon thin films prepared by PECVD //Journal of Raman spectroscopy. $-2011. V. 42. N_{\odot}. 3. P. 415-421.$
- 258. Павлов П.В. Хохлов А.Ф. Физика твердого тела: Учеб. 3-е изд. стер. М.: Высш. шк.; 2000. 494 с.
- 259. Оптические свойства полупроводников. Ю.И. Уханов. Монография. Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», М. 1977, 364 Р.
- 260. Паринова Е.В. «Электронно-энергетическое строение и фазовый состав аморфных нанокомпозитных пленок a-SiOx-a-Si:H», Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Воронеж-2016.
- 261. http://www.oceanoptics.ru/spectrometers/161-spec-usb4000-uv-vis.html [Электронный ресурс]
- 262. International Centre for Diffraction Data ICDD PDF-2/ Si PDF Number 00-005-0565.

- 263. International Centre for Diffraction Data ICDD PDF-2/ H6O7Si2 PDF Number 00-050-0438.
- 264. Терехов В. А. и др. Особенности фазообразования и электронного строения в пленочных композитах All-хSix при магнетронном и ионнолучевом напылении //Физика твердого тела. – 2018. – V. 60. – №. 5. – Р. 1004.
- 265. Terekhov V. A. et al. О возможности формирования метастабильной фазы Al3Si в композитных пленках Al-Si, полученных ионно-лучевым и магнетронным напылением //Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy= Condensed Matter and Interphases. 2018. V. 20. №. 1. Р. 135-147.
- 266. Akkaya A. et al. A study on the electronic properties of SiOxNy/p-Si interface //Silicon. 2018. V. 10. №. 6. P. 2717-2725..
- 267. Nguyen T. P., Lefrant S. XPS study of SiO thin films and SiO-metal interfaces //Journal of Physics: Condensed Matter. 1989. V. 1. №. 31. P. 5197.
- 268. Durrani S. M. A., Al-Kuhaili M. F., Khawaja E. E. Characterization of thin films of a-SiOx (1.1< x< 2.0) prepared by reactive evaporation of SiO //Journal of Physics: Condensed Matter. 2003. V. 15. №. 47. P. 8123.
- 269. Samanta S., Das D. Microstructural association of diverse chemical constituents in nc-SiOx: H network synthesized by spontaneous low temperature plasma processing //Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2018. V. 103. P. 99-109.
- 270. Bell F. G., Ley L. Photoemission study of SiO x $(0 \le x \le 2)$ alloys //Physical Review B. 1988. V. 37. No. 14. P. 8383.
- 271. Yongqian W. et al. Microstructure of a-SiOx: H //Science in China Series A: Mathematics. 2002. V. 45. №. 10. P. 1320-1328.
- 272. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: Пер. с англ./ Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М.:Мир, 1987. 600 Р.
- 273. Боряков А. В. и др. Химический и фазовый состав пленок оксида кремния с нанокластерами, полученными путем ионной имплантации углерода //Физика твердого тела. 2012. Т. 54. № 2. С. 370-377.
- 274. Takezawa H. et al. Electrochemical behaviors of nonstoichiometric silicon suboxides (SiOx) film prepared by reactive evaporation for lithium rechargeable batteries //Journal of Power Sources. 2013. V. 244. P. 149-157.
- MATSUMOTO S., Nanba T., Miura Y. X-ray photoelectron spectroscopy of alkali silicate glasses //Journal of the Ceramic Society of Japan. 1998. V. 106. №. 1232. P. 415-421.
- 276. Larina T. V. et al. Influence of the surface layer of hydrated silicon on the stabilization of Co 2+ cations in Zr–Si fiberglass materials according to XPS, UV-

Vis DRS, and differential dissolution phase analysis //RSC advances. -2015. -V. 5. $-N_{\odot}$. 97. -P. 79898-79905.

- 277. Стадниченко А. И., Кощеев Р. В., Боронин А. И. Исследование методами РФЭС и ТПД пленок оксида золота, полученных при воздействии кислорода, активированного ВЧ-разрядом //Журнал структурной химии. 2015. Т. 56. №. 3. С. 591-600.
- 278. Juodkazias K., Juodkazyte J., Jasulaitiene V., Lukinskas A., Sebeka B. // Electrochem. Comm. 2000. 2, N 7. P. 503 507.
- 279. Irissou E., Denis M.C., Chaker M., Guay D. // Thin Solid Films. 2005. 472. P. 49 57.
- 280. Street R. A. Thermal generation currents in hydrogenated amorphous silicon p-i-n structures //Applied physics letters. 1990. V. 57. №. 13. P. 1334-1336.
- 281. Vlasenko N. A. et al. Effect of erbium fluoride doping on the photoluminescence of SiO x films //Semiconductors. 2012. V. 46. № 3. P. 323-329.
- 282. Barranco Quero Á. et al. Electronic state characterization of SiOx thin films prepared by evaporation //Journal of Applied Physics, 97 (11), 113714-. 2005. (https://doi.org/10.1063/1.1927278).
- 283. Wakayama T. et al. Optical properties of Si clusters and Si nC in high-temperature annealed Si O x films //J. Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 2228-2234.
- 284. Delerue C., Allan G., Lannoo M. Optical band gap of Si nanoclusters //Journal of Luminescence. – 1998. – V. 80. – № 1-4. – P. 65-73.
- 285. Bound oxygen influence on the phase composition and electrical properties of semi-insulating silicon films/ V.A. Terekhov, D.N. Nesterov, K.A. Barkov, E.P. Domashevskaya, A.V. Konovalov, Yu.L. Fomenko, P.V. Seredin, D.L. Goloshchapov, A.I. Popov, A.D. Barinov, V.M. Andreeshchev, I.E. Zanin, S.A. Ivkov, O.E. Loktionova// Materials Science in Semiconductor Processing. – 2021. – V.121. – P.105287.
- 286. Rearrangement of the optical properties of a-SiOx: H films after crystallization of silicon nanoclusters/ V.A. Terekhov, E.I. Terukov, Y.K. Undalov, K.A. Barkov, P.V. Seredin, D.L. Goloshchapov, D.A. Minakov, E.V. Popova, I.E. Zanin, O.V. Serbin, I.N. Trapeznikova// Journal of Non-Crystalline Solids. – 2021. - V.571. – P.121053.
- 287. Структурная перестройка пленок а-SiO_x:Н при импульсном фотонном отжиге/ В.А. Терехов, Е.И. Теруков, Ю.К. Ундалов, К.А. Барков, И.Е. Занин, О.В. Сербин, И.Н. Трапезникова// Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т.22, №4. С. 489–495.