

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Воронежский государственный университет»**

На правах рукописи

ПАРИНОВА ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА

**ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
АМОРФНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$**

01.04.10 – физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

*Научный руководитель:
д. ф.-м. н. С.Ю. Турищев*

Воронеж - 2016

Содержание

Введение.....	5
Глава 1. Материалы с нанокристаллами и нанокластерами кремния: получение, электронное строение и оптические свойства.....	14
1.1. Получение материалов, содержащих нанокристаллы и нанокластеры кремния.....	14
1.2. Исследование оптических свойств структур на основе нанокристаллического кремния: нанокристаллы и нанокластеры в аморфной матрице диэлектрика.....	23
1.3. Экспериментальные методы исследования электронно-энергетического строения пленок субоксида кремния, содержащих нанокристаллы и нанокластеры кремния.....	43
1.4. Выводы, постановка целей задач диссертации.....	55
Глава 2. Нанокompозитные пленки $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ и методы их исследования...58	
2.1. Формирование аморфных нанокompозитных пленочных структур.....	58
2.2. Метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Получение эмиссионных $L_{2,3}$ спектров кремния.....	63
2.3. Метод спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения. Получение $\text{Si } L_{2,3}$ спектров квантового выхода.....	73
2.4. Исследования оптических свойств аморфных нанокompозитных пленок $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$	82
2.5. Рентгенодифракционные исследования композитных слоев.....	83
Глава 3. Формирование пленок композитов $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ с различным содержанием кластеров кремния и оксидов кремния: электронное строение и оптические свойства.....	84
3.1. Электронно-энергетический спектр валентной зоны аморфных пленок композитов $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ и их фазовый состав.....	84
3.2. Электронно-энергетический спектр зоны проводимости аморфных пленок композитов $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ и ближний порядок атомов кремния.....	96

3.3. Перестройка оптических свойств пленок $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ с увеличением содержания кластеров кремния.....	100
3.4. Особенности электронного строения аморфных композитных пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ($0 \leq x \leq 2$) и их оптических свойств.....	105
3.5. Выводы.....	106
Глава 4. Особенности электронного строения и фазового состава пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, сформированных газоструйным химическим осаждением с активацией электронно-пучковой плазмой.....	108
4.1. Влияние температуры подложки на структуру валентной зоны и содержание субоксида кремния в пленках $a\text{-SiO}_x\text{:H}$	109
4.2. Перестройка плотности состояний у дна зоны проводимости аморфного кремния при увеличении содержания субоксида кремния в пленках $a\text{-SiO}_x\text{:H}$	120
4.3. Выводы.....	124
Глава 5. Особенности электронно-энергетического спектра и атомного строения пленок полуизолирующего поликристаллического кремния, сформированных химическим осаждением из газовой фазы.....	125
5.1. Влияние технологических условий формирования на электронно-энергетический спектр полуизолирующего поликристаллического кремния..	125
5.2. Структурные изменения пленок полуизолирующего поликристаллического кремния.....	136
5.3. Выводы.....	142
Заключение и выводы из работы.....	144
Список литературы.....	146

Основные обозначения и сокращения

a-Si:H	аморфный кремний
c-Si	кристаллический кремний
Si	кремний
SiO ₂	диоксид кремния
SiO _x	субоксид кремния
nc-Si	нанокристаллы кремния
ncl-Si	нанокластеры кремния
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия (TEM - transmission electron microscopy)
КВ	квантовый выход
УМРЭС	Ультралагкая рентгеновская электронная микроскопия (USXES - Ultra-soft X-ray Emission Spectroscopy)
ФЛ	фотолюминесценция (PL - Photoluminescence)
SIPOS	seminsulating polycrystalline silicon – полуизолирующий поликристаллический кремний, легированный кислородом
МА	микроанализ
ИК	инфракрасный (спектральный диапазон)
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS - X-ray photoelectron spectroscopy)

Введение

Актуальность работы. Аморфные пленки с нанокластерами кремния представляют собой новый интересный материал как с точки зрения физики и технологии, так и возможных практических приложений. В настоящее время, помимо технологий получения стехиометрических оксидов SiO_2 разрабатываются и технологии создания нестехиометрических субоксидов кремния SiO_x . Изменение химического состава таких соединений позволяет в широких диапазонах менять их оптические и электрические свойства. Наличие избыточного кремния при $x < 2$ в матрице субоксида, например, в результате диспропорционирования, приводит к появлению кластеров кремния, содержание которых зависит от степени отклонения от стехиометрии оксидной пленки SiO_x . Такие пленки могут обладать фотолюминесценцией, например, благодаря эффекту размерного квантования наночастиц Si, что открывает новые технологические низкотемпературные возможности формирования полупроводниковых светоизлучающих структур в рамках кремниевой технологии. При этом оптические свойства пленок с нанокластерами будут определяться концентрацией и размерами нанокластеров в широкозонной матрице.

Пленки гидрогенизированного аморфного субоксида кремния ($\text{a-SiO}_x\text{:H}$ с $x < 2$) можно использовать как исходный материал для создания массивов нанокристаллитов кремния (например, в качестве квантовых точек) в матрице субоксида, например, с помощью термического отжига. Помимо этого, тонкие пленки $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ являются перспективным материалом для использования в кремниевых тонкопленочных и гетероструктурных солнечных элементах. Данные пленки могут применять в качестве пассивирующего слоя в солнечных элементах на гетероструктурах a-Si/c-Si . Тонкие пленки $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ могут быть использованы в качестве прозрачного слоя в аморфных кремниевых солнечных элементах, поскольку имеют большую ширину запрещенной зоны и разумную светочувствительность.

Отсутствие дальнего порядка в атомной структуре неоднородного материала существенно затрудняет применение к пленкам $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ стандартных дифракционных методик анализа кластерных фаз. Поэтому для изучения аморфных нанокомпозитов и субоксидных пленок следует использовать спектроскопические методы, чувствительные к ближнему порядку атомов, формирующих структурную сетку.

Неразрушающие экспериментальные методы анализа электронно-энергетического спектра, обладающие высокой чувствительностью к состоянию поверхностных слоев и границ раздела, являются эффективными в исследованиях таких объектов, как пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ и аморфные нанокомпозиты кремния.

К числу таких высокочувствительных методов относится рентгеновская эмиссионная спектроскопия, так как рентгеновские эмиссионные полосы, образующиеся в результате переходов электронов из валентной зоны на основной уровень и отражающие локальную парциальную плотность валентных состояний, будут чувствительны к характеру химического окружения излучающего атома. Исследуя тонкую структуру эмиссионных полос в исследуемых объектах и сопоставляя ее с тонкой структурой в эталонных соединениях, можно определить вклад различных химических фаз в формирование композита. Кроме того, исследуя тонкую структуру рентгеновского спектра поглощения, можно получить информацию о структуре зоны проводимости, определяемой ближним порядком поглощающего атома, и тем самым получить независимую информацию об атомной структуре того же объекта.

Поэтому настоящая работа посвящена исследованию закономерностей и особенностей электронного строения и фазового состава поверхностных и объемных слоев пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ и аморфных нанокомпозитов на их основе $a\text{-SiO}_x\text{-a-Si:H}$ методами ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и спектроскопии квантового выхода с использованием синхротронного излучения, а также изучению оптических свойств аморфных

пленок с нанокластерами кремния в зависимости от особенностей их получения.

Цель и основные задачи работы

Цель работы - установление закономерностей электронно-энергетического строения, фазового состава и оптических свойств нанокомпозитов $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ с нанокластерами и нанокристаллами кремния.

Основные задачи работы:

1. Получение данных об особенностях электронно-энергетического строения валентной зоны в аморфных субоксидных пленках кремния и фазового состава исследуемых пленок без разрушения на глубинах информативного слоя 10-120 нм с помощью метода ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии.
2. Получение данных об особенностях электронно-энергетического строения зоны проводимости в аморфных субоксидных пленках кремния с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения.
3. Определение влияния технологических условий формирования аморфных пленок субоксида кремния на их оптические свойства по данным фотолюминесценции и спектроскопии оптического поглощения, оценка размеров нанокластеров кремния в аморфной матрице субоксида кремния.
4. Получение данных о влиянии кислорода на формирование композитных пленок полуизолирующего поликристаллического кремния с нанокристаллами кремния.

Научная новизна работы

1. Впервые методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии установлено, что с помощью модуляции dc -разряда можно получить пленки субоксида кремния с разной степенью окисления и с различной концентрацией кластеров аморфного кремния.

2. По данным фотолюминесценции для аморфных нанокомпозитных пленок показана возможность формирования нанокластеров кремния с размерами $\sim 3-5$ нм в зависимости от состава пленки, полученной с применением плазмы на постоянном токе путем изменения времен включения и выключения ее разряда.

3. В аморфных нанокомпозитных пленках с содержанием нанокластеров кремния около 50% наблюдается край оптического поглощения, положение которого позволяет оценить оптическую ширину запрещенной зоны в $\sim 3,2-3,3$ эВ.

4. Впервые рентгеноспектральными методами показано, что фазовый состав тонких оксидных кремниевых пленок, синтезированных методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой представляют собой композит на основе аморфного кремния и оксидов различной степени окисления.

5. Впервые установлено, что формирование большого количества нанокластеров кремния в аморфной матрице субоксида кремния приводит к аномальному поведению спектров поглощения в результате взаимодействия синхротронного излучения с нанокластерами, размеры которых сопоставимы с длиной волны в области этого края.

6. В композитных пленках полуизолирующего поликристаллического кремния, легированного кислородом формируемых химическим осаждением при низких давлениях, добавление закиси азота к силану в составе газовой смеси приводит к формированию вместо нанокристаллического кремния с размерами зерна 40-60 нм – аморфного кремния и оксида кремния с включениями нанокристаллов кремния с размерами в единицы нм.

Практическая ценность (значимость) работы

Результаты, полученные в работе, могут быть использованы при оптимизации технологий формирования аморфных композитных пленок кремния $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$, обладающих фотолюминесценцией, а также при

разработке методик контроля размеров нанокластеров кремния в аморфной матрице субоксида кремния. Полученные данные могут быть полезны при дальнейшей разработке перспективных материалов для использования в современной технологии, например, при создании тонкопленочных кремниевых солнечных элементов, а также оптимизация технологии формирования полуизолирующих слоев кремния для пассивирующих слоев высоковольтных приборов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Появление интенсивных и широких полос фотолюминесценции при $\lambda \geq 600$ нм обусловлено формированием в пленке $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ достаточного количества нанокластеров кремния (~ 50%) с размерами 3-5 нм.

2. Уменьшение оптической ширины запрещенной зоны в пленках $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ до 3.2-3.3 эВ при содержании кремниевых нанокластеров около 50 мол. %.

3. Аномальное поведение спектра квантового выхода электронов в области края рентгеновского поглощения элементарного кремния при образовании большого количества нанокластеров кремния в композитной пленке на основе $a\text{-SiO}_x\text{:H}$.

4. Появление свободных электронных состояний ниже дна зоны проводимости SiO_2 на 1-2 эВ и соответствующий сдвиг дна зоны проводимости в сторону потолка валентной зоны обусловлены нестехиометрическим составом плазмохимического оксида SiO_x с $x < 2$.

5. При легировании пленок полуизолирующего поликристаллического кремния кислородом до концентраций $\geq 8\text{-}10$ ат. % происходит формирование преимущественно аморфной фазы кремния вместо нанокристаллической, содержащей включения $nc\text{-Si}$ с размером менее 10 нм.

Личный вклад автора. Постановка задач, определение направлений исследований выполнены д.ф.-м.н. Турищевым С.Ю. и д.ф.-м.н., профессором Тереховым В.А. Экспериментальные УМРЭС $\text{Si } L_{2,3}$ всех исследованных

образцов получены лично автором и проанализированы с д.ф.-м.н., профессором Тереховым В.А. и д.ф.-м.н. Турищевым С.Ю.. Синхротронные спектры КВ Si L_{2,3} впервые получены лично автором в составе научной группы ВГУ под руководством д.ф.-м.н. Турищева С.Ю. Результаты фотолюминесценции, спектры оптического поглощения и данные по рентгеновской дифракции получены лично автором совместно с сотрудниками ВГУ (Минаков Д.А., Середин П.В., Румянцева Н.А.). Анализ электронного строения, фазового состава и оптических свойств был проведен лично автором. Обсуждение результатов проводилось совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. Турищевым С.Ю., д.ф.-м.н., профессором Тереховым В.А., д.ф.-м.н., профессором Домашевской Э.П. Основные результаты и выводы получены лично автором.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Двадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ-20 (Ижевск, 2014); Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2014, 2015); Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов "Микроэлектроника и информатика" (Зеленоград, 2014, 2015); Международная научно-техническая конференция "Кибернетика и высокие технологии XXI века" (Воронеж, 2014, 2015); Международная конференция "Аморфные и микрокристаллические полупроводники", (Санкт-Петербург, 2014, 2016); X Конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний – 2014» (Иркутск, 2014); VII Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению “Диагностика наноматериалов и наноструктур” (Рязань, 2014); International Conference Nanomeeting-2015, Physics, chemistry and applications of nanostructures (Minsk, 2015); VII Всероссийская конференция «Физико-

химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах «ФАГРАН-2015» (Воронеж, 2015); 17-я всероссийская молодежная конференция "Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника" (Санкт-Петербург, 2015).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение 14.574.21.0093. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57414X0093.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 работ, в том числе 4 статьи в научных изданиях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ, 16 докладов в сборниках трудов конференций и тезисов.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав и выводов работы. Объем диссертации составляет 162 страницы, включая 65 рисунков, 14 таблиц, список литературы, который содержит 164 наименования, включая публикации по теме диссертации.

Во введении приведено обоснование актуальности темы диссертации, в соответствии с которой поставлены цели и сформулированы основные задачи работы, обоснованы научная новизна, практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводится литературный обзор о пленочных структурах на основе аморфных оксидов кремния, структурах с наночастицами Si на их основе. Обсуждаются методы получения этих структур, их специфика. Приведены литературные данные по исследованию оптических свойств пленок субоксида кремния, в том числе содержащих нанокристаллы и нанокластеры кремния. Изложены основы рентгеноспектральных методов исследования электронного и атомного строения, а также фазового состава. Делается

закрывающая формулировка по актуальности работы, на основе чего формулируются цели и основные задачи исследований.

Вторая глава посвящена способам формирования и условиям получения исследуемых структур. Описываются методические основы экспериментальных исследований электронного строения, состава и оптических свойств при помощи ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии, включая методику анализа фазового состава по спектрам рентгеновской эмиссии, синхротронной спектроскопии рентгеновского поглощения, фотолюминесценции, оптического поглощения, и рентгеновской дифракции.

Третья глава содержит результаты комплексных исследований электронного строения, фазового состава и оптических свойств пленок композитов $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ с различным содержанием кластеров кремния и оксидов кремния полученных с использованием плазмы на постоянном токе и вариации длительности включения и выключения разряда. Детально описываются изменения, наблюдаемые в распределении локальной парциальной плотности электронных состояний валентной зоны и зоны проводимости, изученные методами ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и синхротронным методом спектроскопии квантового выхода соответственно. Обсуждаются изменения фазового состава и оптических свойств. Показано, что использование модулированной dc-плазмы позволяет формировать пленки субоксида кремния с вариацией в концентрации кластеров Si. Интенсивная фотолюминесценция в видимой области указывает на образования кластеров кремния с размерами $\sim 3 - 5$ нм. Присутствие нанокластеров кремния приводит к аномалии в поведении околокраевой части синхротронных Si $L_{2,3}$ спектров квантового выхода.

В четвертой главе даются результаты анализа электронного строения и фазового состава плёнок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, сформированных газоструйным химическим осаждением с активацией электронно-пучковой плазмой. Методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии, в том числе с использованием синхротронного излучения показано, что вблизи поверхности ~ 5 нм и вплоть

до ~ 120 нм сформированные плёнки являются композитами на основе аморфного кремния и оксидов Si. Рост температуры подложки приводит к увеличению содержания оксидов кремния уже на стадии формирования плёнки. Показано, что ниже дна зоны проводимости SiO₂ и выше, чем в аморфном кремнии, наблюдается заметная плотность свободных электронных состояний.

Пятая глава посвящена исследованиям особенностей формирования пленок полуизолирующего поликристаллического кремния, легированного кислородом, сформированных методом химического осаждения из газовой фазы. Методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии показано, что добавление закиси азота в состав газовой смеси реактора приводит к образованию аморфного Si в формируемых плёнках, содержащего оксидные фазы (при достаточно низкой температуре в производственных условиях) с возможностью существования включений nc-Si с размером менее 10 нм при определенных режимах формирования. Обсуждается возможное существование условного порога упорядочения структурной сетки атомов кремния аморфных слоев SIPOS при содержании кислорода менее 10 ат.%. С использованием метода рентгеновской дифракции показано, что отсутствие закиси азота в газовой смеси реактора приводит к формированию нанокристаллической плёнки кремния с размерами частиц порядка нескольких десятков нанометров.

Глава 1. Материалы с нанокристаллами и нанокластерами кремния: получение, электронное строение и оптические свойства

1.1. Получение материалов, содержащих нанокристаллы и нанокластеры кремния

Известно, что в зависимости от условий формирования наночастицы кремния могут характеризоваться как наличием, так и отсутствием дальнего порядка в окружении атомов. В первом случае мы имеем дело с нанокристаллами кремния (nc-Si), во втором - с аморфными нанокластерами кремния (ncl-Si). При этом для формирования нанокристаллов требуются существенно более высокие температуры, в то время как нанокластеры образуются при существенно меньших температурах. Рассмотрим более подробно исследования по получению аморфной матрицы субоксида кремния, содержащей аморфные нанокластеры кремния.

