На правах рукописи

БАРКОВ КОНСТАНТИН АЛЕКСАНДРОВИЧ

АТОМНОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК $Si\text{-}SiO_x$

1.3.11. Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Воронеж – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук, профессор **Терехов Владимир Андреевич**
Официальные оппоненты:	**Кузьменко Александр Павлович**, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Юго-Западный государственный университет», Региональный центр нанотехнологий, главный научный сотрудник
	Валеев Ришат Галеевич, кандидат физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук», отдел физики и химии поверхности, лаборатория атомной структуры и анализа поверхности, ведущий научный сотрудник
Ведущая организация:	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», г. Нижний Новгород.

Защита состоится 6 октября 2022 года в 15:10 на заседании диссертационного совета 24.2.288.05 при ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, дом 1, физический факультет, аудитория 428.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте: http://www.science.vsu.ru/disserinfo&cand=3441

Автореферат разослан «4» августа 2022 года.

Учёный секретарь
Диссертационного совета
24.2.288.05 Степкин Владислав Андреевич

ОБЩАЯ ХАРКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Тонкие композитные пленки кремния Si-SiO_x, содержащие 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 ~10^6 (в пленках без кислорода) до ~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), позволяющего контролировать состав и соотношение аморфных и кристаллических фаз кремния, на одновременно измеряемые 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 фото- и электролюминесценция. При этом размеры нанокластеров/нанокристаллов кремния определяют область фотолюминесценции. Кроме того, в литературе имеются данные, что положение полосы ФЛ 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 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.

<u>Объекты и методы исследований</u>

Объектами исследования являлись:

– пленки полуизолирующего кремния типа SIPOS с низким содержанием кислорода (≤15 ат.%), полученные методом химического осаждения из газовой фазы при низком давлении LP CVD, температуре 625 ^oC и расходе силана SiH_4 8 л/ч с добавлением N_2O в качестве источника кислорода, при различных соотношениях потоков газов $\gamma=N_2O/SiH_4=0\div0.15$;

– 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 вольт-амперным 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 (SiH_4+N_2O) 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 (SiH_4+N_2O) 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 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 основе рекомендации будут 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

SiH_4 с добавлением N_2O 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-Si_3O типа и в незначительном количестве в виде тетраэдров Si-Si_2O_2 типа без образования диоксида SiO_2

– Увеличение содержания связанного кислорода в составе пленок SIPOS приводит к возрастанию на два порядка удельного сопротивления от $5.5\cdot10^8$ до $1.9\cdot10^{10}$ 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.

<u>Достоверность результатов работы</u> основана на применении 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 РСМ-500» и хорошо отработанной методики КРС спектроскопии; использовании надежных методов и современного программного обеспечения для обработки экспериментальных данных.

<u>Апробация работы</u>

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники, AMS10», «Аморфные и микрокристаллические полупроводники, AMS11» (Санкт-Петербург, 2016-2018 г.); XXIII Всероссийская конференция с международным участием «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь, РЭСХС-23» (Воронеж, 2019 г.); Международная конференция «Кремний-2016» (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 2018», «Ломоносов 2019», «Ломоносов 2020» (Москва, 2017-2020); Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2020» (Москва 2020); VIII Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические 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.).

Публикации

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.

Личный вклад автора

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.

Структура и объем диссертационной работы

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.

Во введении к диссертации обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна, практическая значимость полученных результатов и научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе на основе данных из литературных источников приводится описание равновесных диаграмм состояния системы кремний-кислород, рассматриваются вопросы формирования фаз нестехиометрических оксидов SiO_x в тонких пленках, а также приводятся основные подходы к описанию структуры

пленок SiO_x с различным содержанием кислорода. Во второй части главы приводятся известные данные о структуре и фазовом составе, электрических свойствах пленок SiO_x с низким содержанием кислорода (≤16 ат.%), так называемых пленок SIPOS (Semi-Insulating Polycrystalline Oxygen-doped Silicon). Затем приводится описание оптических свойств диэлектрических оксидных пленок SiO_x, содержащих нанокластеры и мелкие нанокристаллы кремния. В заключении главы формулируются выводы и определяются цели и задачи диссертации.

Во второй главе основное внимание уделяется описанию методик получения нанокомпозитных пленок полуизолирующего кремния типа SIPOS с низким содержанием кислорода (≤16 ат.%), полученные методом химического осаждения из газовой фазы SiH_4+N_2O, а также диэлектрических пленок SiO_x, с высоким содержанием кислорода (~50 ат.%), полученных плазмохимическим осаждением из газовой фазы SiH_4+O_2 с помощью модулированной плазмы dc-магнетрона. Во второй части главы приводится описание получения спектров с помощью метода ультрамягкой рентгеновской спектроскопии (УМРЭС) и анализа фазового состава с помощью компьютерного моделирования рентгеновских эмиссионных спектров. Далее излагаются физические основы методов рентгеновской дифракции РД, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС и спектроскопии комбинационного рассеяния света КРС. Описаны методики получения спектров оптического поглощения и фотолюминесценции наноструктур на основе кремния.