Аморфные кластеры с размерами порядка нескольких нанометров характеризуются появлением в них квантово размерных эффектов. Физические и химические свойства наноразмерных частиц в сравнении со свойствами объемных материалов той же природы сильно отличаются. Такое резкое различие связано с увеличением роли относительной доли поверхностных атомов [1]. Поверхностные атомы в случае нанокластеров не соединены друг с другом, а в случае объемного материала они взаимодействуют друг с другом, с образованием связующих орбиталей. В наночастицах изменяются такие параметры, как координационное число, симметрия локального окружения и другие. Иначе говоря, с уменьшением размеров частиц до 100 нм происходит возрастание роли поверхностной энергии [2-4]. При уменьшении размера кластера, начиная с 10 нм, параметр кристаллической решетки кремния начинает увеличиваться [5]. При увеличении толщины пленки до 100 нм происходит ее самопроизвольная кристаллизация уже при комнатной температуре [6]. Помимо этого, на рентгенограммах аморфных веществ и наночастиц (с размером менее 1 нм) наблюдаются размытые дифракционные

максимумы и диффузное рассеяние при длине волны рентгеновского излучения 0,1-1 нм вследствие отсутствия дальнего атомного порядка [2-7].

Необходимо отметить, что уменьшение размеров нанокластеров приводит к сильным изменениям отношения площади поверхности кластеров к объему, такое влияние безусловно будет приводить к существенному изменению свойств системы, содержащей наноразмерные частицы. Поэтому всякая реконструкция поверхности нанокластера сильно влияет на его физические и химические свойства [8], например, при пассивации кислородом или водородом оборванных связей. На поверхности нанокластеров кремния пассиватор с двойной связью, кислород, локально искажает sp^3 -ядро значительно сильнее, чем односвязанный водород. Таким образом, исследуя оптические свойства наночастиц, следует учитывать химическое состояние поверхности нанокластеров [8]. На Рис. 1 как раз показано, как зависит ширина запрещенной зоны от диаметра нанокластеров кремния.

Поэтому большой интерес вызывают нанокластеры кремния из-за своих необычных свойств, отличающихся от свойств объемного материала того же состава [9, 10]. Так, существование нанокластеров кремния в широкозонных аморфных матрицах $a-SiO_x$ ($0 < x < 2$) обеспечивает эффективное излучение света при комнатной температуре в видимой и ближней инфракрасной областях спектра.

В технологии получения изолированных нанокластеров кремния используются такие методы, как термическое испарение, например, $c-Si$, $a-SiO$ [11, 12] или лазерная абляция [7, 13]. Чтобы получить эффективную фотолюминесценцию (ФЛ) от кремниевых наночастиц, данные методы получения, как правило, требуют последующей обработки формируемых структур: например, высокотемпературного отжига в атмосфере кислорода или во влажной среде при комнатной температуре. Таким образом, осуществляется пассивация оборванных поверхностных связей нанокластеров кремния, служащих центрами безызлучательной рекомбинации [7, 13, 14].

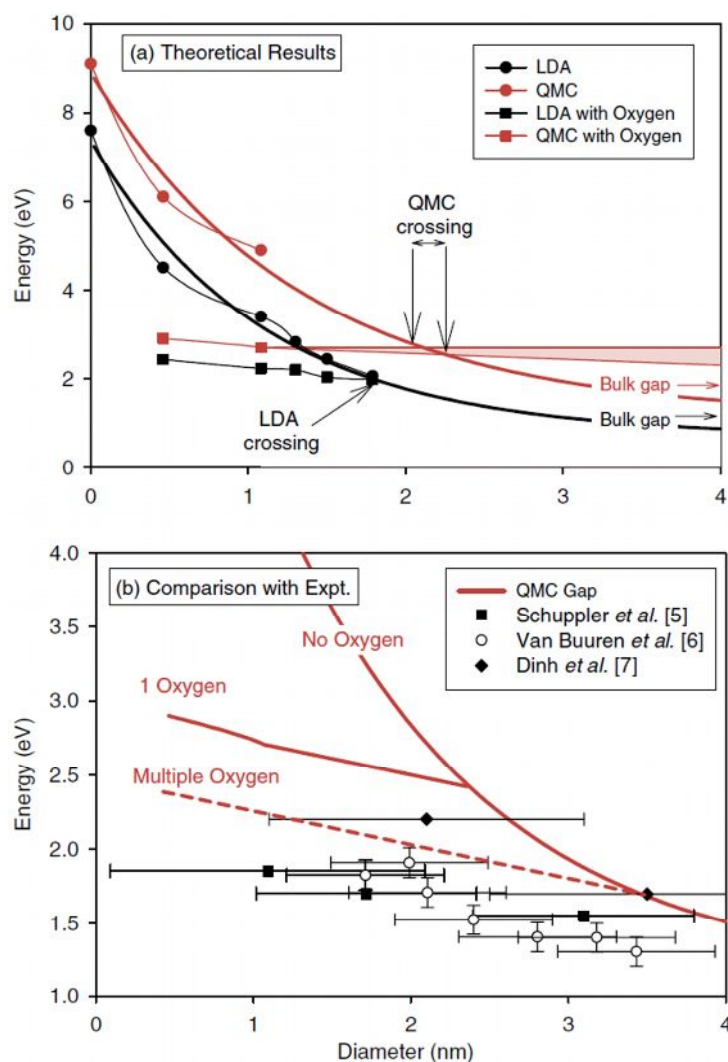


Рис. 1. Зависимость ширины запрещенной зоны от диаметра пассивированных водородом кремниевых нанокластеров с кислородом и без него. Рисунок показывает результаты расчетов в приближении локальной плотности (LDA) и по методу Монте-Карло (QMC) [8].

Один из наиболее известных способов получения нанокластеров в аморфной матрице субоксида кремния или в SiO_2 - это PECVD - химическое осаждение из газовой фазы, стимулированное плазмой. Слой гидрированного аморфного субоксида кремния $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ вначале напыляют с помощью высокочастотной плазмы (RF-плазма) либо с помощью плазмы на постоянном токе (DC - плазма). Для этого в качестве рабочего газа используют смесь газов ($\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2$). После напыления полученную пленку $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ отжигают при температуре около 1000 С, при которой происходит разложение

метастабильной матрицы $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ с образованием SiO_2 и наночастиц кремния (нанокристаллов или нанокластеров), которые находятся внутри этой матрицы [11, 15-19]. В данном случае оборванные связи нанокристаллов кремния на поверхности пассивированы кислородом.

Что касается вопроса получения нанокластеров кремния в аморфных матрицах $a\text{-Si}$, $a\text{-Si:H}$, $a\text{-Si:O:H}$, $a\text{-SiO}_2\text{:H}$, $a\text{-SiO}_2$ и $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, то в этом случае все процессы получения матриц происходят при температурах, не превышающих 350 C [11, 14, 20]. В зависимости от того, какой состав аморфной пленки требуется получить, используют смесь различных газов. Например, с использованием смеси $(\text{Ar}+\text{SiH}_4+\text{O}_2)$ - получают $a\text{-SiO}$, $a\text{-SiO}_x$ или $a\text{-SiO}_2$, а используя (SiH_4+Ar) - получают $a\text{-Si:H}$. В случае, если используется смесь силана, аргона и кислорода $(\text{SiH}_4+\text{Ar}+\text{O}_2)$ для формирования аморфных пленок оксидов кремния [21-24], применяют либо высокочастотную плазму [14, 25], либо плазму на постоянном токе [16, 26].

Отметим, что в настоящее время в целом существуют методы формирования кремниевых наночастиц в свободном состоянии и наночастиц в различных матрицах. Однако методы формирования можно иначе разделить на 2 группы, в зависимости от того, какое вещество осаждается, какой состав распыляемой мишени, состав газовой среды, какова структура объектов. Первый подход заключается в осаждении, распылении или имплантации кремния, после чего возможно их окисление или иные структурно-фазовые изменения [27, 28, 29]. Вторая группа основана на формировании оксидных слоев кремния, после чего возможна их модификация, приводящая к образованиям фотолюминесцентных наночастиц Si [30, 31, 32].

Возможность проявления люминесцентных свойств систем с кремниевыми наночастицами, простота, дешевизна в технологии получения приводит к еще большему развитию способов формирования таких систем [33]. Экспериментальные работы посвящаются исследованию свойств нанокристаллов кремния, которые сформированы в свободном состоянии либо

в матрице диэлектрика, которая препятствует срастанию кристаллов во время высокотемпературного отжига и взаимодействию с атмосферой.

Методы формирования, основанные на синтезе из газовой фазы [34, 35, 36] с помощью лазерного разложения силана, а также пиролиза с использованием инфракрасного мощного лазера [37], являются оптимальными по сравнению с другими методами (например, окисление металлических силицидов [38], мицелообразование [39], восстановление галогенидов кремния [40] и др.). Однако методы разложения из газовой фазы могут привести к агломерации частиц, что приводит либо к исчезанию квантово-размерного эффекта, либо уменьшению вклада таких свойств [41].

Авторы работы [7] сообщают о получении нанокристаллов кремния 1-5 нм с помощью лазерной абляции в чистом He и в He, содержащем около 0,2 % O₂ (давление кислорода P_{O₂} = 8 мТорр) при общем давлении P_□ = 4 Торр. Кроме того, полученные образцы окислялись при 300 К в течение двух недель. Экспериментально было показано, что вместе с уменьшением размера нанокристалла кремния полоса ФЛ при температуре 300 К смещается от ближней ИК области к ближней УФ области спектра. Фотолюминесцентный спектр состоял из одной или нескольких широких полос (в зависимости от условий эксперимента). Увеличение интенсивности ФЛ, а также смещение её полосы в голубую область спектра объясняется пассивацией поверхностных оборванных связей нанокристаллов кремния кислородом и уменьшением их размера. Также это может быть обусловлено, но в меньшей степени, увеличением количества оксида кремния на поверхности, который содержит люминесцирующие дефекты.

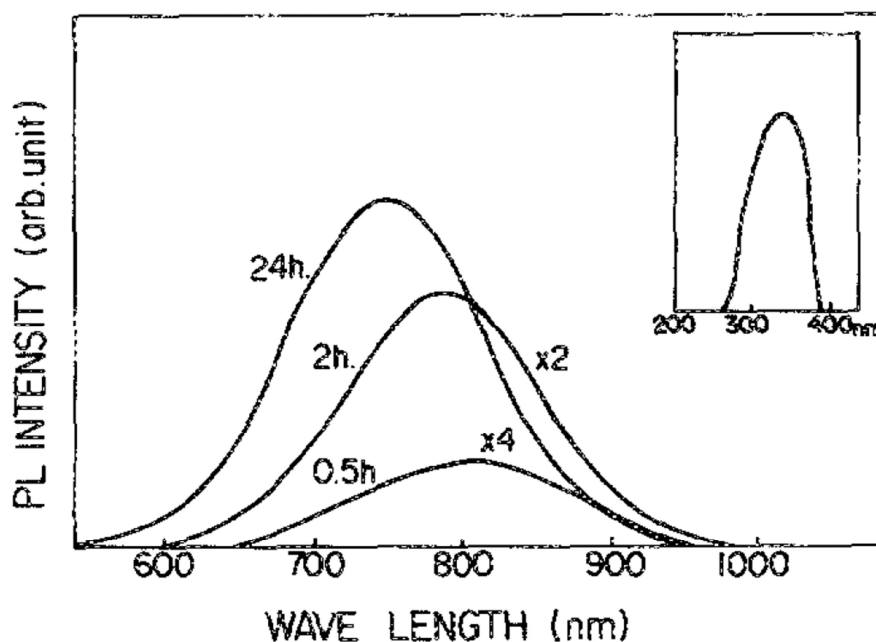


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции, полученные при комнатной температуре, образцов, время обработки 0,5, 2, 2 и 24 ч. Размер кристаллитов составил 3,3 нм (ТЕМ, рентгеновской дифракции), температура обработки 60 С [14].

Авторы работы [14] получали нанокластеры кремния с размерами 2,8-5 нм в микроволновой плазме. При этом использовалась газовая смесь (SiH_4+H_2) или ($\text{SiH}_4+\text{H}_2+\text{Ar}$) при температуре 300 К и $P_{\square} = 0,15$ Торр. Матрица аморфного гидrogenизированного кремния и нанокластеры кремния, которые образуются после нанесения на подложку, окислялись во влажной атмосфере при $T_{\text{ан}} = 60$ С в течение 24 ч. В процессе окисления нанокластеры кремния покрывались слоем диоксида кремния толщиной 1 нм. В спектре ФЛ (температура 300 К) только после окисления появлялись полосы в ультрафиолетовой области. Было зарегистрировано голубое смещение полос излучения при уменьшении размеров нанокластеров, Рис. 2. Энергия пика полосы линейно зависит от обратной величины квадрата диаметра нанокластеров Si. Помимо этого, зарегистрировано смещение полосы ФЛ в коротковолновую сторону вместе с увеличением времени отжига пластин: величина оптической ширины запрещенной зоны увеличивалась от 2,4 до 3,1 эВ (517-400 нм) после окисления в течение 24 ч.

Известно [42, 43], что модулируя rf-разряд с газовой фазой, содержащей 100% силан или ($\text{SiH}_4 + \text{Ar}$), можно управлять размером и концентрацией ncl-Si в аморфной матрице a-Si:H. Как выяснили в [42, 43], изучая плазму, на определенном этапе формирования ncl-Si к первым наночастицам (зародышам) прилипают электроны плазмы. Это происходит через примерно 0.1 ms работы плазмы после того, как наблюдаемые "проточастицы" собираются в некотором ограниченном объеме разряда. В этот период концентрация электронов в плазме значительно и резко уменьшается (почти на порядок величины). Как считают авторы [42, 43], этим можно воспользоваться для управления плазмой путем модулирования rf-разряда: цикл включения разряда продолжительностью t_{on} и следующего за ним выключения с длительностью t_{off} , соответственно, повторялся много раз. Промежуток времени между каждым таким циклом составлял примерно 30 s. В [42, 43] использовались сочетания разных значений t_{on} и t_{off} . Каждый из t_{on} и t_{off} изменялись в диапазоне от примерно 0.05 ms до 5 s.

Авторы работы [44] воспользовались выводами работ [42, 43], изменив способ модуляции dc-разряда. Особенности метода заключались в том, что:

1) применение dc-плазмы (а не rf-плазмы) с вертикальным расположением электродов: внизу находится Si-мишень = катод, выше – кольцеобразный анод, над которым расположен подогреваемый до 265 °C держатель подложек c-Si или кварца.

2) Для закручивания электронов в рабочем объеме авторами [44] используется магнит (в [42, 43] его нет). Напряженности магнитного и электрического полей скрещиваются. Это приводит к увеличению вероятности столкновения электронов плазмы с компонентами газовой фазы.

3) В рабочий объем вводится смесь (20% $\text{SiH}_4 + 80\% \text{Ar}$) + O_2 в [42, 43] в газовой фазе O_2 нет, кроме натекающего через соединения).

4) Модулирование dc-разряда осуществляется за счет включения и выключения магнитного поля (а значит и dc-разряда) с разными сочетаниями значений t_{on} и t_{off} . Количество циклов $n = 180$, а суммарное время горения dc-разряда (т. е. время напыления) $\sum t_{\text{on}} = 45$ минут.

Получены были образцы с разным сочетанием значений $t_{\text{on}} = 1 \text{ s} - 2 \text{ s} - 5 \text{ s} - 10 \text{ s} - 15 \text{ s}$ и $t_{\text{off}} = 5 \text{ s} - 10 \text{ s} - 15 \text{ s}$ (модулированная плазма). Использовалась также и немодулированная плазма (образцы с № 1011, 1047 и 1073). Для всех опытов применялась газовая смесь (20% $\text{SiH}_4 + 80\% \text{ Ar}$) + O_2 с концентрацией кислорода $C_{\text{O}_2} = 15.5$ мол.%. Один образец, № 1051/2, получен в отсутствии силана в газовой фазе, т. е. использовалась смесь ($\text{Ar} + \text{O}_2$) с $C_{\text{O}_2} = 18$ мол.% .

При включении магнита за счет эффекта самоиндукции ток (и напряженность) в его цепи увеличивается плавно, а при его выключении после кратковременного всплеска плавно уменьшается. Все это сказывается на концентрации электронов плазмы, а значит, и на размере и концентрации ncl-Si , образуемых в dc -плазме. В отличие от [42, 43] в данном случае самую важную роль в этом процессе играет резкий кратковременный всплеск тока в цепи магнита в момент его выключения.

Кратковременный всплеск тока магнита (и напряженности магнитного поля) приводит к резкому увеличению энергии (скорости) электронов плазмы (но не тяжелых ионов и наночастиц). Последнее увеличивает вероятность столкновения электронов с Ar , с O_2 и с SiH_4 . Столкновение с Ar увеличивает концентрацию ионов Ar^+ , которые увеличивают скорость распыления Si -мишени и дополнительно концентрацию электронов в плазме. Увеличивается также концентрация ионов кислорода, O_2^+ и O_2^- , которые также как и электроны плазмы прилипают к наночастицам, увеличивая тем самым поток наночастиц к катоду и аноду (и к подложкодержателю), соответственно. Усиливается также диссоциация силана с образованием дополнительного количества зародышей ncl-Si и следом - их укрупнение, так как согласно [45] наночастицы, находящиеся в плазме, сохраняют некий свой заряд и после выключения rf -разряда (и dc -разряда также) в течение примерно 1 минуты.

Показано, что для получения ncl-Si присутствие SiH_4 в газовой фазе плазмы обязательно, так как только распыление ионами аргона Si -мишени не приводит к заметному образованию ncl-Si . Кроме того, замечено, что при отсутствии кислорода в достаточном для осуществления эффективного

переноса наночастиц к подложке (в сторону анода и катода) концентрация ncl-Si очень мала. Введение кислорода до $C_{O_2} \geq 13$ мол.% существенно увеличивает интенсивность ФЛ нанокластеров кремния, I_{PL}^{ncl-Si} , как за счет увеличения концентрации ncl-Si, так и за счет залечивания оборванных связей на внешней поверхности наночастиц (даже при немодулированном dc-разряде).

Известно, что тонкие плёнки аморфного гидрогенизированного субоксида кремния a-SiO_x:H являются перспективным материалом для использования в технологии тонкопленочных кремниевых солнечных элементов. В работе [46] данные плёнки a-SiO_x:H применяли в качестве пассивирующего слоя в солнечных элементах на гетероструктурах a-Si/c-Si. Кроме того, тонкие плёнки a-SiO_x:H могут быть использованы в качестве прозрачного слоя в аморфных кремниевых солнечных элементах, в связи с тем, что имеют большую ширину запрещенной зоны и разумную светочувствительность [47]. Более толстые пленки могут служить основным светопоглощающим слоем. В работе [48] был создан прототип p-i-n солнечного элемента со слоями субоксида кремния толщиной 400 нм в качестве светопоглощающего слоя. Подобный вариант был создан в работе [49], где слои a-SiO_x:H толщиной 350 нм использовали в качестве поглощающих в однопереходном солнечном элементе. Помимо этого, толстые слои гидрогенизированного аморфного субоксида кремния можно использовать как исходный материал для создания нанокристаллитов кремния (в качестве квантовых точек) в матрице субоксида, например, с помощью термического отжига.

В заключении отметим еще один способ формирования кремниевых наноструктур методом химического осаждения из газовой фазы при низких давлениях в реакторе с горячей стенкой. Здесь использование получаемых пленок полуизолирующего кремния [50-55] позволяет повысить стабильность зарядовых состояний пассивирующих покрытий, исключить образование паразитных каналов и повысить пробивные напряжения дискретных высоковольтных приборов, так как в них отсутствует характерный для пленок диоксида кремния эффект захвата инжектированных в процессе лавинного

пробоя горячих носителей, который вызывает деградацию вольтамперных и шумовых характеристик приборов. Известно, что удельное сопротивление пленок полуизолирующего кремния SIPOS (seminsulating polycrystalline silicon) с увеличением содержания кислорода монотонно возрастает и составляет 10^8 – 10^{10} Ом · см при содержании кислорода 15–35 ат.%, в то время как удельное сопротивление нелегированного поликристаллического кремния составляет 10^6 Ом · см, а диоксида кремния – 10^{16} Ом · см [55]. Проводимость полуизолирующего кремния хорошо описывается теорией термоионной эмиссии. Несмотря на возможную кластеризацию, характеристики формируемых пленок SIPOS позволяют применять их в производстве полупроводниковых устройств (например, интегральных схем) с улучшенными рабочими характеристиками, например, надежностью, стойкостью к пробоям при оптимизации технологических режимов этого материала.

1.2. Исследование оптических свойств структур на основе нанокристаллического кремния: нанокристаллы и нанокластеры в аморфной матрице диэлектрика

В настоящее время в различных научных группах широко исследуются материалы с нанокристаллами кремния, так как они обладают фотолюминесценцией в видимой области спектра [30, 56]. Помимо исследования возможности применения нанокристаллов вырос интерес в области технологии получения и исследования оптических свойств и электронного строения аморфных нанокластеров кремния. Дело в том, что как мы уже отмечали выше, в отличие от нанокристаллов, получение аморфных нанокластеров кремния не требует отжига при высоких температурах. Низкотемпературный способ получения является важным в ряде областей микроэлектроники и кремниевой технологии. Рассмотрим подробно оптические свойства, способы получения и исследование электронно-энергетического строения нанокристаллов и нанокластеров кремния.

Нанокристаллический кремний широко исследуется во всем мире, что обусловлено необходимостью создания излучателей света в видимом диапазоне

спектра в рамках дешевой кремниевой технологии. Поэтому значительный интерес представляют исследования состава, электронного строения и оптических свойств композитных пленок, содержащих нанокристаллический кремний. Известно, что для получения используются такие технологии создания нанокристаллического кремния в матрице диэлектрической плёнки, как ионная имплантация и магнетронное распыление [57, 58], лазерное распыление кремниевой мишени [7], молекулярно-лучевая эпитаксия [59] и др. В настоящее время перспективной для производства дисплеев с большой площадью свечения на основе кремния является технология вакуумного термического распыления SiO на различные подложки. В данном случае происходит формирование нестехиометрического слоя SiO_x, где $x < 2$. Такой субоксид является нестабильной фазой, которая долгое время сохраняется при комнатной температуре. Чтобы описать структуру пленок SiO_x, было предложено две модели: модель случайного связывания [60], в которой каждый атом кремния координирован тетраэдрически с атомами кремния (y) и атомами кислорода (4-y), а также модель смеси Si+SiO₂. Некоторые экспериментальные результаты хорошо описываются в модели случайного связывания в исследовании оптических свойств [60, 61, 62], в то время как данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии свидетельствуют в пользу модели смеси Si + SiO₂ [63]. Нагрев субоксидных пленок SiO_x приводит к выделению фазы мелкодисперсных частиц кремния, которые формируют кристаллиты кремния [60, 63]. Несмотря на большое количество работ по изучению обнаруженных полос ФЛ, которые обусловлены образованием нанокристаллитов кремния, природа излучения света в видимой области спектра данными структурами, до сих пор является дискуссионной. Главными вопросами в обсуждении являются вопросы о механизме излучения, например, осуществляется излучение за счет рекомбинации электронно-дырочных пар непосредственно в нанокристаллитах кремния, у которых электронная структура модифицирована в результате квантово-размерного эффекта или же в результате выхода носителей заряда на границу кремний/субоксид кремния и

локализации на определенных центрах, где может осуществляться рекомбинация.

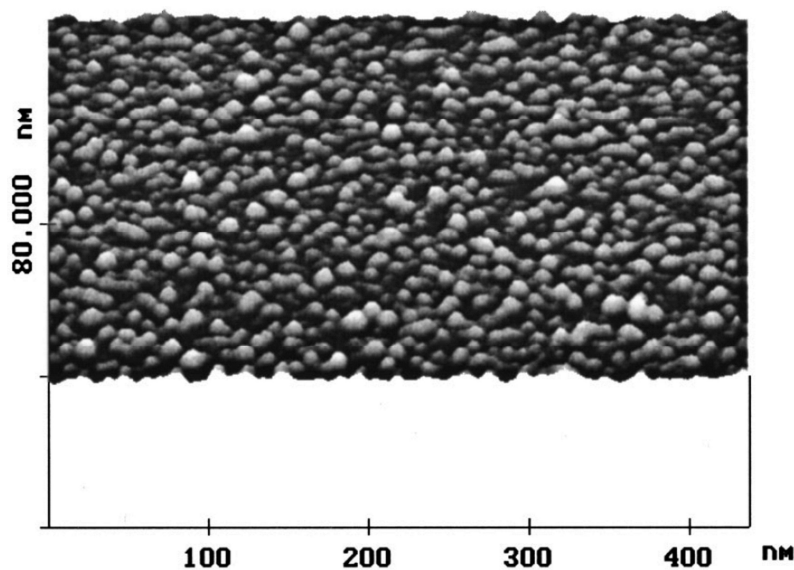


Рис. 3. Изображение, полученное методом атомно-силовой микроскопии, толстой пленки нанокластеров кремния, осажденных лазерной абляцией [7].

В работе [7] была предложена модель зависимости положения максимума полос фотолюминесценции от размеров нанокристаллов кремния. На Рис. 3 представлена морфология пленки, содержащей нанокластеры кремния, сформированных методом лазерной абляции, полученная при помощи метода атомно-силовой микроскопии. Очевидно, для объектов, сформированных в данной работе и представленных на Рис. 3, можно выделить структурные образования с размерами порядка 30, 10 нм и возможно меньшими, возможно являющимися причиной наблюдения видимой ФЛ [7].

В работе [7] авторы утверждают, что нанокристалл с самым малым размером (1,3 нм), который получен с помощью лазерной абляции, ограничен плоскостями (111) и имеет структуру, похожую на кристаллическую (для объемного кремния c-Si).

В данной работе рост сферических нанокристаллов кремния с диаметром менее 5 нм представляется как постепенное заполнение внешнего растущего монослоя (толщина $a=0,314$ нм) атомами кремния до завершения (по аналогии с ростом кристаллической плоскости (111) кремния (в объемном виде)), Рис. 4.

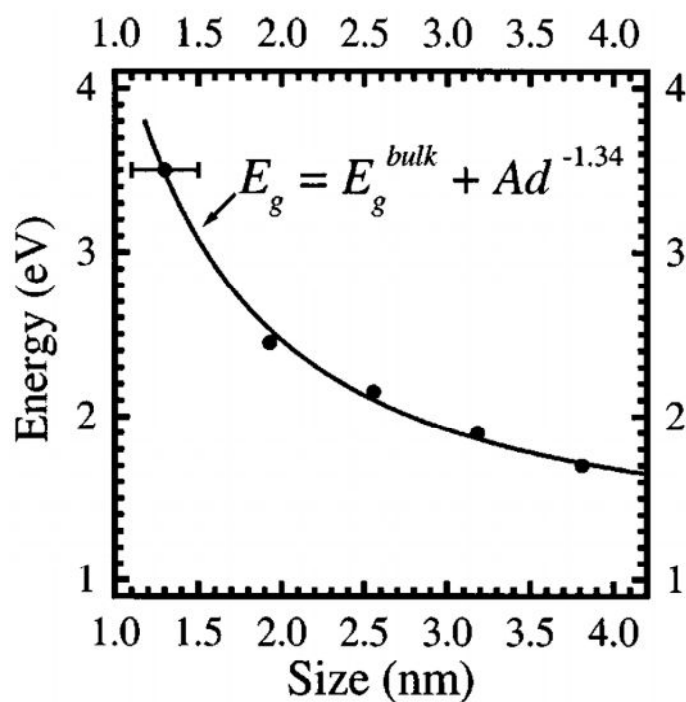


Рис. 5. Зависимость пиков фотолюминесценции от размера кластера в дискретной модели распределения. Сплошная линия представляет собой аппроксимирующую кривую $E_g(\text{eV}) = 1,17 + Ad^{-n}$, где $n=1,34$ и $A=3,283 \text{ eV nm}^{1,34}$, точки - экспериментальные значения размеров кластеров. Величина погрешности соответствует ширине на половине максимума распределения по наименьшим размерам кластеров.

нанокристаллов кремния с полностью заполненной внешней оболочкой (в эВ), $E_g^{c\text{-Si}} = 1,17 \text{ эВ}$ - ширина запрещенной зоны "объемного" кристаллического кремния, $A = 3,283 \text{ эВ} \cdot \text{нм}^{1,34}$, d - диаметр нанокристаллов кремния в нм (Рис. 5).

Авторы [7] предположили, что, нанокристаллы кремния могут приобретать промежуточные значения размеров, которые приведены выше, при условии, что их внешняя оболочка полностью не заполнена. Об этом свидетельствует существование широких полос фотолюминесценции (Рис. 6), также это подтверждается отсутствием зафиксированных полос ФЛ в диапазоне 3,5-2,45 эВ (или 354-506 нм).

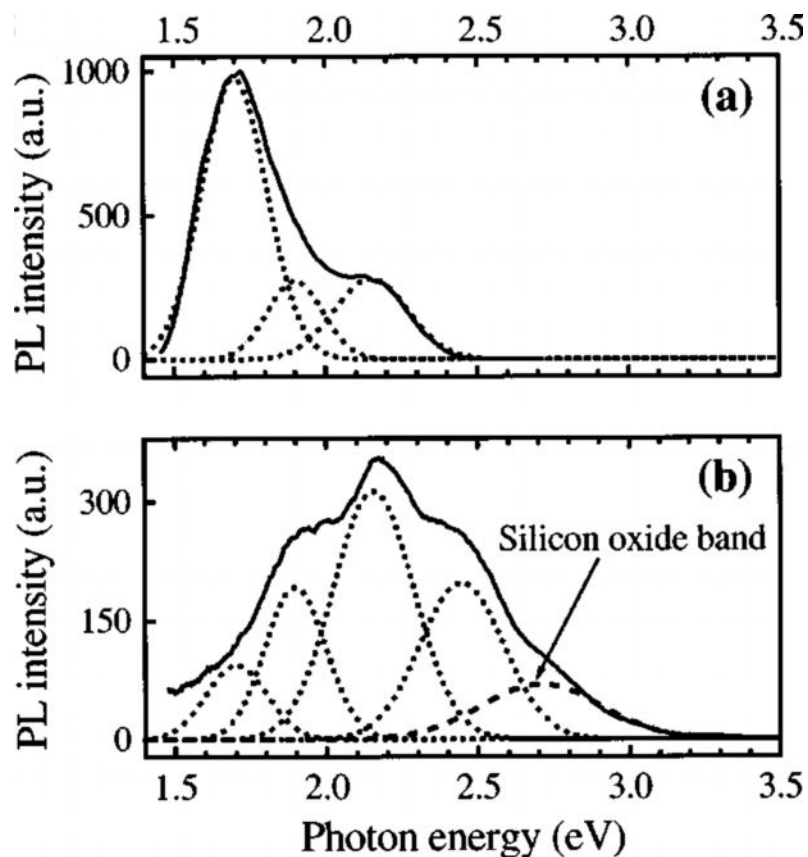


Рис. 6. Результаты свертки Гауссианами фотолюминесцентных спектров, полученных из центра образцов, осажденных при различных условиях: $3,9 \text{ J/cm}^2$ (a), поток варьировался от $1,5$ до $2,5 \text{ J/cm}^2$. Точками показаны линии Гауссиан, полученные в результате разложения. Энергия возбуждающих фотонов $4,8 \text{ эВ}$ [7].

Механизм формирования нанокристаллов кремния в условиях метода лазерной абляции принципиально отличается от такового при получении nc-Si с помощью плазмохимических методов в матрицах SiO_2 с использованием высокотемпературного отжига, $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$. Поэтому данную модель, которая описывается в [7], можно использовать в определенных случаях, для объяснения результатов, полученных плазмохимическим методом.

В работе [58] аргоном распылялась кремниевая мишень в RF-магнетроне. После этого полученные пленки подвергались отжигу в атмосфере N_2 при температурах $T_{\text{ан}} = 600\text{-}1100 \text{ C}$. Спектры ФЛ пленок c- SiO_2 содержали полосы: $\sim 5,4 \text{ эВ}$, сильную УФ полосу $3,35 \text{ эВ}$, $1,7 \text{ эВ}$, которая оказывается слабой и объясняется присутствием нанокластеров кремния в матрице SiO_2 , а точнее,

границей nc-Si/SiO₂. Данные полосы существовали при температуре отжига более 800 С. Интенсивность полосы 1,7 эВ возрастала с температурой отжига, начиная с 800 С. И еще одна полоса 2,64 эВ в работе [58] объясняется нейтральными кислородными вакансиями во внешнем окисленном слое наночастиц и появляется при температуре отжига 600 С.

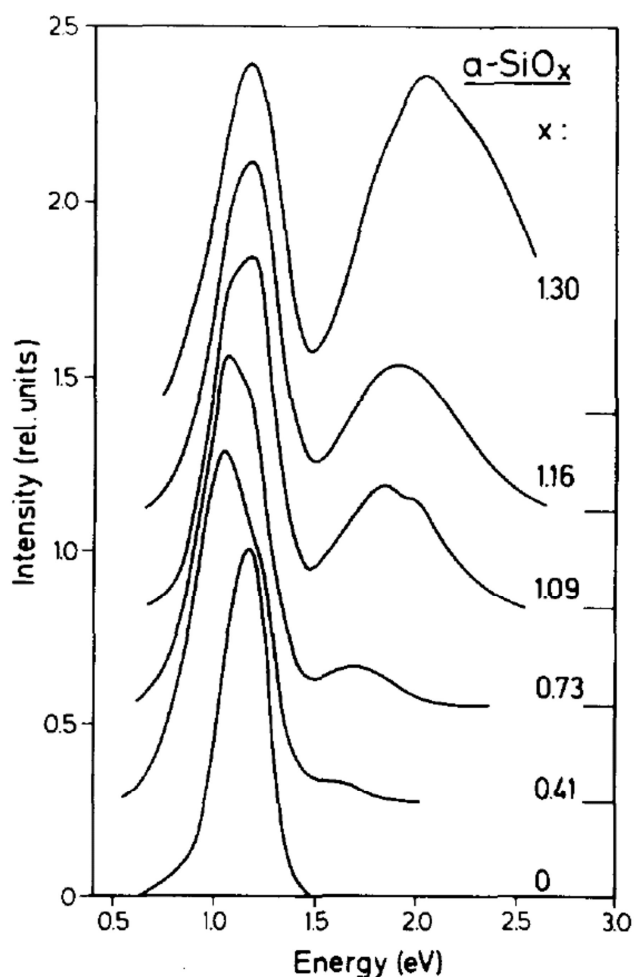


Рис. 7. Нормализованные фотолюминесцентные спектры a-SiO_x при 77 К при разных значениях "x" в a-SiO_x [64].