Третья глава посвящена исследованиям электронно-энергетического строения и фазового состава, а также электрофизических свойств пленок полуизолирующего кремния типа SIPOS с низким содержанием кислорода (≤16 ат.%). Результаты анализа фазового состава пленок SIPOS методами РД и УМРЭС показывают, что нанокомпозиты SIPOS состоят из нанокристаллов кремния, размеры которых (от 1 до 75 нм) определяются количеством связанного с кремнием кислорода, погруженных в аморфную матрицу из кремниевых и кремний-кислородных кластеров. При этом увеличение содержания кислорода в пленках SIPOS в диапазоне концентраций от 8 до 16 ат.% приводит только к увеличению содержания кремний-кислородных тетраэдров Si-Si_3O и Si-Si_2O_2 без

образования диоксида SiO_2. Подтверждают этот результат рентгеновские фотоэлектронные спектры пленок SIPOS, которые содержат Si*2p* линии с энергиями связи 99.2 эВ, ~100.3 эВ, ~101.8 эВ, соответствующими зарядовым состояниям кремния Si^0 (Si$2p_{3/2}$ компонента неокисленного кремния), Si^{1+} (Si-Si_3O тетраэдры) и Si^{2+} (Si-Si_2O_2 тетраэдры) (Рис.1-а).