Авторы статьи [64] получали аморфные пленки a-SiO_x:H (где x = 0-1,44), используя RF-плазму. Применялась рабочая смесь газов SiH₄+N₂O. На фотолюминесцентном спектре при 77 К аморфных пленок наблюдались 2 полосы: первая почти не изменяется в пределах 1,1-1,2 эВ (1127-1033 нм) с увеличением значения x и приписывается полосе L₁ аморфного гидрированного кремния a-Si:H (L₁ - полоса ФЛ a-Si:H при 1,2 эВ [65 - 67], Рис. 7. Согласно работе [68], данная полоса ФЛ объясняется наличием неконтролируемого

натекания O_2 в систему. Вторая полоса при росте содержания кислорода х смещается в голубую область спектра от 1,6 к 2,0 эВ (от 775 к 620 нм соответственно). Появление данной полосы, а также ее смещение объясняются авторами в статье [64] дефектной люминесценцией диоксида кремния, который расположен на внешней стороне нанокластеров кремния.

Авторы [69] рассчитали электронную структуру аморфных нанокластеров кремния, a-ncl-Si и a-ncl-Si:H, используя приближение сильной связи. Чтобы объяснить фотолюминесценцию a-ncl-Si и a-ncl-Si:H, а также нанокристаллов кремния, авторы [69] рассчитывали их средние фундаментальные запрещенные зоны, а именно расстояние по энергии между самой высокой занятой орбиталью НОМО и самой низкой незанятой орбиталью LUMO. Авторы выяснили, что самые низкие величины расстояния между НОМО и LUMO соответствуют a-ncl-Si, а самые высокие - nc-Si. В работе [69] отмечается, что в a-ncl-Si:H сильно локализованные состояния электронов практически отсутствуют, что делает голубой сдвиг полосы люминесценции в a-ncl-Si:H и в нанокристаллах кремния сопоставимым. В случае a-ncl-Si, a-ncl-Si:H и nc-Si для наночастиц порядка 1,2 нм время жизни фотоносителей сравнимо, а для кластеров с размером порядка 2,2 нм излучательное время жизни носителей в кластерах первых двух типов на два порядка величины больше, чем у нанокристаллов кремния. Нанокластеры a-ncl-Si:H размером 2,2 нм приводят к двухпиковому распределению плотности состояний.

В работах [70, 71] авторы получали аморфные нанокластеры кремния с размером около 2 нм, в матрице a-SiO_x:H. Данные образцы были получены с помощью DC-магнетрона с использованием смеси (20% SiH₄ + 80% Ar) при температуре 270 С. Содержание O_2 в газовой смеси на входе в рабочий объем магнетрона варьировалось в диапазоне $C_{O_2} = 0,15-25$ мол %. Спектры фотолюминесценции содержали 2 пика в области 700-1000 нм, причем наблюдался голубой сдвиг из-за увеличения концентрации кислорода в газовой фазе плазмы.

Авторы работ [70, 71] отмечают различие спектров фотолюминесценции аморфных нанокластеров кремния $a\text{-ncI-Si}$ и нанокристаллов кремния $nc\text{-Si}$. Различие связано с тем, что аморфные нанокластеры в матрице $a\text{-SiO}_x$ не обладают дальним атомным порядком, а нанокристаллы в матрице $c\text{-Si}$ имеют дальний порядок, но несколько искаженный при размерах примерно 2 нм. Таким образом, это дает основание связывать свойства наночастиц со способом их получения. Это не противоречит выводам авторов [8, 72, 73] об обратном, что люминесцентные свойства поверхностно окисленного ядра нанокристалла кремния зависят только от его размера.

В обзорной работе [1] авторами отмечается, что состав матрицы $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, которая содержит аморфные нанокластеры кремния, зависит от условий получения, а именно, от характеристик разряда и исходного состава рабочего газа. То есть состав и свойства таких пленок можно менять, модулируя RF или DC-разряды.

В работе [12] было впервые выполнено исследование оптических свойств и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) пленок SiO_x , которые были осаждены в вакууме с помощью термического распыления SiO и отожжены в широком интервале температур. Также была установлена связь полос ФЛ субоксидных пленок с термостимулированными изменениями их структуры. В процессе исследования данные пленки отжигались термически в атмосфере азота от 100 до 1100 С, также изменялось время отжига, от 10 мин. до 4 ч. Для возбуждения спектров фотолюминесценции использовалось излучение Ar лазера, длина волны 487,9 нм.

На Рис. 8 приводятся спектры ФЛ исследованных пленок SiO_x на подложке кремния, отожженных в течение 15 мин при температуре 500 и 1110 С. Авторы данной работы утверждают, что в исходных пленках SiO_x отсутствует ФЛ в видимой области спектра. После отжига при температуре свыше 300 С в спектре ФЛ появляется широкая полоса с центром на длине волны 650 нм, промодулированная периодическими максимумами, происхождение которых связано с интерференцией света, отраженного от поверхности и границы

субоксида кремния с подложкой. Об интерференционной природе периодических максимумов свидетельствует тот факт, что наблюдается смещение максимумов спектра ФЛ в высокочастотную область спектра при уменьшении толщины субоксидных пленок SiO_x с помощью стравливания или напыления более тонких слоев. Что касается вопроса о механизме возникающей ФЛ, то, как показано на вставке на Рис. 8, интенсивность широкой полосы фотолюминесценции имеет максимумом на 730 нм.

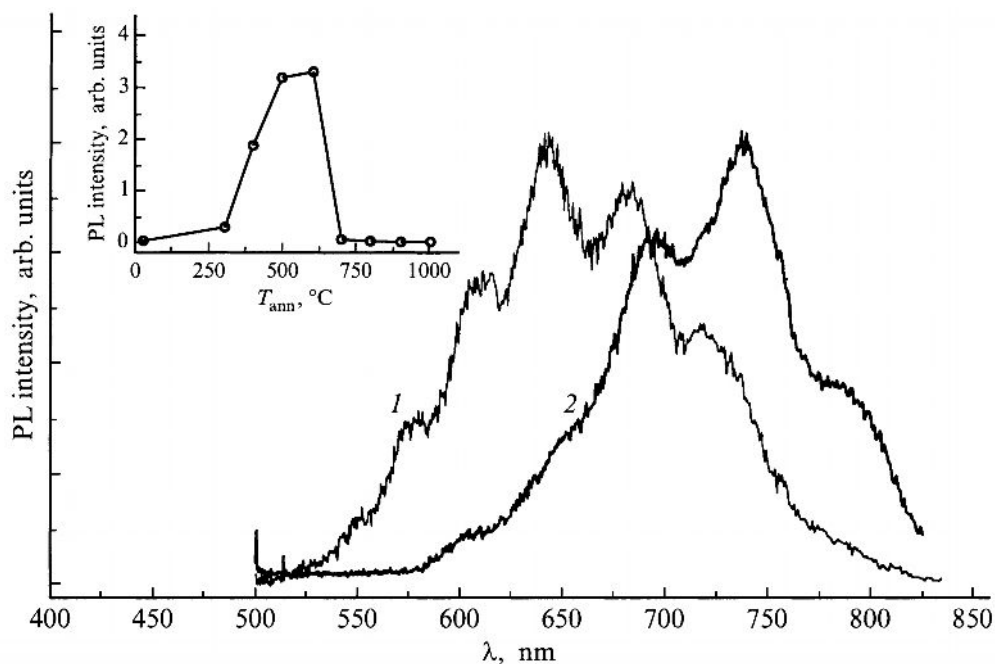


Рис. 8. Спектры фотолюминесценции (PL) пленок SiO_x на кремниевой подложке, отожженных в течение 15 мин при температурах T_{ann} , 1 - 500, 2 - 1100. На вставке - зависимость интенсивности полосы фотолюминесценции с максимумом на 650 нм от температуры отжига [12].

Эта ФЛ увеличивается при росте температуры отжига до 600 С и затем падает. Авторы утверждают, что, возможно, она связана с дефектами или комплексами дефектов. Высокотемпературный отжиг при 1100 С приводит к возникновению полосы, которую авторы статьи связывают с формированием при данной высокой температуре нанокристаллитов кремния. Параметры данной полосы в этой работе подобны параметрам ФЛ образцов SiO_2 , которые были имплантированы ионами кремния и отожжены при 1100 С [74]. Также известно,

что при увеличении времени отжига возрастают средние размеры кристаллитов кремния [75]. Таким образом, в работе [12] были показаны этапы структурных превращений, происходящих при отжиге пленок SiO_x , полученных с помощью метода термического испарения SiO в вакууме. Преципитаты кремния, которые образовались в результате данного процесса, находятся вначале в аморфном состоянии, а затем в кристаллическом. Об этом свидетельствуют результаты спектров комбинационного рассеяния, полученных в работе, а также показано, что природа полосы ФЛ при 630 нм связана с дефектами в субоксиде кремния, а при повышении температуры отжига до 1100 С появляется полоса с пиком 730 нм, которая связана с формированием нанокристаллитов кремния.

В работе [76] проводится исследование эволюции спектров фотолюминесценции с временным разрешением в пленках нанокристаллического кремния, которые были получены с помощью импульсного лазерного осаждения и легированы золотом. Для таких пленок была показана возможность наблюдения эволюции спектров ФЛ в диапазоне времен ее релаксации, которые составили десятки микросекунд.

Одним из перспективных направлений научных разработок в области оптоэлектроники является создание диэлектрических слоев, которые содержат ансамбль нанокристаллов кремния, германия и др. [77, 78]. Есть работы, посвященные появлению первых светодиодов, созданных на кремниевой основе [77].

Повторим, что такие методы получения нанокристаллов в слое SiO_2 , как ионная имплантация кремния и германия [79], плазменное осаждение [80], сораспыление SiO_2 и Si [81], являются самыми известными и активно развиваемыми. Проведение термообработки слоев, созданных с помощью данных методов с использованием высоких температур, приводит к формированию нанокристаллов кремния в матрице диоксида кремния и появлению фотолюминесценции. В работе [82] исследуется электронный транспорт и заряд в слое SiO_2 с nc-Si в сравнении с ФЛ данных слоев, а также в зависимости от концентрации до отжига избыточного кремния в оксиде. В

качестве подложки использовалась пластина Si (100) n-типа проводимости. На поверхности создавался слой оксида кремния, в котором вдоль образца изменялось содержание избыточного кремния. Данный слой создавался посредством совместного распыления в аргонной плазме двух источников оксида кремния и кремния, находящихся на расстоянии друг от друга. Схема напыления приведена на Рис. 9.

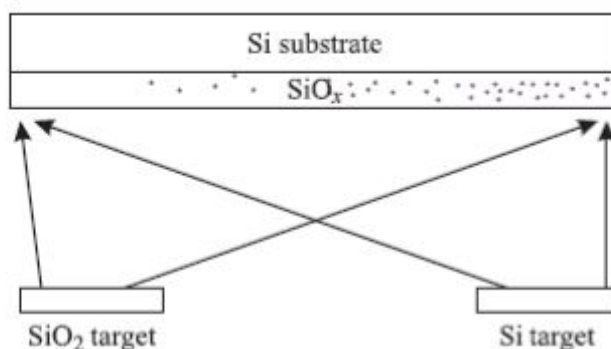


Рис. 9. Схема напыления на кремниевую подложку слоя оксида с переменным содержанием избыточного кремния [82].

Подложка специально не нагревалась при напылении. После процедуры осаждения слоя исследуемые образцы были подвергнуты температурному отжигу в атмосфере N₂ при 1150 С длительностью 40 мин.

Чтобы оценить содержания избыточного Si в полученном слое, кремний и его диоксид напылялись отдельно на подложки кварца, а затем совместное распыление при тех же напряжениях на источниках. По данным эллипсометрии авторы измерили толщины данных слоев вдоль образца, а также рассчитали содержание избыточного Si (объемное). По результатам работы [82] содержание избыточного Si относительно диоксида кремния варьировалось в пределах 6 – 74%. Излучение импульсного N₂ лазера ($\lambda=337$ нм) было использовано для возбуждения фотолюминесценции. На Рис. 10 показаны спектры ФЛ для разных точек вдоль экспериментального образца с максимумом в области длин волн от 800 до 830 нм.

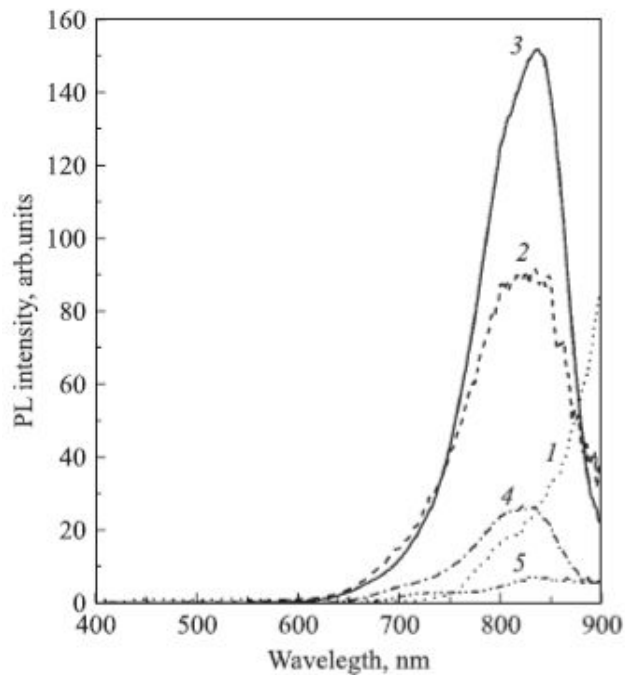


Рис. 10. Фотолюминесценция, зарегистрированная вдоль образца в различных точках. Цифрами указана дистанция от края образца (малое содержание Si) d , мм: 1- 10, 2 - 25, 3 - 43, 4 - 55, 5 - 75 [82].

Зависимость интенсивности этого максимума от расстояния вдоль образца приведена на Рис. 11. Показано, что сильная ФЛ наблюдается в узком интервале концентраций избыточного кремния в оксиде. Также в работе [82] были исследованы электрофизические свойства данных слоев. Увеличение концентрации кремния в SiO_x сопровождается ростом концентрации нанокристаллов кремния, формируемых при отжиге.

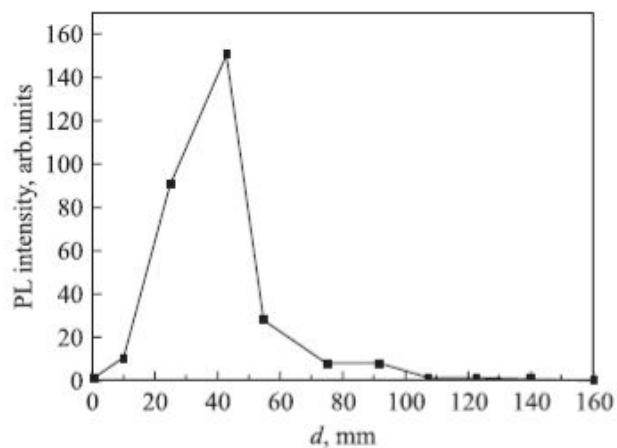


Рис. 11. Положение пика ФЛ слоя SiO_x в зависимости от удаления от края образца с малым содержанием Si [82].

Наиболее перспективными кремниевыми светоизлучающими структурами являются тонкопленочные nc-Si-SiO_x структуры, в которых наноразмерные частицы Si окружены субоксидной матрицей [12, 83-86]. В зависимости от размеров наночастиц, а также их структуры - кристаллической или аморфной, концентрации, ФЛ этих структур может наблюдаться в ближней ИК и видимой областях спектра. Положение максимума в спектре ФЛ смещается в коротковолновую область при уменьшении размеров нанокристаллов кремния. В работах [32, 87] показано, что одним из методов управления размерами наночастиц кремния, которые находятся в матрице оксида кремния, является применение наклонного вакуумного осаждения SiO и формирования пленок SiO_x обладающих колоннообразной пористой структурой. Отжиг при высоких температурах приводит к формированию в этих пленках наночастиц Si в ограниченном объеме SiO_x колонн малого диаметра, что ведет к образованию нанокристаллов кремния меньшего размера, по сравнению со случаем сплошных слоев аналогичных по составу. Пористые субоксидные пленки SiO_x легче поддаются химическому травлению, в отличие от пленок SiO_x со сплошной структурой. Впервые в работе [88] даются результаты изучения влияния процесса селективного травления матрицы оксида кремния, которая содержит наночастицы Si кристаллической или аморфной структуры, на спектр излучения этих наноконпозитов. В исходных образцах наблюдались при комнатной температуре интенсивные полосы ФЛ с максимумами на длинах волн 840 и 660 нм, которые обусловлены излучательной рекомбинацией свободных носителей, которые возбуждаются в нанокластерах кремния. После селективного травления данных структур в растворе плавиковой кислоты полосы ФЛ заметно сдвигаются в область спектра более высоких энергий. Авторы [88] предполагают, что причина изменения спектров связана с понижением размеров наночастиц кремния после травления оксида и доокисления нанокластеров кремния. Пленки с аморфной структурой нанокластеров при одинаковых условиях травления (температуре и

концентрации плавиковой кислоты (HF) травятся быстрее по сравнению со структурами, которые содержат кристаллические наночастицы кремния, но при этом изменение их спектров фотолюминесценции в результате травления сходно. Селективное травление пористых оксидных слоев, которые содержат нанокластеры кремния, является эффективным методом, позволяющим увеличивать интенсивность фотолюминесценции данных структур и изменять спектральный состав излучения в широком спектральном диапазоне [88].

Авторами статьи [89] показан новый способ формирования nc-Si, при больших дозах облучения ионами инертных газов ($D \gg D_a$), когда наноразмерное структурирование проявляется в результате структурных процессов самоорганизации кремния (кристаллической подложки) на границе с аморфным слоем. Облучение большими дозами приводит к дальнейшей перестройке в структуре полностью аморфизованного слоя.