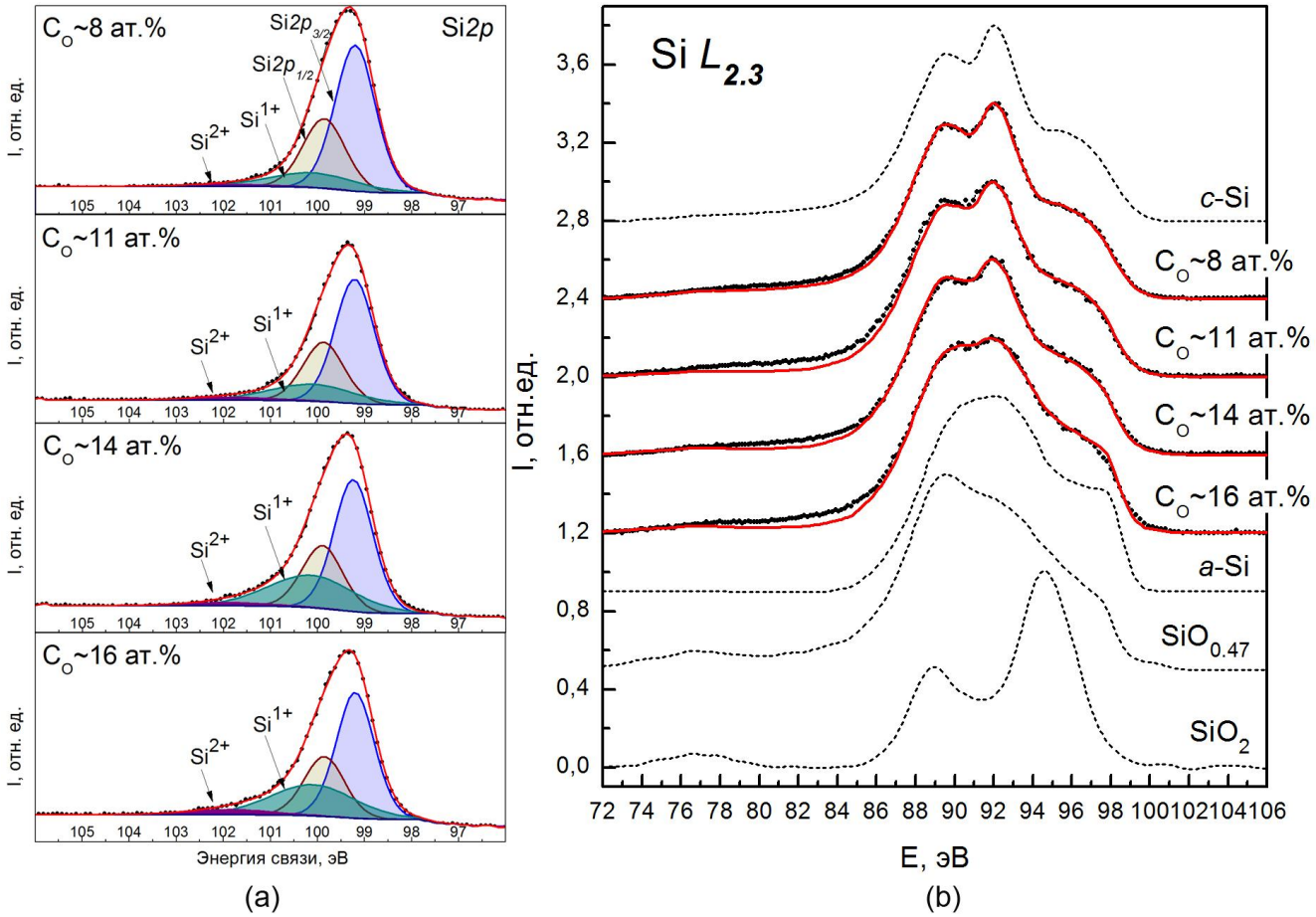

Рис. 1 – (a) Рентгеновские фотоэлектронные Si*2p* спектры пленок SIPOS с различным содержанием кислорода и результат их разложения на компоненты с различными энергиями связи. (b) Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2.3}$ -спектры пленок SIPOS (точки). Смоделированные спектры (сплошная линия), а также эталонные спектры кристаллического кремния *c*-Si, аморфного кремния *a*-Si, субоксида кремния $SiO_{0.47}$ и диоксида кремния SiO_2 (пунктирные линии).

Роль кислорода в аморфизации структуры слоев SIPOS хорошо прослеживается по динамике тонкой структуры рентгеновских Si $L_{2,3}$-спектров (Рис. 1-b). Если в Si $L_{2.3}$-спектре пленки SIPOS (C_O ~8 ат.%) с нанокристаллами кремния среднего размера около 75 нм и 25 нм хорошо проявляются два главных максимума в плотности валентных состояния при $h\nu$≈92 эВ и 89,9 эВ, то при C_O~16 ат.% Si $L_{2.3}$-спектр пленки SIPOS становится подобным Si $L_{2.3}$-спектру

аморфного кремния *a*-Si (до 65%) (Рис.1-b). Кроме того, компьютерное моделирование рентгеновских Si $L_{2,3}$-спектров пленок показывает, что кислород содержится в пленках в виде субоксида кремния $SiO_{0.47}$ (Si-Si_3O тетраэдры) (таблица 1). Таким образом, данные УМРЭС не обнаруживают формирования фазы диоксида SiO_2 в пленках SIPOS и согласуются с результатами РФЭС.

Таблица 1 – Фазовый состав пленок SIPOS по данным математического моделирования Si $L_{2,3}$ спектров.

Образец		*c*-Si, %	*a*-Si, %	$SiO_{0.47}$, % (тетраэдры Si-Si_3O)	Погрешность, %
SIPOS	C_O~8 ат.%	85	15	-	5
SIPOS	C_O~11 ат.%	30	50	20	
SIPOS	C_O~14 ат.%	20	50	30	
SIPOS	C_O~16 ат.%	-	65	35	