Пластины Si (111) с удельным сопротивлением $2000 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ подвергались химико-механической обработке, после чего стравливался нарушенный слой ($\sim 20 \text{ } \mu\text{m}$) и происходило облучение ионами неона (энергии 40 и 150 keV, дозами $6 \cdot 10^{15} - 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) без превышения значения $5 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ для плотности ионного тока. ФЛ измерялась при двух температурах: комнатной и 77 K, для возбуждения использовался Ar лазер ($\lambda = 488 \text{ nm}$).

В уже полностью аморфизованном слое дальнейшие перестройки структуры являются следствием облучения большими дозами. Наноструктурирование Si (как результат облучения большими дозами) не может быть связано с остаточными островками упорядоченной атомной структуры помимо существующего межслоя "аморфная область/монокристалл". Процессы рекристаллизации аморфных областей могут являться возможными причинами наноструктурирования. Проявление упорядочения может наблюдаться в области разупорядоченного (аморфного) слоя и подложки (кристаллической). Возможно и влияние процессов

перестройки структуры монокристалла за счет распространения упругих полей и дефектов за границу аморфной области.

Чтобы исследовать структуру слоя и природу излучающих центров, в работе [89] применялось снятие слоев путем травления облученного кремния в плавиковой кислоте, которая интенсивно взаимодействует с оксидом кремния и не взаимодействует с монокристаллическим кремнием. Поверхность кремния, нарушенная после ионной бомбардировки травится в плавиковой кислоте [90]. Ярко выраженное селективное действие плавиковой кислоты приводит к выявлению на поверхности кремния рельефа с наноразмерным масштабом, который обусловлен нанокристаллической структурой. В результате анализа спектров фотолюминесценции таких слоев исследование показало наличие двух полос в спектрах (720 и 930 нм), Рис. 12. За появление линий ФЛ ответственны квантово-размерные эффекты в нанокристаллах, а также интерфейсы, которые представляют собой области разупорядоченного кремния за пределами аморфного слоя, разделяющие нанокристаллы. Было показано исследование зависимости интенсивности сигнала ФЛ от времени травления в плавиковой кислоте и времени последующей выдержки образцов на воздухе. Отмечено, что фотолюминесценция зависит от степени окисления пластин и температуры термического отжига после облучения.

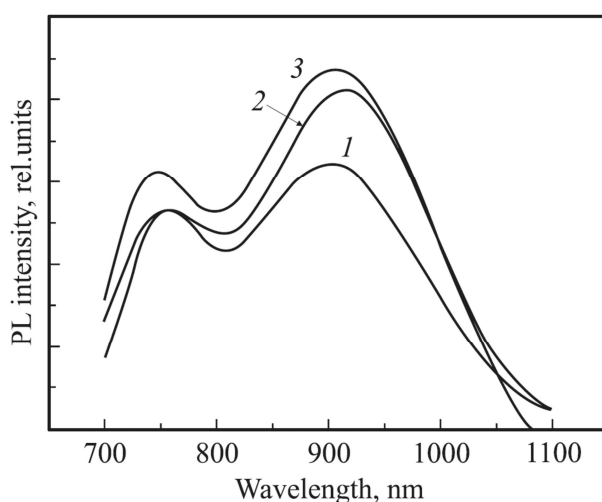


Рис. 12. Фотолюминесценция пластин кремния, которые облучались разными дозами ионов Ne^+ (40 keV). Дозы: 1 - $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, 2 - $20 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, 3 - $60 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ [89].

Еще одним способом формирования систем, содержащих наноразмерные кремниевые кристаллы, является распад пересыщенных твердых растворов при отжиге слоев диоксида кремния, содержащих избыточный Si [27]. Напомним, что избыток кремния может быть достигнут путем имплантации ионов Si^+ [91-93, 27]. Сильная фотолюминесценция на границе видимой и ИК областей излучения наблюдается только в том случае, если избыток кремния превышает $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($\sim 2 \text{ ат}\%$), а температура отжига приближается к 1100 С [91-93]. Это вызывает ряд вопросов о механизме формирования нанокристаллов кремния. Например, при диффузионно-контролируемом росте наночастиц кремния можно, казалось бы, обойтись и меньшими концентрациями кремния и температурами отжига, тем самым, увеличив их длительность. Для выяснения механизма формирования нанокристаллического кремния необходимо проследить, каково поведение избыточного кремния при отжиге с использованием методик, не только фиксирующих появление светоизлучающих кристаллитов, но и чувствительных к более ранним стадиям процесса [27]. В работе [27] исследовалось поведение избыточного кремния в SiO_2 в широком интервале температур отжига с привлечением методики рамановского рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, помимо фотолюминесценции. В экспериментах работы [27] использовались образцы двух типов - слои диоксида кремния, термически выращенные, и пластины кварцевого стекла. Использование стекла SiO_2 вызвано необходимостью избавления от сильного рассеяния кристаллической кремниевой подложкой при измерениях рамановского рассеяния.

Дозы имплантации ионов кремния для образцов, изученных в работе [27], составили $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, 10^{17} см^{-2} , $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ с энергией 150 кэВ. Приведем на Рис. 13 интенсивную полосу фотолюминесценции, которая по данным авторов [27] появляется после отжига 1100 С пластин SiO_2 . При увеличении концентрации кремния пик ФЛ смещается от 750 до 850 нм, при этом наблюдается спад интенсивности ФЛ.

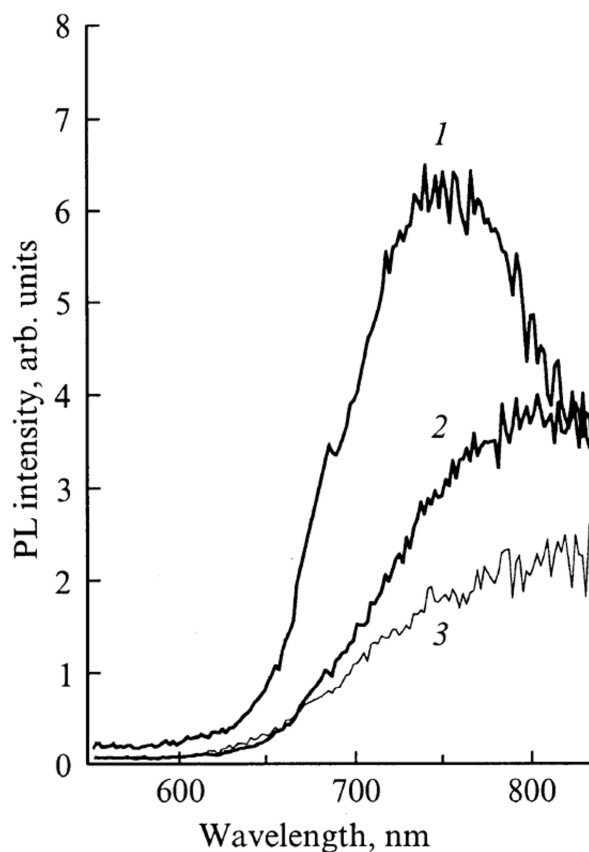


Рис. 13. Спектры ФЛ образцов диоксида кремния (1,2 кривые) и слоя, выращенного термически (3 кривая), которые имплантировались ионами кремния до средних значений концентраций. Кривая 1 - 3 ат.%, кривая 2 - 12 ат. %, кривая 3 - 14 ат. %. Температура отжига составляла 1100 С [27].

В последнее время наиболее распространенным считается метод осаждения из газовой фазы [94], пиролиз с использованием лазера, высокочастотное разложение силана [33]. Осаждение кремния в процессе разложения силана происходит в виде крупных частиц, которые формируются в процессе конденсации кремния во время распада силана. С помощью лазерного пиролиза можно синтезировать кремниевые наночастицы сферической формы [94], которые покрыты оболочкой аморфного оксида кремния (диаметр около 13 нм). На Рис. 14 приведены спектры ФЛ образцов с различными размерами нанокристаллов кремния, размер которых определялся методом ТЕМ [94].

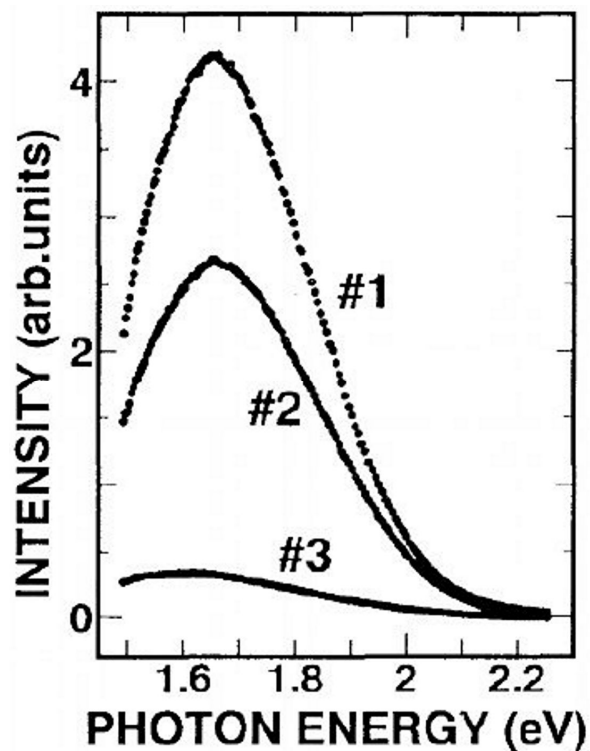


Рис. 14. ФЛ образцов нанокристаллов кремния (средний размер кристаллов: №1 - 7 нм, №2 - 10 нм, №3 – 13,3 нм, длина волны лазера 335 нм).

Авторами работы [95] была предложена квантово-размерная модель при наблюдении видимой фотолюминесценции различной длины волны для нанокристаллов кремния с размерами от 3 до 8 нм, сформированных путем сепарирования при селективном импульсном осаждении кристаллических наночастиц кремния [96, 97] разной массы и размеров. На Рис. 15 показано, как сдвигается пик фотолюминесценции в зависимости от размера нанокристалла.

В нескольких работах [99, 100-102] отмечено, что за интенсивную фотолюминесценцию в области 620-690 нм (или 1,8-2 эВ) ответственны аморфные нанокластеры кремния, которые находятся в исходных, немодифицированных слоях субоксида кремния. Увеличение размеров нанокластеров наблюдается, когда температура отжига увеличивается до 900 С, а также возрастает объемная доля кремния. При этом наблюдается красное смещение полосы фотолюминесценции, что объясняется связью ФЛ с квантово-размерным эффектом в a-ncl-Si. Далее при высокотемпературном отжиге

(свыше 900 С) наблюдается кристаллизация нанокластеров кремния, что также влияет на ФЛ образцов (770 нм, 1,6 эВ).

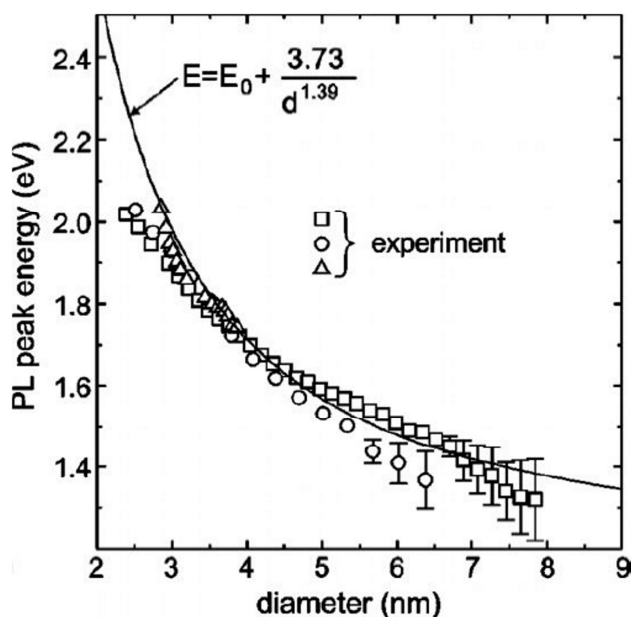


Рис. 15. Взаимосвязь между размерами нанокристаллов кремния и пиком фотолюминесценции [95]. Экспериментальные результаты приведены точками, сплошной кривой обозначен теоретический расчет [98].

Авторами работы [103] так же установлена связь ФЛ и структуры пленок SiO_x с включениями кремния (кольца из атомов кремния, нанокластеры, нанокристаллы), и отмечено, что максимумы в спектрах фотолюминесценции (450-900 нм) сдвигаются в зависимости от температуры отжига (интервал 100-1100 С).

Итак, проанализировав современную научную литературу, представляется возможным заключить, что материалы на основе аморфных пленочных структур SiO_x -a-Si:H, по сути композитных, включая объекты содержащие кластеры кремния, являются актуальными и перспективными. Чрезвычайно важен контроль формирования и обработки таких материалов, так как их создание и модификация неизбежно приводят к перестройке электронно-энергетического спектра, изменениям в фазовом составе и физико-химических свойствах. Поэтому в следующей главе рассмотрим экспериментальные методы

исследования электронного и атомного строения применимые для исследований кремниевых наноразмерных структур.

1.3. Экспериментальные методы исследования электронно-энергетического строения пленок субоксида кремния, содержащих нанокристаллы и нанокластеры кремния

На сегодняшний день существует большое количество методов, позволяющих получать качественную и количественную информацию об атомном и электронном строении, составе и физико-химических свойствах различных материалов и структур, в том числе наноразмерных, когда существенное влияние на проявляемые свойства оказывает поверхность. Приведем краткую информацию о некоторых из них, а основные аналитические методы, используемые в данной работе, рассмотрим более подробно.

1.3.1. Дифракционные методы исследования

Явление упругого рассеяния излучения или потока частиц лежит в основе дифракционных методов изучения структуры различного рода материалов, имеющих упорядоченную атомную структуру. Можно выделить как наиболее применимые три метода: дифракции рентгеновского излучения, электронной дифракции, дифракции нейтронов. Зависимость от угла рассеяния лежит в основе структурных исследований, при этом от структурных параметров изучаемого материала зависит распределение интенсивности. Специфика дифракционного метода определяется природой взаимодействия излучения или частицы с веществом. Рентгеновское излучение (метод рентгеновской дифракции) рассеивается электронами атомов или молекул, электронные пучки - полем, создаваемым ядрами и электронами.

Дифракция рентгеновских лучей позволяет получить точные экспериментальные данные о составе и структуре изучаемого материала. Так, метод порошковой дифракции можно использовать для анализа моно- и поликристаллических образцов и ориентации зерен в них. Согласно соотношению Вульфа-Брэгга, дифракция рентгеновских лучей при отражении от кристаллических плоскостей, происходит по закону $2d\sin\theta = n\lambda$, где d -

межплоскостное расстояние, θ - угол скольжения, λ - длина волны излучения, n - порядок дифракции. Эффективность этого метода продиктована тем, что длины волн излучения рентгеновских трубок сопоставимы с межатомными расстояниями, а зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния дает информацию о пространственной группе элементарной ячейки, ее размерах и форме, группе симметрии кристалла. В совокупности метод рентгеновской дифракции (порошковой) эффективно используется для проведения качественного и полуколичественного анализа состава образца, определения его текстуры и размеров областей когерентного рассеяния (кристаллитов) [104]. С учетом глубины проникновения падающего (возбуждающего) излучения рентгеновской трубки (Fe, Co, Cu K α) глубина информативного слоя данного метода превышает микрометры.

Дифракция электронов также находит применение при исследованиях структуры различных материалов. Квантово-волновые представления о природе электронов позволяют оценить длину волны де-Бройля электрона, $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$, равную 0,0037 нм при величине энергии ускоренного электрона, в 100 кэВ. Эта величина заметно меньше межплоскостного расстояния в кристаллах, соответственно, брэгговские углы при дифракции электронов также малы по сравнению с углами рентгеновской дифракции. Отметим также, что электронная дифракция приводит к получению высокоразрешенных и высококонтрастных изображений метода просвечивающей электронной микроскопии, применимого к тонким пленкам (менее 100 нм) и иным нанобъектам. Возможно реализовать два подхода к исследованию при помощи электронной дифракции. В первом случае дифракция медленных электронов (с энергиями 10 - 300 эВ) эффективно применима при изучении поверхности из-за малой длины свободного пробега и подходящей для дифракции длины волны. Здесь длины волн составляют несколько ангстрем, что сопоставимо с межатомными расстояниями при свободном пробеге электронов в 1 - 2 периода кристаллической решетки. Энергия электронов в случае дифракции

отраженных быстрых электронов составляет 10 - 100 кэВ, а падение и отражение электронов происходит под малыми углами [2], что создает необходимые условия для реализации поверхностной чувствительности метода, свойственной дифракции медленных электронов.

1.3.2. Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния

В отличие от дифракционных методов, среди широкого разнообразия методов спектроскопии по области применения можно выделить довольно обширную группу, предназначенную для исследования свойств твердых тел. Среди этих методов присутствуют как эмиссионные (спектры испускания), так и абсорбционные (спектры поглощения) в достаточно широком диапазоне энергий (длин волн) от инфракрасного излучения до рентгеновского, более того, в широком смысле, к спектроскопическим методам относят ядерную спектроскопию (спектроскопию элементарных частиц), например, мессбауэровскую спектроскопию.

С помощью методов инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света изучают колебательные спектры молекул. Данные спектры связаны с переходами между колебательными энергетическими состояниями или с колебаниями атомных ядер относительно равновесных положений и определяются строением молекулы. За рубежом метод спектроскопии комбинационного рассеяния света также называют Рамановской спектроскопией. Существенным отличием данной группы спектроскопических методик является гибкость в доступности для диагностики широкого ряда объектов и способов пробоподготовки, так как ограничения, накладываемые физико-химическим состоянием изучаемого материала, практически отсутствуют [104]. При исследовании твердых тел, в том числе структур, содержащих наноразмерные образования, часто используют перестраиваемые по частоте ИК-лазеры для регистрации спектров поглощения. Это позволяет достичь существенно лучшего разрешения по сравнению с традиционными методами оптической спектроскопии. К образованию ИК-

спектров приводит селективное поглощение ИК-излучения при распространении в веществе. При совпадении частоты излучения с отдельными собственными частотами колебаний кристаллической решётки в непрерывном спектре излучения инфракрасного диапазона, проходящего через вещество, образуются "провалы" - полосы поглощения, положение и интенсивность которых используется при диагностике анализируемого материала [105].