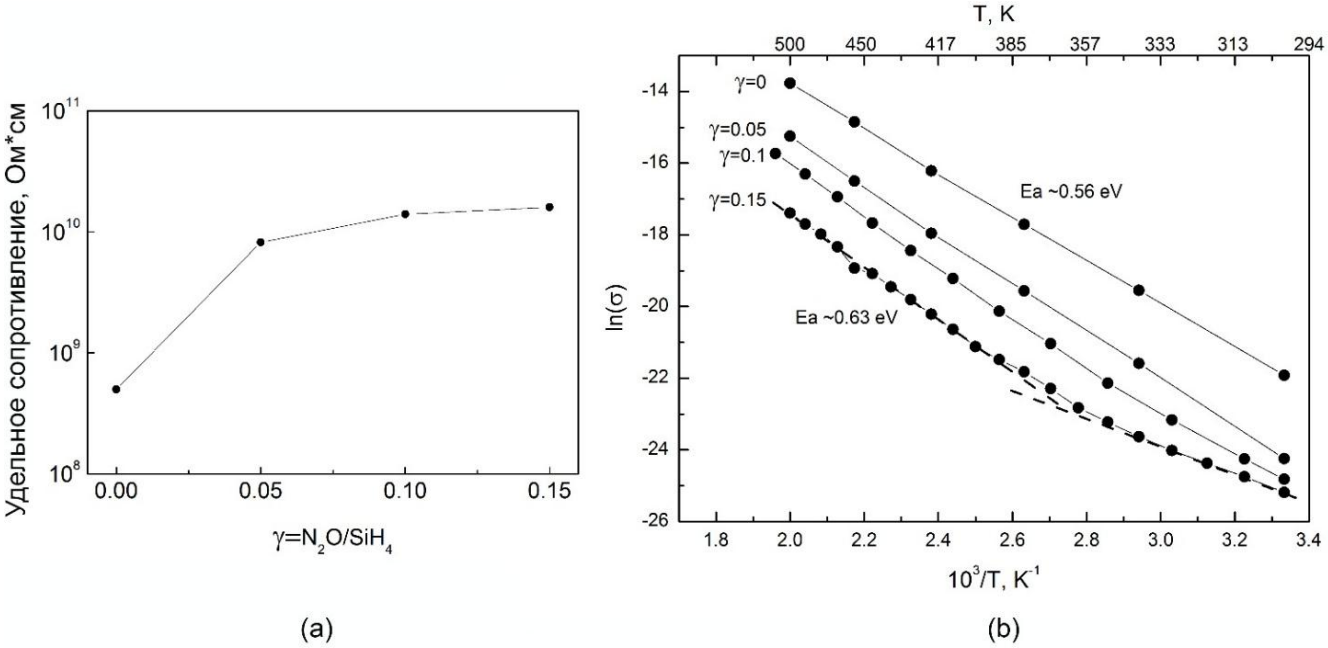

Рис. 2 – (a) Зависимость удельного сопротивления пленок SIPOS от значения технологического параметра $\gamma=N_2O/SiH_4$, определяющего содержание кислорода от ~8 до 16 ат.%. (b) Температурная зависимость электрической проводимости пленок SIPOS с различным содержанием кислорода.

Результаты исследования электрических свойств пленок SIPOS показали, что с ростом содержания связанного кислорода от ~8 ат.% до ~16 ат.%. удельное сопротивление пленок нелинейно увеличивается на два порядка от ~$5.5\cdot10^8$ до ~$1.9\cdot10^{10}$ Ом·см (Рис.2-a). Кроме того, температурные зависимости проводимости

пленок SIPOS, представленные на рисунке 2-b, показывают увеличение энергии активации проводимости от 0,56 эВ до 0,63 эВ с ростом содержания кислорода.

В четвертой главе представлены результаты анализа изменений фазового состава под воздействием ИФО в диэлектрических композитных пленках с большим содержанием кислорода (~50 ат.%) *a*-SiO_x+*ncl*-Si, содержащих нанокластеры кремния, и полученных с помощью модулированной плазмы dc-магнетрона из смеси газов (SiH_4+O_2). Методами КРС и РД обнаружено, что даже при очень быстром отжиге с помощью ИФО происходит образование из нанокластеров кремния достаточно крупных кристаллов кремния субмикронных размеров ≥100 нм наряду с нанокристаллами средних размеров ~10 нм и более мелких ~1-2 нм. При этом в пленках *a*-SiO_x+*ncl*-Si с исходным содержанием нанокластеров чистого кремния *ncl*-Si ≤50 % при отжиге часть кремния уходит на формирование оксида, а часть на образование кристаллов кремния. В то время как в пленке с исходной концентрацией нанокластеров кремния *ncl*-Si ≥53 %, при отжиге происходит частичный переход кремния из оксидной фазы в образование нанокристаллов *nc*-Si. Изменения в соотношении оксидных фаз и фаз элементарного кремния при ИФО композитных пленок хорошо прослеживается по изменению тонкой структуры рентгеновских эмиссионных Si $L_{2.3}$-спектров. Сопоставление спектров исходных (Рис.3-a) и отожженных композитных пленок (Рис.3-b) показывает, что в пленках с минимальным исходным количеством кремния ~15 % после ИФО уменьшается интенсивность в области провала между двумя главными максимумами спектра (~92 эВ), т.е. в области главного максимума спектра *c*-Si, что свидетельствует об уменьшении содержания элементарного кремния в пленке после отжига, спектр которой становится близок к спектру диоксида кремния SiO_2 с добавкой субоксида $SiO_{1.7}$. Тогда как в пленке с максимальным содержанием *ncl*-Si~53 %, после ИФО основным становится именно максимум при *E*=92 эВ, характерный для кристаллического кремния (Рис.3-a и 3-b) и вклад оксидной фазы (с максимумами при 89.5 эВ и 94.5 эВ) уменьшается.

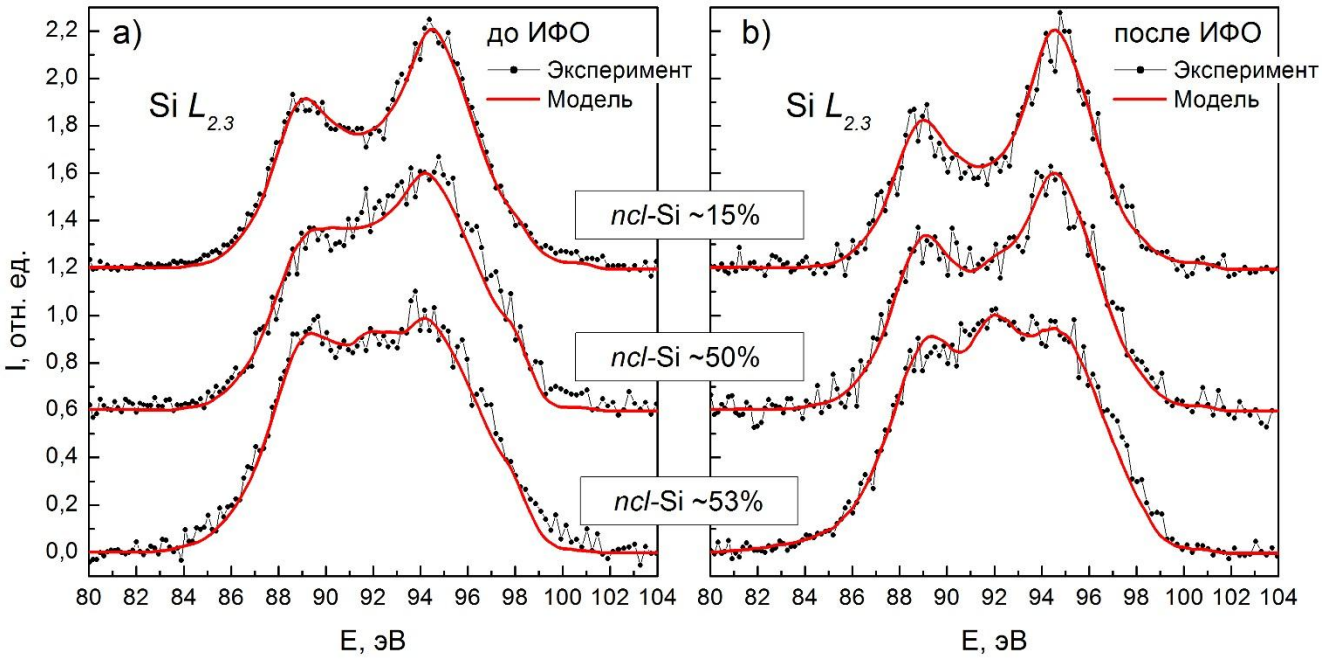

Рис.3 – Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2.3}$-спектры пленок *a*-SiO_x+*ncl*-Si с различным содержанием нанокластеров кремния до ИФО -(a) и после ИФО -(b). Экспериментальные спектры изображены точками; спектры, смоделированные на основе эталонов – сплошной линией.

Таблица 2 – Фазовый состав исходных пленок *a*-SiO_x+*ncl*-Si с различным содержанием *ncl*-Si по данным УМРЭС.

Образец	*a*-Si, %	*a*-Si(lc), %	$SiO_{0.47}$, %	$SiO_{0.83}$, %	$SiO_{1.3}$, %	SiO_2, %	Среднее «*x*» в SiO_x
ncl-Si ~15 %	-	15	-	11	13	61	1,67
ncl-Si ~50 %	23	27	-	-	-	50	2
ncl-Si ~53 %	23	30	6	-	-	41	1,8

Таблица 3 – Фазовый состав пленок *a*-SiO_x+*ncl*-Si с различным содержанием *ncl*-Si после ИФО по данным УМРЭС.

Образец	*c*-Si, %	$SiO_{1.7}$, %	SiO_2, %	Среднее «*x*» в SiO_x
ncl-Si ~15 %	-	30	70	1,91
ncl-Si ~50 %	25	15	60	1,94
ncl-Si ~53 %	60	-	40	2

Сравнительный анализ фазового состава пленок до и после ИФО с помощью компьютерного моделирования Si $L_{2.3}$-спектров, приведенный в Таблицах 2 и 3, подтверждает качественные результаты. Кроме того, они показывают, что в процессе ИФО фазы субоксидов кремния с низким содержанием кислорода $SiO_{0.47}$, $SiO_{0.83}$, $SiO_{1.3}$ (Таблица 2) трансформируются в более богатые кислородом фазы SiO_x, такие как $SiO_{1.7}$ и SiO_2 (Таблица 3).

Далее представлены результаты исследований перестройки оптических свойств при кристаллизации нанокластеров кремния в пленках SiO_x, которые показывают, что высокотемпературный отжиг пленок SiO_x приводит к длинноволновому смещению оптического края, т.е. уменьшению оптической ширины запрещенной зоны на 0.1÷0.4 эВ (рис.4), в результате кристаллизации нанокластеров кремния в матрице SiO_x и появления связей Si-Si и электронных состояний выше потолка валентной зоны SiO_x.

Кроме того, после ИФО фотолюминесцентные свойства пленок ухудшаются в результате возможного разрыва пассивирующих связей водорода и кислорода с кремнием.