1.3.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, XPS - X-ray photoelectron spectroscopy) является одним из наиболее известных и информативных спектроскопических методов для изучения атомного и электронного строения твердых тел и их поверхности. Метод основан на изучении спектральной зависимости интенсивности выхода фотоэлектронов при облучении поверхности квантами рентгеновского (синхротронного) излучения заданной энергии. Анализируя количественное распределение фотоэлектронов по их кинетическим энергиям, без разрушения поверхности образца XPS позволяет получить прямую экспериментальную информацию о сорте и зарядовом состоянии атомов, составляющих исследуемых нанослой поверхности, информацию об энергиях связи и составе поверхности исследуемого материала.

Спектры XPS представляют собой распределение фотоэлектронов, покинувших поверхность образца по кинетическим энергиям в результате внешнего рентгеновского фотоэффекта, то есть энергия падающего (возбуждающего) кванта есть: $h\nu = E_b + E_{kin} + A$, где E_b - энергия связи, E_{kin} - кинетическая энергия вылетевших электронов, A - работа выхода спектрометра [106]. При возбуждении падающим рентгеновским квантом одной из оболочек атома образуется вакансия, при этом в случае, если энергии кванта достаточно, выбитый электрон покидает образец. Соответственно, энергия связи является разностью энергий основного и конечного состояния после выхода фотоэлектрона. Спектры представляются как зависимость регистрируемого счета фотоэлектронов (интенсивности) от энергии связи E_b , которая

отсчитывается от уровня Ферми, энергия которого принимается за ноль. Каждый элемент Z имеет свой набор значений энергий связи, по которым можно его идентифицировать, и, соответственно, судить о составе образца.

Преимуществами данного метода является его высокая точность и селективность, позволяющие при прямом определении значений энергий связи качественно и количественно провести анализ физико-химического состояния изучаемого материала. Однако данный метод относится к поверхностным, так как информативная глубина для XPS составляет до 5 нм при использовании стандартного лабораторного оборудования (рентгеновские трубки с Al или Mg анодами), а для исследования более глубоких слоев используется ионное травление поверхности, то есть её разрушение. Использование высокоинтенсивного синхротронного излучения позволяет достаточно легко варьировать энергию квантов рентгеновского (синхротронного) излучения вплоть до энергий, в разы превышающих излучение рентгеновских трубок в лабораторных приборах. Это приводит к тому, что в методе фотоэлектронной спектроскопии высоких энергий (HAXPES - Hard X-ray photoelectron spectroscopy) глубина информативного слоя может намного превышать несколько нанометров свойственных XPS при изучении атомного и электронного строения различного рода объектов, в том числе с тонкими закрывающими слоями, или слоями естественных оксидов [106].

Методы ультрамягкой рентгеновской спектроскопии применяются для изучения электронной структуры упорядоченных и неупорядоченных систем. Эти методы являются существенным дополнением к методам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и позволяют получить прямую информацию о локальной парциальной плотности электронных состояний в объеме образца на глубине от единиц до сотен нм.

1.3.4. Теоретические основы метода ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии

Метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии позволяет получить прямую информацию о локальной парциальной плотности электронных

состояний валентной зоны в объёме и поверхностных слоях образца на глубине от единиц до сотен нм. Далее рассмотрим основы данного метода.

В результате заполнения вакансии внутреннего уровня электроном переходящим из валентной зоны происходит образование рентгеновских эмиссионных полос (РЭП). В силу энергетической и пространственной локализации внутреннего уровня в твердом теле, РЭП отражают информацию о распределению состояний в валентной зоне. Получив вакансию на каком-либо уровне, атом стремится минимизировать свою энергию, что приводит к переходам электронов с более высоких заполненных уровней на уровень с вакансией электронов, в том числе к переходам из валентной зоны на этот уровень с вакансией [107].

Схематически изобразим процессы, приводящие к образованию рентгеновской эмиссионной $L_{2,3}$ -полосы в кремнии на Рис. 16.

Экспериментальная интенсивность РЭП достаточно хорошо описывается одноэлектронным приближением.

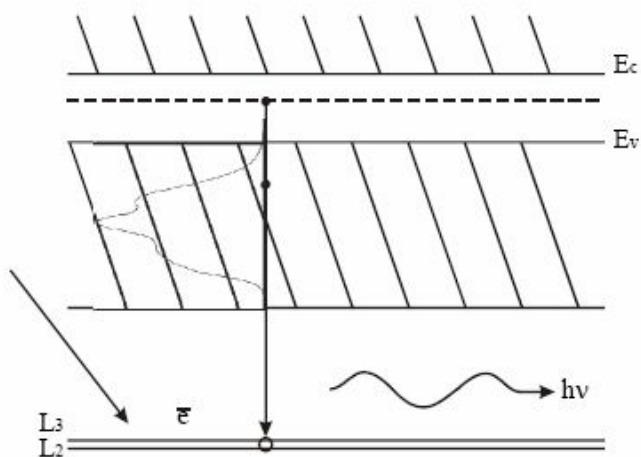


Рис. 16. Схематическое изображение образования рентгеновской $L_{2,3}$ эмиссионной полосы.

Как начальное, так и конечное состояние перехода (вакансии на внутреннем уровне и в валентной зоне) характеризуются атомной волновой функцией основного электрона ψ_c и волновой функцией валентного электрона ψ_k . В одноэлектронном приближении интенсивность РЭП может быть

представлена в виде [108]:

$$I(E) \approx \nu^3 \cdot \sum_k |M_{ck}|^2 \delta(E - E_k) \quad (1)$$

где $|M_{ck}|^2 = \left| \int \psi_c^* H' \psi_k d\tau \right|^2$ - квадрат матричного элемента вероятности перехода электрона из состояния с волновой функцией ψ_k в валентной зоне на остоновый уровень с волновой функцией ψ_c , H' - оператор возмущения электромагнитного поля, k - совокупность квантовых чисел, характеризующих собственные значения энергии E_k и собственные волновые функции ψ_k . Энергия E связана с энергией излучаемого рентгеновского фотона соотношением:

$$E = E_c - h\nu$$

В тоже время плотность электронных состояний $N(E)$ может быть представлена следующим образом [109]:

$$N(E) = \frac{1}{\Omega} \sum_k \delta(E - E_k) , \quad (2)$$

где Ω - объём.

Сопоставив выражения (1) и (2) заметим, что интенсивность РЭП $I(E)$, должна иметь те же особенности, что и распределение плотности состояний, с точностью до вероятности перехода электрона из валентной зоны на внутренний уровень, сопровождаемого эмиссией фотона рентгеновского излучения с данной частотой ν .

При этом в общем случае M_{ck} зависит от энергии и с учётом сильной локализации волновой функции внутреннего уровня вблизи ядра, определяющим в расчётах данного матричного элемента является поведение волновой функции ψ_k валентного электрона около атомного остова. В этой области ψ_k ведёт себя подобно атомным волновым функциям и может быть разложена в ряд по ним:

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{l,m} C_{l,m}(\vec{k}) R_l(\vec{r}) Y_{l,m}(\Theta, \varphi) \quad (3)$$

Как и в случае свободных атомов, волновые функции внутренних электронов атома (остовные волновые функции), представим в виде:

$$\psi_c(\vec{r}) = R_{n,l}(\vec{r})Y_{l,m}(\Theta, \varphi) \quad (4)$$

Если использовать формулы (3) и (4) в выражении для вероятности перехода, то интеграл разбивается на сумму интегралов. Каждый из этих интегралов включает основную волновую функцию и сферическую гармонику соответствующую различным значениям l и m от волновой функции валентного электрона. Согласно дипольным правилам отбора для изолированного атома в электромагнитном поле, от нуля будут отличаться лишь те интегралы, у которых по l отличаются на единицу состояния валентных и основных электронов. Полная плотность состояний представляется суммой парциальных плотностей:

$$N(E) = N_s(E) + N_p(E) + N_d(E) + \dots \quad (5)$$

Следовательно, из (1) имеем [110]:

$$I(E) \sim \nu^3 [P_{l,l+1}^2(E)N_{l,l+1}(E) + P_{l,l-1}^2(E)N_{l,l-1}(E)] \quad (6)$$

- интенсивность эмиссионной полосы рентгеновского спектра, где l задаёт симметрию начального основного состояния.

Таким образом, для К – эмиссионных полос получаем итоговое выражение для интенсивности:

$$I(E) \sim \nu^3 [N_p(E)P_{s,p}^2(E)] \quad (7)$$

Для $L_{2,3}$ эмиссионных полос:

$$I(E) \sim \nu^3 [N_s(E)P_{p,s}^2(E) + N_d(E)P_{p,d}^2(E)] \quad (7')$$

Аналогично имеем $I(E)$ для других серий.

Очевидно, что РЭП элементов разных серий находятся в различных энергетических областях. Изучение и анализ рентгеновских эмиссионных полос, отражающих электронные переходы на внутренние уровни различной симметрии, последующее совмещение РЭП в единой шкале энергий может позволить эффективно определить характер электронных состояний, а также их распределение в валентной зоне с учётом типа симметрии.

Согласно выражению (7'), электроны s- и d- симметрии по $L_{2,3}$ – эмиссионным спектрам невозможно однозначно разделить. В этом случае

приходится использовать теоретические расчёты парциальных плотностей состояний.

Возвращаясь к матричному элементу вероятности перехода $|M_{ck}|$, следует отметить еще одно важное следствие, обусловленное сильной локализацией вблизи ядра волновой функции ψ_c , а именно – матричный элемент $|M_{ck}|$ должен быть чувствителен к пространственному поведению валентной волновой функции ψ_k относительно излучающего атома. То есть интенсивность рентгеновской полосы в первую очередь будет отражать те валентные электроны, которые пространственно находятся вблизи излучающего атома. Следовательно, структура рентгеновской эмиссионной полосы будет чувствительна к ближайшему окружению, то есть сорту и числу атомов в окружении.

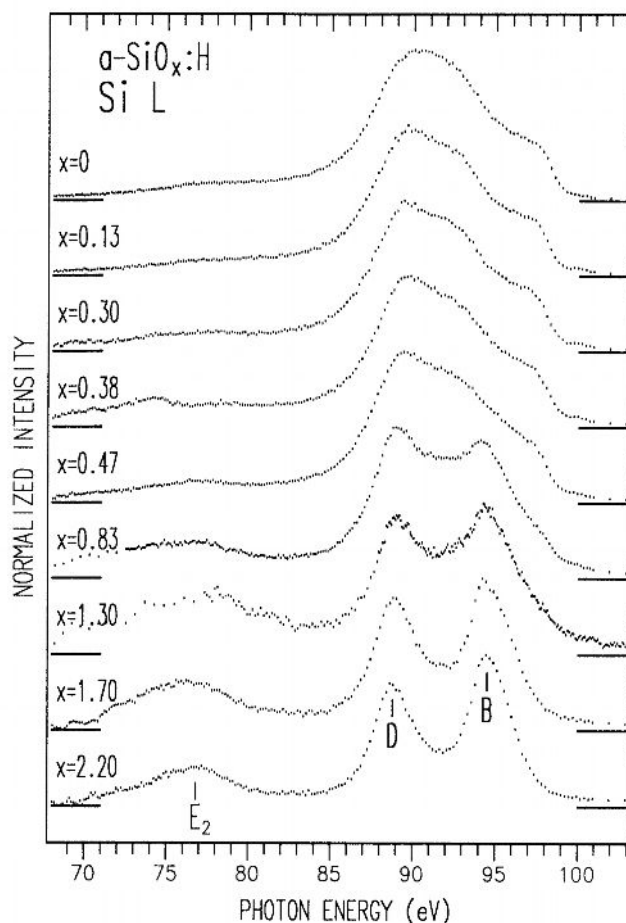


Рис. 18. Si $L_{2,3}$ ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры для образцов a-Si:H ($x=0$) и a-SiO $_x$:H, где x от 0,13 до 2,20 [111].

Например, в работе зарубежных авторов, исследовались оксиды кремния различной стехиометрии (состав оксидов контролировался независимым методом XPS и ИК-поглощения) и наблюдалась существенная перестройка рентгеновских эмиссионных полос с изменением степени окисления Si.

На Рис. 18 приведены Si L_{2,3} ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры для образцов a-SiO_x:H, где x от 0,13 до 2,20. Показано перераспределение спектральных пиков, которое означает перестройку плотности состояний в ВЗ оксидов, что вызвано изменением в окислении кремния и может иметь существенное значение при анализе структур, содержащих различные промежуточные оксиды кремния, формирующиеся в результате разнообразных технологических процессов.

1.3.5. Теоретические основы метода спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения

Известно, что распределение плотности незанятых состояний в зоне проводимости достаточно хорошо отражается в спектрах рентгеновского поглощения вблизи края [108]. При этом экспериментально получить распределение состояний в зоне проводимости можно, исследуя спектральную зависимость квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта $\chi(\lambda)$. Поскольку $\chi(\lambda)$ пропорционален коэффициенту поглощения $\mu(\lambda)$ (по крайней мере, вблизи краёв поглощения [108]), то спектральный ход участков спектра квантового выхода фотокатода подобен спектральному ходу материала фотокатода. А спектр поглощения вблизи края согласно [112] отражает плотность состояний в зоне проводимости:

$$\mu(E) \sim \sum_f |M_{fc}|^2 \delta(E - E_f); \quad (8)$$

Где $M_{fc} = \int \psi_f^* H \psi_c d\tau$ - матричный элемент вероятности перехода электрона с основного уровня с волновой функцией ψ_c и собственным значением E_c в зону проводимости с волновой функцией ψ_f и собственным значением E_f .

Пропорциональность $\chi(\lambda)$ коэффициенту поглощения $\mu(\lambda)$ следует из работы М.А. Румша [112].

$$\chi(\lambda) = \frac{[1 - R(\theta)]hc}{4E\lambda} \frac{\mu}{\sin \theta} \quad (9),$$

где под квантовым выходом χ понимается отношение числа ежесекундно вылетевших электронов к числу ежесекундно падающих квантов рентгеновского излучения. Здесь θ - угол скольжения $R(\theta)$ - коэффициент отражения от внешней границы фотокатода. Необходимо отметить, что при малых значениях угла скольжения θ коэффициент отражения отличается от нуля, а при дальнейшем уменьшении θ стремится к единице, что соответствует наблюдению полного внешнего отражения. Однако при больших углах скольжения коэффициент отражения стремится к нулю, а спектральная зависимость квантового выхода χ становится пропорциональна спектральному ходу коэффициента поглощения μ .

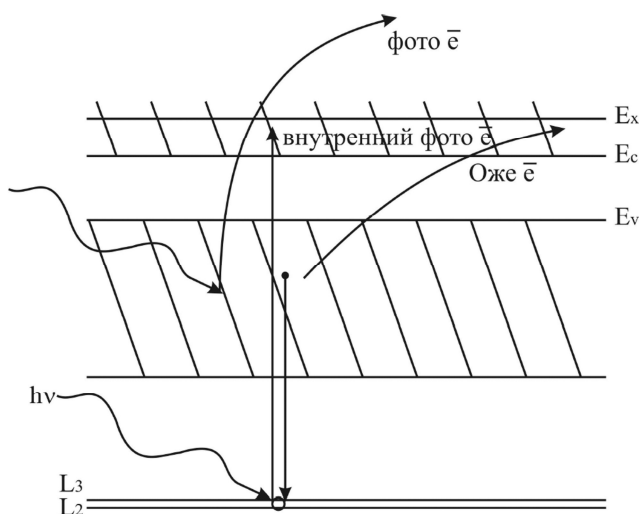


Рис. 19. Схематическое изображение процессов, приводящих к появлению выхода электронов при поглощении рентгеновских лучей.

На Рис. 19 приведено схематическое изображение процессов, приводящих к появлению выхода электронов при поглощении рентгеновских лучей.

Из соотношения (9) вытекают два существенных результата:

1. квантовый выход различается для различных углов и для не очень малых углов, до момента развития эффекта полного внешнего отражения

($R(\theta)=0$). Угловая зависимость квантового выхода в этом случае определяется как cosec

2. спектральный ход квантового выхода задаётся изменением величины $\mu(\lambda)$ вдоль спектра, при условии независимости величин E от λ . С достаточной точностью можно считать, что $\chi \sim \mu$, для угла $\theta > 15^\circ - 20^\circ$. С длинноволновой стороны от края поглощения квантовый выход определяется выходом фотоэлектронов, а коротковолновой – выходом Оже-электронов.

С учетом вышесказанного, можно говорить о том, что исследование спектра квантового выхода в данном случае даёт такую же информацию, как и изучение спектра поглощения.