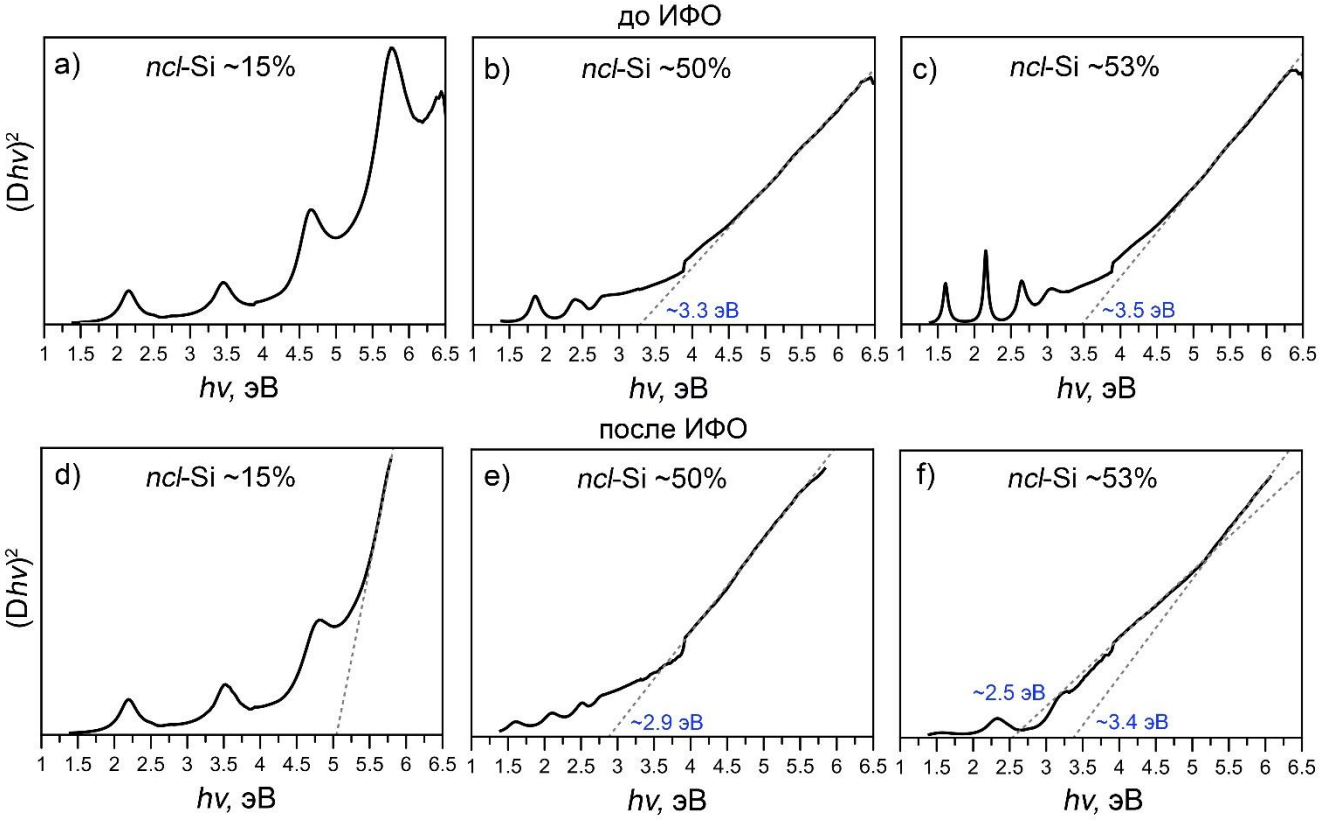

Рис. 4 - Зависимости коэффициента оптического поглощения пленок *a*-SiO_x с различным содержанием *ncl*-Si до ИФО (a, b, c) и после ИФО (d, e, f).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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 $Si\text{-}Si_3O$ и в незначительном количестве в виде тетраэдров типа $Si\text{-}Si_2O_2$ без образования диоксида SiO_2. 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 $5.5\cdot10^8$ до $1.9\cdot10^{10}$ 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 SiO_2, 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. 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.

2. Rearrangement of the optical properties of a-SiO_x: 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.

3. Структурная перестройка пленок a-SiO_x:H 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.

4. Оценка размеров нанокристаллов с помощью КРС спектроскопии в пленках *a*-SiO_x:H после кристаллизации нанокластеров кремния/ В.А. Терехов, Е.И. Теруков, Ю.К. Ундалов, К.А. Барков, П.В. Середин, Д.Л. Голощапов, И.Е. Занин, Э.П. Домашевская// Международный форум «Микроэлектроника – 2020». Школа молодых ученых «Микроэлектроника – 2020. XIII Международная конференция «Кремний – 2020». XII Школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе: Сборник тезисов: Республика Крым, г. Ялта, 21-25 сентября 2020 г. / Под ред. Е.С. Горнева. – Москва: МАКС Пресс, 2020. – с. 126-130.

5. Влияние кислорода на фазовый состав и электрические свойства пленок SIPOS/ В.А. Терехов, К.А. Барков, Д.Н. Нестеров, А.И. Попов, А.Д. Баринов, П.В.

Середин, Д.Л. Голощапов, И.Е. Занин, С.А. Ивков, Э.П. Домашевская, А.Т. Козаков, А.В. Никольский// Международный форум «Микроэлектроника – 2020». Школа молодых ученых «Микроэлектроника – 2020. XIII Международная конференция «Кремний – 2020». XII Школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе: Сборник тезисов: Республика Крым, г. Ялта, 21-25 сентября 2020 г. / Под ред. Е.С. Горнева. – Москва: МАКС Пресс, 2020. – с. 86-88.

6. Трансформация оптических свойств пленок SiO_x при кристаллизации нанокластеров кремния/ В.А. Терехов, Е.И. Теруков, Ю.К. Ундалов, К.А. Барков, Д.А. Минаков, И.Е. Занин, О.В. Сербин, П.В. Середин, Д.Л. Голощапов, И.Н. Трапезникова// VII Всероссийская конференция по наноматериалам. Москва. 18-22 мая 2020 г. /Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2020, с 98-99.

7. Анализ изменений фазового состава пленок *a*-SiO_x после ИФО/ К.А. Барков, Д.Л. Голощапов, Е.В. Попова, Е.В. Паринова// Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2020» [Электронный ресурс] / Отв.ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. – Электрон. текстовые дан. (1500 Мб.) – М.: МАКС Пресс, 2020. – Режим доступа: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/index.htm.

8. Влияние кислорода на фазовый состав и электрические свойства пленок SIPOS/ Н.А. Курило, К.А. Барков, Д.Н. Нестеров, С.А. Ивков, Д.Л. Голощапов, К.Е. Величко, В.С. Бирин// Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2020» [Электронный ресурс] / Отв.ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. – Электрон. текстовые дан. (1500 Мб.) – М.: МАКС Пресс, 2020. – Режим доступа: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/index.htm.

9. Исследования фазового состава пленок a-SiO_x после ИФО с помощью рентгеновской эмиссионной спектроскопии/ В.А. Терехов, Е.И. Теруков, Ю.К. Ундалов, К.А. Барков, Д.А. Минаков, Е.В. Попова, И.Е. Занин, О.В. Сербин, Е.В. Паринова, П.В. Середин// Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь**:** материалы XXIII Всероссийской конференции с международным участием (Воронеж, 1–4 октября 2019 г.), Издательский дом ВГУ, 2019. – с. 87.

10. Фазовый состав полуизолирующего кремния по данным ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии/ В.А. Терехов, К.А. Барков, Д.Н. Нестеров, А.В. Коновалов, И.Е. Занин, С.А. Ивков, Э.П. Домашевская, П.В. Середин, Д.Л. Голощапов, К.Е. Величко// Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь: материалы XXIII Всероссийской конференции с международным участием (Воронеж, 1–4 октября 2019 г.), Издательский дом ВГУ, 2019. – с. 86.

11. Соотношение аморфных и кристаллических фаз в пленках SIPOS с различным содержанием кислорода по данным Raman-спектроскопии/ К.А. Барков, Д.Л. Голощапов, С.А. Ивков// Материалы международного молодежного

форума «Ломоносов-2019»/ Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, МГУ, Москва, 8-12 апреля 2019 года, с. 845-847.

12. Перестройка оптических свойств пленок SiO_x при кристаллизации нанокластеров кремния/ В.А. Терехов, Е.И. Теруков, Ю.К. Ундалов, К.А. Барков, И.Ю. Поляков, Д.А. Минаков, И.Е. Занин, О.В. Сербин, П.В. Середин// Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сб. тр. Международн. Конф. 19-21 ноября 2018 г., Санкт-Петербург. – Политех-Пресс, 2018. – с. 56-57.

13. Влияние содержания оксидных фаз на электрические свойства пленок SIPOS / В.А. Терехов, К.А. Барков, А.В. Коновалов, С.А. Ивков, Ю.Л. Фоменко, О.Е. Локтионова, Д.Н. Нестеров, Э.П. Домашевская// Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сб. тр. Международн. Конф. 19-21 ноября 2018 г., Санкт-Петербург. – СПБ.: Политех-Пресс, 2018. – с. 256-257.

14. Анализ содержания аморфных и нанокристаллических фаз в композитных пленках полуизолирующего кремния / К.А. Барков, С.А. Ивков, О.Е. Локтионова // Труды X Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур» Том II (1-6 октября 2018, Рязань), с. 37-40.

15. Влияние содержания закиси азота в газовой смеси SiH_4-N_2O на соотношение кристаллических и аморфных фаз в пленках полуизолирующиего кремния / В.А. Терехов, К.А. Барков, А.В. Коновалов, С.А. Ивков, Ю.Л. Фоменко, О.Е. Локтионова, Д.Н. Нестеров, Э.П. Домашевская// Кремний-2018/ Тезисы докладов XII Конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и проборов на его основе. (Черноголовка 22-26 октября 2018 г.)/ под ред. Б.Б. Страумала. Черноголовка, с. 82.