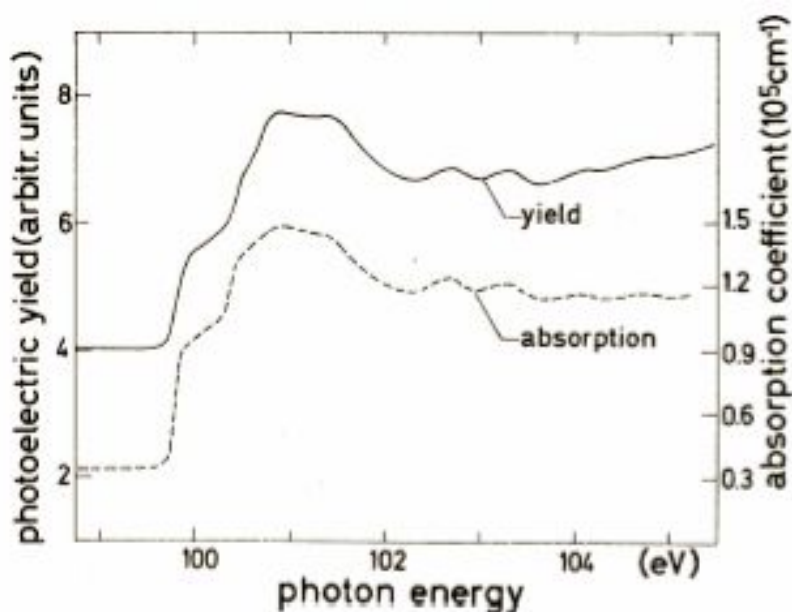


Рис. 20. Спектры XANES $L_{2,3}$ кремния, полученные путём регистрации коэффициента поглощения (absorption) рентгеновских лучей и квантового выхода (yield) [113].

В работе [113] авторы регистрировали спектры ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения XANES (X-ray absorption near edge structure) $L_{2,3}$ кремния путем регистрации коэффициента поглощения (absorption) рентгеновских лучей и квантового выхода (yield). Полученные спектры представлены на Рис. 20 и показывают практически полную идентичность в

соответствии с формулой (9). При этом показано, что методика спектроскопии квантового выхода позволяет получить более высокое разрешение.

Кроме того, как это отмечалось в работе А.П. Лукирского, в которой впервые было показано соответствие μ и χ , регистрация полного квантового выхода при изучении спектров поглощения освобождает исследователя от подготовки анализируемого материала в виде тонкого слоя [112]. В самом деле, при регистрации полного выхода электронов образец может быть массивным, имея при этом несовершенную рабочую поверхность. Помимо вышесказанного, сохраняется структура и состав изучаемого образца, так как нет необходимости в его утонении для регистрации μ .

В связи со сказанным выше, в дальнейшем при обсуждении полученных результатов вместо международного обозначения спектров ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения XANES мы будем использовать понятие спектров квантового выхода, и обозначать их КВ.

1.4. Выводы, постановка целей и задач диссертации

Таким образом, существует большое количество работ по исследованию оптических свойств систем нанокластеров или нанокристаллов кремния в диэлектрических матрицах. Но, несмотря на это, вопрос о люминесцентных свойствах дефектов в оксидных структурах SiO/Si до сих пор является открытым. Помимо этого, представляет интерес диагностика порядка в атомной сетке Si в образованиях, которые формируются после отжига, подбор эффективной температуры для образования наночастиц, определение соотношения размеров частиц и длины волны при контролируемом росте. Для изучения этих вопросов применимы методы рентгеновской спектроскопии, которые чувствительны к особенностям электронного строения, локального окружения атомов кремния в данных структурах, а также фазовому составу образцов. Например, в работе [114] показано образование преципитатов кремния после ионной имплантации в диэлектрической матрице SiO₂. В статье [99] отмечается сдвиги в положении потолка валентной зоны и дна зоны

проводимости, что подтверждает увеличение ширины запрещенной зоны за счет данных сдвигов вместе с уменьшением размеров нанокристаллов кремния.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод о том, что свойства систем с нанокластерами кремния зависят от многих факторов - от структуры матрицы, границ раздела и размеров частиц, и сильно зависят от технологии формирования. Поэтому для анализа фазового состава и исследования электронного строения объектов необходимы неразрушающие методы рентгеновской спектроскопии, которые чувствительны к локальному атомному окружению кремния, к поверхности и границам раздела.

Таким образом, аморфные пленки субоксида кремния с нанокластерами кремния представляют собой новый интересный материал как с точки зрения физики и технологии, так и возможных практических приложений. Изменение химического состава аморфных нанокомпозитов позволяет в широких диапазонах менять их оптические и электрические свойства. Формируемые в них нанокластеры могут иметь размеры до нескольких нанометров, что благодаря размерному квантованию в таких структурах позволяет получить в ближней ИК и видимой области фотолюминесценцию, при этом положение её максимума будет определяться размерами нанокластеров. Это открывает новые технологические низкотемпературные возможности формирования светоизлучающих структур. Так как оптические свойства субоксидных пленок с нанокластерами будут определяться концентрацией и размерами нанокластеров в широкозонной матрице и степенью окисления кремния в этой матрице, то необходимы методы контроля этих параметров.

Однако отсутствие дальнего порядка в атомной структуре неоднофазной пленки существенно затрудняет применение к ним стандартных дифракционных методик анализа кристаллических фаз. Поэтому для диагностики аморфных нанокомпозитов и субоксидных пленок следует использовать спектроскопические методы. Неразрушающие экспериментальные методы анализа электронно-энергетического спектра, обладающие высокой чувствительностью к химическому состоянию атомов,

входящих в состав композитов, являются эффективными в исследованиях таких объектов, как пленки $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$ и аморфные нанокompозиты кремния.

На основе литературного обзора сформулируем задачи диссертации:

1. Получение данных об особенностях электронно-энергетического строения валентной зоны в аморфных субоксидных пленках кремния с помощью метода ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии, а также фазового состава исследуемых пленок без разрушения на глубинах информативного слоя 10-120 нм.

2. Получение данных об особенностях электронно-энергетического строения зоны проводимости в аморфных субоксидных пленках кремния с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения.

3. Определение влияния технологических условий формирования аморфных пленок субоксида кремния на их оптические свойства по данным фотолюминесценции и спектроскопии оптического поглощения, оценка размеров нанокластеров кремния в аморфной матрице субоксида кремния.

4. Получение данных о влиянии кислорода на формирование композитных пленок с нанокластерами или нанокристаллами кремния.

Глава 2. Нанокompозитные пленки a-SiO_x-a-Si:H и методы их исследования

В данном разделе приведем информацию о методах и подходах, использованных для получения объектов, изученных в диссертации, а также об основных экспериментальных методах и методиках, используемых в работе, для изучения электронно-энергетического строения, фазового состава и свойств полупроводниковых структур, содержащих аморфные нанокompозиты SiO_x-a-Si:H.

2.1. Формирование аморфных нанокompозитных пленочных структур

2.1.1. Технология формирования аморфных пленок композитов a-SiO_x-a-Si:H методом модулированного dc-разряда

Аморфные пленки субоксида кремния a-SiO_x:H, содержащие нанокластеры кремния (ncl-Si), были получены с помощью модулированной плазмы dc-магнетрона при температуре подложки T_s = 265 °C [70] в Физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе. Толщина пленок составляла 400 нм. В качестве рабочего газа использовалась смесь 80% Ar + 20% SiH₄ с добавлением кислорода около 15,5 мол.%. Модуляция плазмы осуществлялась путем многократного (до 180 раз) включения на время t_{on} = 5 с, 10 с и 15 с и выключения разряда на время t_{off} = 1 с, 5 с и 10 (Табл. 1) с магнита dc-магнетрона, причем, всегда суммарное время включения составляло ∑t_{on} = 2700 с. Вследствие эффекта самоиндукции в момент выключения магнита ток в катушке резко возрастает. Это приводит к активации процессов ионизации кислорода, аргона и диссоциации силана. Таким образом, в плазме увеличивается содержание нанокластеров кремния. Концентрация ионов кислорода обоих знаков также возрастает, что приводит к увеличению потока нанокластеров кремния, поверхность которых заряжена прилипшими ионами кислорода, в сторону электродов. Данные процессы приводят к появлению заметных количеств нанокластеров ncl-Si в пленках a-SiO_x:H [1]. При этом состав матрицы a-SiO_x:H, концентрация и размер ncl-Si в плазме и в пленке изменялись в зависимости от значений t_{on}, t_{off}, а также их сочетаний.

Технологическая задача исследований заключалась в том, чтобы попытаться управлять dc-плазмой с целью контроля размеров и концентрации нанокластеров кремния, nc-Si, в аморфной матрице аморфного субоксида кремния, a-SiO_x. В рабочий объем (PO) вводилась смесь (20% SiH₄ + 80% Ar) + O₂.

Табл. 1. Значения времен включения и выключения магнитного поля (и dc-разряда).

№	t _{off} (с)	t _{on} (с)
983	10	10
987	10	5
991	5	5
993	15	15
997	15	5
999	5	15
1001	15	10
1003	10	15
1005	15	15
1007	10	5
1009	5	10
1011	2700	---
1047	2700	---
1073	2700	---
1081	15	10
1091	15	2
1093	15	1
1095	10	2
1097	5	2
1099	10	1
1101	5	1
1105	1	1
1111	1	5
1051 (Ar + O ₂)	15	10

2.1.2. Получение пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой

Для синтеза тонких пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ использовался также метод газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой GJ-EBP-CVD (Gas-Jet Electron Beam Plasma Chemical Vapor Deposition) [115]. Синтезировались пленки нашими коллегами из Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. При истечении газа ($\text{SiH}_4 + \text{H}_2$) из сопла в вакуумную камеру образуется свободная сверхзвуковая струя. Струя активируется пучком электронов перпендикулярным её оси. В зоне активации образуется электронно-пучковая плазма, в которой протекают процессы рождения вторичных электронов, а также ионов. Первичные, вторичные электроны, ионы и метастабильные нейтральные частицы имеют достаточную энергию на диссоциацию с образованием радикалов, возбуждение внутренних степеней свободы (электронных, колебательных и вращательных) и прямой нагрев газа. На пути потока газа установлена подложка, на которой происходит синтез тонкой пленки, Рис. 21.

Осаждение пленок проводилось в вакуумной камере с форвакуумной откачкой, при давлении до 16 Па. Смесь аргона с моносиланом ($95\%\text{Ar} + 5\%\text{SiH}_4$) поступала в камеру через сопло диаметром 2 мм, расход смеси $185 \text{ cm}^3/\text{min}$. Кроме того, через натекаТЕЛЬ в камеру подавался кислород, расход кислорода $10 \text{ cm}^3/\text{min}$. Смесь активировалась электронным пучком с энергией 1600 eV и током 60 mA, генерировавшимся форвакуумной электронной пушкой с плазменным катодом [115]. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния. Время синтеза составляло 480 с. Была проведена серия экспериментов, в которой пленки кремния синтезировались при различной температуре подложки.

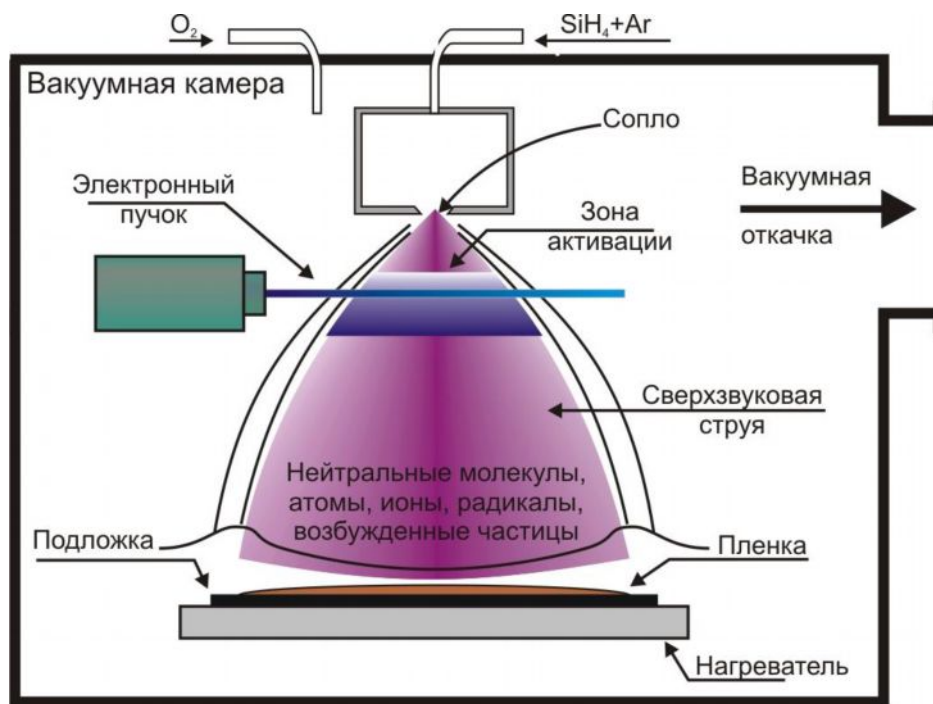


Рис. 21. Принципиальная схема метода газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой.

Осаждение пленок осуществлялось на подложке, расположенной вниз по потоку от зоны пересечения струи и электронного пучка. Подложка размещалась на подложкодержателе, оснащённом омическим нагревателем, температура которого в процессе эксперимента контролировалась при помощи термопары.

Параметры осаждения пленок для полученных образцов с толщиной 500-950 нм были следующими: материал подложки - шайба кремния 78 мм; температура подложки, образец F1 (30 °C), образец F2 (110 °C), образец F3 (190 °C), образец F4 (260 °C), образец F5 (340 °C), образец F6 (415 °C); ускоряющее напряжение 1600 В; ток пучка электронов 55 мА; расход смеси (моносилан+водород) 600 см³/мин; расход кислорода 10 см³/мин.

Метод газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой по сравнению с технологией получения пленок в высокочастотном тлеющем разряде обеспечивает более высокие скорости роста (для пленок аморфного гидрогенизированного кремния скорость роста около 2 нм/с и более) [115, 116], быстрое прерывание и возобновление процесса роста

пленок. Также данный метод обеспечивает уменьшение количества дефектов в пленках за счет существенного уменьшения числа столкновений радикалов в газовой фазе с образованием кластеров и наночастиц. В электронно-пучковой плазме существенно больше электронов с энергиями выше порога диссоциации исходных веществ, чем в разрядной плазме, поэтому данный метод энергетически экономичен.

Таким образом, метод газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой обеспечивает высокие скорости роста пленок, энергетическую экономичность.

2.1.3. Технология получения субмикронных слоев полуизолирующего кремния

На подложки монокристаллического кремния с ориентациями (111) и (100), которые были очищены стандартными методами, наносились субмикронные слои кремния типа SIPOS при помощи метода химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении (LP CVD - low pressure chemical vapour deposition) в горизонтальном реакторе с горячими стенками "Изотрон 4-150". Образцы SIPOS были получены в заводских условиях на АО "ВЗПП-Микрон" (г. Воронеж) в рамках используемых технологических процессов.

При получении слоев полуизолирующего кремния SIPOS давление в реакторе составляло $P = 20$ Па или 0,15 мм.рт.ст. при расходе силана SiH_4 $v = 8$ л/ч с добавлением закиси азота N_2O , данные по расходу представлены в Табл. 2. Температура получения образцов составила 638 °С. Содержание кислорода было проконтролировано методом микроанализа (МА) в условиях АО "ВЗПП-Микрон" (г. Воронеж).

Основная цель химического модифицирования добавлением закиси азота N_2O заключается в том, чтобы вводить контролируемые количества примесей в виде азота и/или кислорода. Для улучшения свойств, являющихся критическими для эксплуатационных характеристик и надежности пассивирующих и изолирующих слоев, изменяют их химический состав [117].

Так, авторы работы [118] предполагают, что релаксация механических напряжений в слоях оксида кремния, которые содержат нитрид кремния в некотором количестве, происходит вследствие образования оксинитрида кремния $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Химические связи в оксинитриде кремния $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ геометрически описываются в виде плоского треугольника. Такое расположение позволяет осуществить плавный переход от тетраэдрической координации в кристаллической структуре кремния к структуре аморфного оксида кремния. Помимо этого, связь кремний-азот гораздо прочнее, чем связь кремний-кислород, в связи с этим образование дефектов из-за воздействия "горячих" носителей заряда или ионизирующего излучения в модифицированном слое будет затруднено. Поэтому при одновременной подаче в реактор силана и закиси азота в определенном соотношении возникает вероятность образования некоторого количества оксинитрида в составе растущего слоя на подложке, в соответствии с реакцией :

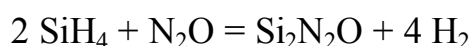


Табл. 2. Технологические условия получения и характеристики образцов SIPOS.

Номер образца SIPOS /подложка	Расход N_2O л/ч	Соотношение $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$	Скорость роста нм/мин	Фактическая толщина d, нм по данным РЭМ	Содержание O, ат. % по данным МА
49 SIPOS/Si (111)	0.8	0.100	7.0	380	19.7
50 SIPOS/Si (111)	1.2	0.150	5.8	460	24.9
52 SIPOS/Si (111)	1.0	0.125	6.2	420	21.6
55 SIPOS/Si (100)	0	0	10.3	370	2.9
56 SIPOS/Si (111)	0.4	0.050	7.5	350	12.7

2.2. Метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии.

Получение эмиссионных $L_{2,3}$ спектров кремния

Для изучения особенностей электронного строения валентной зоны и фазового состава изучаемых в работе структур была выбрана ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия УМРЭС (USXES – Ultra-soft X-ray emission

spectroscopy), поскольку она позволяет получить информацию о локальной парциальной плотности занятых электронных состояний по всей валентной зоне с достаточно высоким энергетическим разрешением [107]. Помимо этого, данная методика является эффективным методом неразрушающего послойного анализа электронной структуры и фазового химического состава поверхностных слоёв твердого тела в диапазоне толщин от единиц до сотен нм [119].