16. Исследование влияния закиси азота на соотношение аморфных и кристаллических фаз в нанокомпозитных пленках SIPOS / К.А. Барков, В.А. Терехов, А.В. Коновалов, С.А. Ивков, Ю.Л. Фоменко, О.Е. Локтионова, Д.Н. Нестеров, Э.П. Домашевская// материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН—2018)», посвященной 100−летию Воронежского государственного университета (г. Воронеж, 8—11 октября). – Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2018. – с. 398-399.

17. Влияние закиси азота на соотношение аморфных и кристаллических фаз в нанокомпозитных пленках SIPOS/ К.А. Барков, В.А. Терехов, С.А. Ивков, О.Е. Локтионова, Э.П. Домашевская// VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. 1-5 октября 2018 г./ Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2018, с. 280-281.

18. Влияние закиси азота на концентрацию и размеры нанокристаллов кремния в полуизолирующих композитных пленках SIPOS, полученных методом

ХОГФ/ К.А. Барков, С.А. Ивков, О.Е. Локтионова, Д.Н. Нестеров// Фундаментальные и прикладные исследования молодых ученых в области получения композитных материалов нового поколения: материалы национального молодежного симпозиума (25-27 сентября 2018 г.) / сопредседатель программного комитета Л.И. Бельчинская; М-во образования и науки РФ, ФГБОУ ВО «ВГЛТУ». – Воронеж, 2018. – с. 14-18.

19. Influence of nitrous oxide on the content of silicon phases and size of silicon nanocrystals in semi-insulating polycryatalline oxygen-doped silicon films (SIPOS)/ K.A. Barkov, V.A. Terekhov, S.A. Ivkov// Topical areas of fundamental and applied research XVI (30-31 July 2018, North Charleston, USA) Vol. 2, p. 84-86.

20. Исследование влияния кислорода на фазовый состав и электрические свойства полуизолирующих пленок SIPOS/ К.А. Барков, Э.П. Домашевская, В.А. Терехов, С.Ю. Турищев, С.А. Ивков, Д.Н. Нестеров, А.А. Синельников, А.В. Коновалов, Ю.Л. Фоменко// Физика твердого тела: сб. материалов XVI Российской научной студенческой конференции (г. Томск, 17–20 апреля 2018 г.) / под ред. И.Ю. Литовченко. – Томск: Изд-во НТЛ, 2018. – с. 180-183.

21. Исследование фазового состава и электрических свойств полуизолирующих пленок SIPOS/ К.А. Барков, С.А. Ивков, Д.Н. Нестеров, О.Е. Локтионова// Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2018» (9-13 апреля 2018, Москва, МГУ)/ Отв.ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс]– М.: МАКС Пресс, 2018.– 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM). Секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы». Подсекция – «Функциональные материалы».

22. Исследование влияния кислорода на фазовый состав и электрические свойства полуизолирующих пленок SIPOS/ Э.П. Домашевская, В.А. Терехов, К.А. Барков, С.Ю. Турищев, С.А. Ивков, Д.Н. Нестеров, А.Н. Харин, А.А. Синельников, А.В. Коновалов, Ю.Л. Фоменко// Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия: сборник статей по материалам Четвертой международной молодежной научной школы-семинара. Петрозаводск-Урозеро, Россия/ М-во образования и науки Рос. Федерации, Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. образования Петрозавод. гос. ун-т.-Петрозаводск: Издательство ПетрГУ, 2017.-с.131-140.

23. Влияние кислорода на формирование и размеры нанокристаллов кремния в пленках SIPOS / Барков К.А., Паринова Е.В., Турищев С.Ю., Терехов В.А. // XXIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2017». Секция «Физика». Подсекция «Физика твердого тела» (10-14 апреля 2017, Москва). Сборник тезисов. Т.2-М. Физический факультет МГУ, 2017. с.659-661.

24. Исследование фазового состава и электрических свойств плёнок SIPOS/ Э.П. Домашевская, В.А. Терехов, С.Ю. Турищев, А.С. Прижимов, К.А. Барков, С.А. Ивков, Д.С. Усольцева, А.Н. Харин, А.И. Донцов, А.А. Синельников, С.В. Беленко, Ю.Л. Фоменко// XI Конференция и X Школа молодых ученых и

специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2016» (12-15 сентября 2016, Новосибирск). Сборник тезисов. – 2016 с. 56.

25. Влияние кислорода на фазовый состав и электрические свойства пленок SIPOS/ Э.П. Домашевская, В.А. Терехов, С.Ю. Турищев, А.С. Прижимов, К.А. Барков, С.А. Ивков, Д.С. Усольцева, А.Н. Харин, А.И. Донцов, А.А. Синельников, С.В. Беленко, Ю.Л. Фоменко// X Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (AMS10) (4-7 июля 2016, Санкт-Петербург). Сборник тезисов. – Изд-во Политехнического университета – 2016, с. 80-81.

Работы [1-3] опубликованы в периодических изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов диссертации, и рецензируются в международных базах цитирования WoS и SCOPUS.