Экспериментальные эмиссионные спектры всегда будут отличаться от теоретических из-за конечной ширины основного уровня, на который происходят переходы из валентной зоны, и аппаратного уширения. Использование в ультрамягкой области рентгеновского излучения может существенно повысить энергетическое разрешение. С учетом формулы для аппаратного уширения $\Delta E = \frac{12398,1}{\lambda^2} \Delta \lambda$, которая берется из соотношения энергии фотона $E = \frac{hc}{\lambda}$, энергетическое разрешение растет с уменьшением длины волны. Естественная ширина основных уровней для переходов на неглубокие близлежащие к валентной зоне уровни составляет десятые и сотые эВ. Всё это позволяет получить ультрамягкие рентгеновские спектры с достаточно высоким разрешением. Работа в оптическом диапазоне позволяет на порядок уменьшить аппаратное уширение, но так как они отражают переходы зона-зона, требуются надежные расчеты зонной структуры и матричных элементов для интерпретации экспериментальных спектров. Небольшая энергия связи Si $L_{2,3}$ уровня ($E_{св} \sim 100$ эВ) с точки зрения разрешающей способности явилось дополнительным доводом в пользу выбранного метода.

$L_{2,3}$ -спектры кремния были получены на рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500, который позволяет исследовать спектры в диапазоне длин волн 0.5-50 нм. Принцип действия спектрометра основан на разложении в спектр характеристического рентгеновского излучения, возникающего при облучении образца, прикреплённого к аноду рентгеновской трубки, быстрыми электронами с последующей регистрацией его вторично-электронным умножителем канального типа. В качестве диспергирующего элемента

используется вогнутая сферическая решётка типа «эшелетт», радиусом $R=1995$ мм, имеющая 600 штрихов/мм. Для устранения колебаний спектральной зависимости коэффициента отражения, искажающих форму исследуемых спектров в области 2-50 нм, на поверхности решётки нанесена плёнка золота толщиной 30 нм. Такая решётка имеет более высокий коэффициент отражения [107].

Оптическая схема рентгеновского спектрометра приведена на Рис. 22. Фокусирующее зеркало (В) помогает повысить светосилу и подавить 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 $\lambda_{гр}$. В нашем случае угол равен $1^\circ 26'$, $\lambda_{гр} = 0.5$ нм, радиус сферического зеркала $R=4000$ мм. При таком угле скольжения излучение с $\lambda > 0.5$ нм будет отражаться полностью.

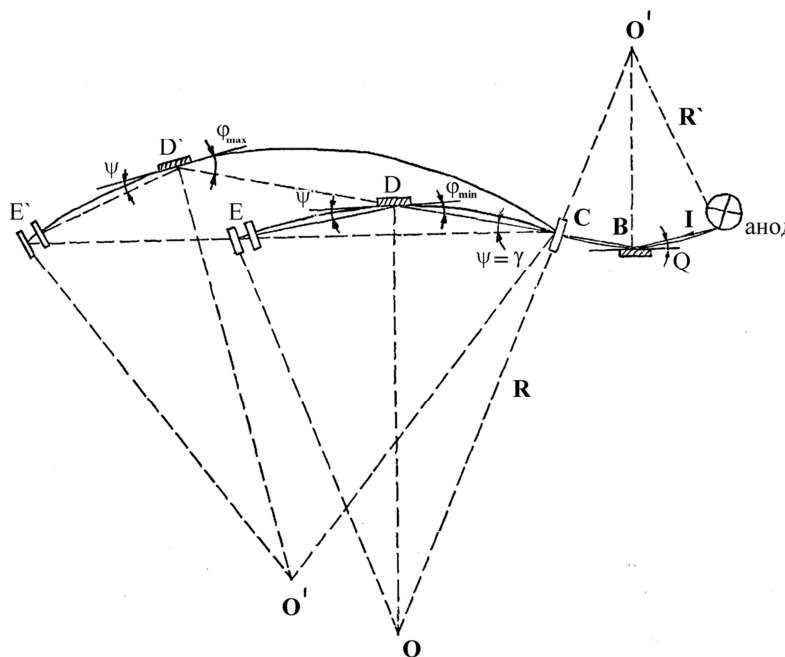


Рис. 22. Рентгенооптическая схема РСМ-500. Здесь В – фокусирующее зеркало, С – входная щель, D и D' – дифракционная решётка, E и E' - выходная щель, Q – угол падения излучения на зеркало (угол отражения зеркала), ψ - угол дифракции, ϕ - скользящий угол падения излучения на решётку, O и O' оптические центры, I – ход рентгеновских лучей [120] при $\phi = \phi_{min}$ и $\phi = \phi_{max}$.

Специфической особенностью работы дифракционных решёток в области

рентгеновского излучения является установка решётки под скользящим углом к падающему лучу. Это вызвано тем, что рентгеновское излучение отражается только в результате полного внешнего отражения, которое наступает при малых скользящих углах падения вследствие того, что показатель преломления вещества для рентгеновских лучей немного меньше единицы. Условия дифракции можно описать следующими уравнениями [107]:

$$\cos \psi - \cos \varphi = m p \lambda \quad (10)$$

$$n \cos \varepsilon - \cos \varphi = m p \lambda$$

где ψ , φ , ε – соответственно углы падения, дифракции и преломления, m – порядок дифракции, p – количество штрихов на единицу длины, λ – длина волны, n – показатель преломления [107].

Входная С и выходная Е, щель (Рис. 22) будут определять аппаратное уширение. Его можно посчитать по формуле Фишера:

$$M_1 = (1/sR_n)(S_1 + S_2/5), \quad (11)$$

где M_1 - волновое уширение, $s = 600$ штр./мм., R - радиус кривизны рабочей поверхности в мм., n - порядок отражения, S_1 , S_2 - ширина входной и выходной щели. В данной работе щели устанавливались одинаковой шириной $S_1=S_2=40$ мкм. При таких значениях щелей достигается компромисс между волновым уширением и интенсивностью эмиссионных полос, с учетом того, что при малых скоростях счета относительно увеличивается вклад шумов в спектр. Если пересчитать параметр M_1 в энергетической шкале, то уширение в области Si $L_{2,3}$ спектра получается 0,32 эВ.

Для съемки образцы помещаются на медный анод с креплениями из нержавеющей стали, которая не содержит элементов, имеющих характеристическую эмиссионную полосу в исследуемой нами области спектра. Электроны возбуждаются за счет термоэмиссии из катода, выполненного в виде спирали. Затем электроны ускоряются электрическим полем, приложенным между катодом и анодом. С помощью электростатических электродов у катода пучок электронов фокусируется в пятно размерами 5мм*5 мм. Во время съемки

спектров полость анода охлаждается проточной водой, что препятствует разогреву образца.

В зависимости от приложенного напряжения на аноде ускоренные электроны могут проникать на разную глубину образца. На проникающую способность электронов влияет также плотность самого поглощающего материала. В работе [121] дана количественная оценка глубины проникновения электронов:

$$L(E) = 1090(E - E_i) / r, \quad (12)$$

где $L(E)$ выражается в ангстремах если r - (плотность анализируемого вещества) в г/см^3 , E - в кэВ. E_i - энергия связи $2p$ основного уровня Si, участвующего в образовании характеристического излучения и в данном случае ~ 100 эВ (для образцов на основе кремния). При энергии от 1 до 6 кВ глубина проникновения будет составлять от 350 Å до 2300 Å.

Генерируемое на атомах излучение будет частично поглощаться самим образцом при его выходе на поверхность. При малых энергиях электрона глубина анализа будет зависеть от глубины генерации излучения, а при больших - поглощением этого излучения. В нашем случае, угол выхода излучения $\approx 10^\circ$ относительно поверхности образца, поэтому расстояние, проходимое излучением в образце, будет ~ 690 нм. В то же время в работе [122] с помощью эталонов пленок SiO_2/Si различной толщины была получена экспериментальная оценка эффективной глубины выхода излучения для данной конфигурации прибора в зависимости от напряжения, ускоряющего электроны, возбуждающие рентгеновское излучение. На Рис. 23 представлена экспериментальная зависимость глубины выхода излучения характеристической $L_{2,3}$ -полосы Si.

Опираясь на эти данные, при энергии электронов 1 кэВ глубина анализа составит около 10 нм, при 3 кэВ будет составлять 60 нм, а при 6 кэВ - 120 нм. Этими режимами съемки мы и будем пользоваться. Необходимым условием регистрации эмиссионных спектров является высокий вакуум не хуже 10^{-3} Па,

что достигается связкой из турбомолекулярного (NEXT-400, фирма Edwards) и магниторазрядного насоса (НОРД 250).

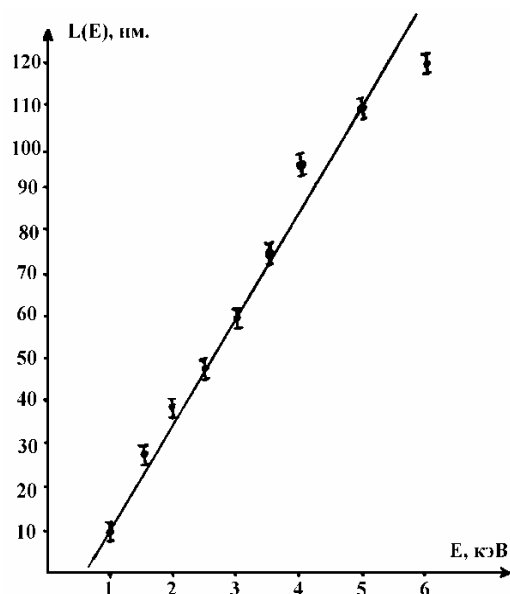


Рис. 23. Зависимость глубины анализируемого слоя при излучении характеристической $L_{2,3}$ -полосы Si.

Характеристическое излучение, возбуждаемое бомбардировкой анода быстрыми электронами, раскладывается в спектр с помощью дифракционной решетки, далее оно попадает на фотокатод (CsI). Для снятия зарядки на фотокатод подается отрицательный потенциал -400В. Вылетающие из фотокатода электроны попадают на вторичный электронный умножитель ВЭУ-6. Импульсы с ВЭУ по аналоговой цепи передаются на усилитель-дискриминатор, откуда они поступают на цифровой счетчик импульсов, который соединен с компьютером.

Так как изменение $h\nu$ осуществляется на спектрометре РСМ-500 изменением угла падения излучения на решетку φ , которое осуществляется с помощью прецизионного вала сканирования, то вращение этого вала с точностью до 0,01 оборота регистрировалось с помощью датчика (энкодера) и поступало на цифровое устройство и компьютер. Программное обеспечение при этом содержало градуировочную таблицу соответствия оборотов вала сканирования с шагом 0,01 оборота и энергии $h\nu$, которую получили

предварительно с помощью регистрации спектров хорошо известных эталонов. Это обеспечило точность определения энергии фотонов $\Delta h\nu \approx 0,1$ эВ.

При проведении настоящего исследования были получены именно спектры валентных электронов кремния в изучаемых образцах. При каждой загрузке образцов на анод устанавливается образец эталонного монокристаллического кремния. Он служит для настройки прибора на максимальную чувствительность в заданном диапазоне энергий и контроля смещения шкалы спектрометра относительно градуированного графика по положению главного максимума $L_{2,3}$ -полосы характеристического спектра кремния.

Как уже ранее говорилось, рентгеновские эмиссионные спектры очень чувствительны к локальному окружению атомов, длинам и углам химической связи. В дальнейшем для качественного и полуколичественного анализа изучаемых объектов нами использовались УМРЭС Si $L_{2,3}$ спектры ряда образцов, приведенные на Рис. 24. Эти спектры в дальнейшем называемые нами "эталонными" демонстрируют высокую чувствительность метода УМРЭС к специфике локального окружения атомов кремния.

Использовалась пластина монокристаллического кремния (КДБ-10), покрытая естественным оксидом (эталон c-Si), плёнка аморфного гидрогенизированного кремния толщиной ~ 1 мкм, также покрытая естественным оксидом (эталон a-Si:H) на подложке c-Si, пленки термического диоксида кремния (эталон SiO_2) на подложке c-Si. Дополнительно использовались УМРЭС Si $L_{2,3}$ спектры низкокоординированного кремния a-Si(lc) [123] и спектры для субоксидов кремния $\text{SiO}_{0,47}$, $\text{SiO}_{0,83}$, $\text{SiO}_{1,3}$ [111].

Главный максимум Si $L_{2,3}$ -спектра кристаллической фазы кремния соответствует энергии 92 эВ, и его появление мы связываем с той или иной степенью кристаллизации образца. Признаками окисления кремния и появления оксидных фаз в образце является не только проявление главного максимума спектра SiO_2 при 94,5 эВ, но и появление в спектре кремния исследуемого образца длинноволнового сателлита с максимумом около 77.0 эВ,

соответствующего энергетическому положению O 2s-орбитали кислорода, гибридной с Si 3s-орбиталью кремния [124].

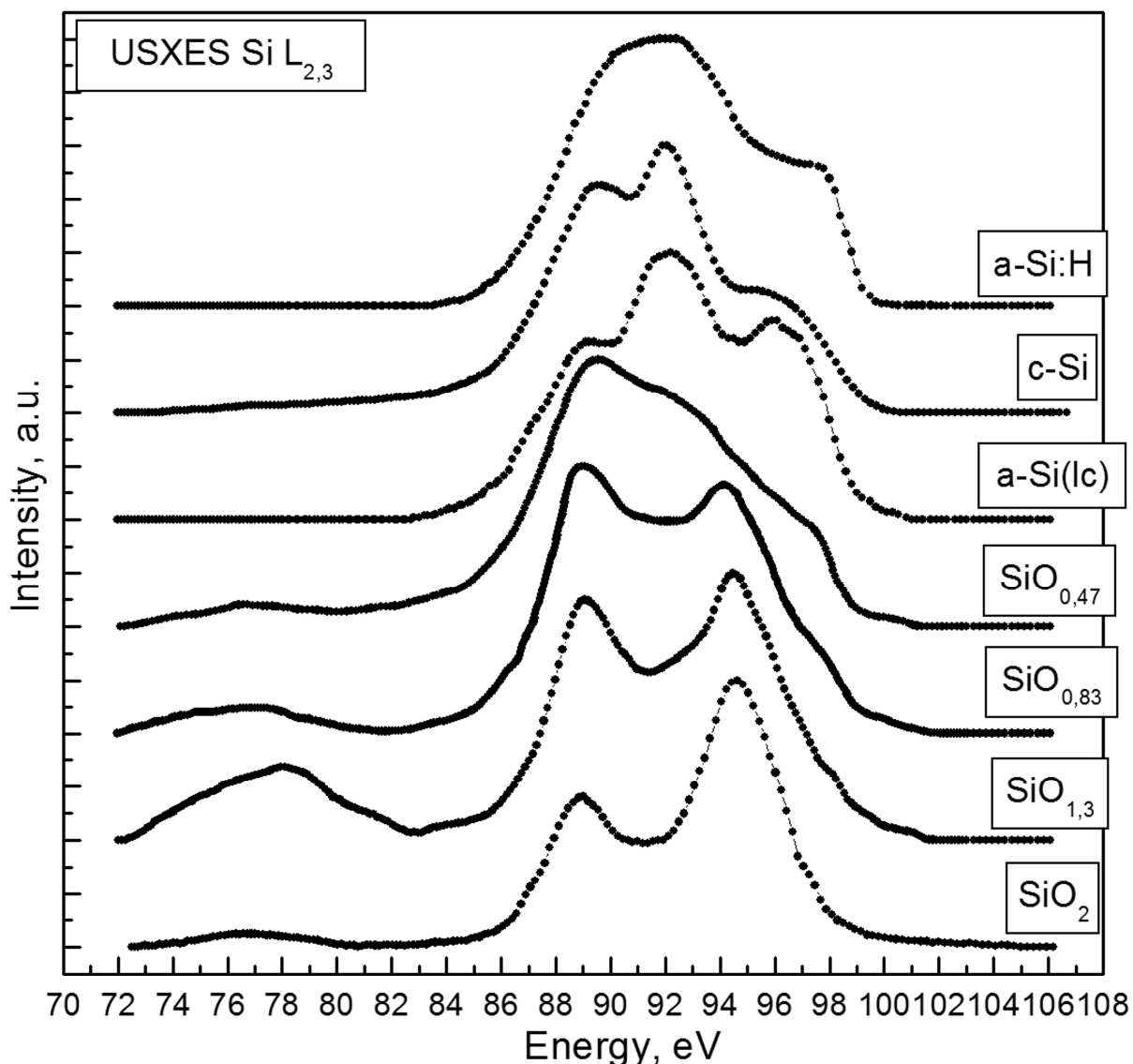


Рис. 24. Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ спектры эталонных структур: диоксида кремния SiO_2 ; нестехиометрических оксидов кремния $\text{SiO}_{1,3}$, $\text{SiO}_{0,83}$, $\text{SiO}_{0,47}$ [111], аморфного низкокоординированного кремния a-Si(lc), кристаллического кремния c-Si и аморфного гидрогенизированного кремния a-Si:H.

Неполная степень окисления кремния [111] в соединении оксида кремния сказывается на распределении интенсивностей главного и неосновного максимума на 94,5 и 89 эВ (Рис. 24). Максимум на 89 эВ соответствует 3s состояниям атомов элементарного кремния, а на 94,5 эВ - 3s состояниям кремния, гибридных с O 2p состояниями кислорода. В

нестехиометрическом оксиде кремния SiO_x (где $x < 2$) из-за уменьшения количества атомов O вокруг атомов Si уменьшается "оттягивание" электронов кремния на кислород, что проявляется в снижении интенсивности максимума при 94.5 эВ по сравнению с этим максимумом в Si $L_{2,3}$ спектре SiO_2 [111].

На примере аморфного гидрогенизированного кремния (Рис. 24) можно наблюдать, каким образом беспорядок в длинах и углах связи при сохранении координационного числа сказывается на размытии плотности состояний в валентной зоне и сглаживании всех особенностей на Si $L_{2,3}$ спектре по сравнению со спектром кристаллического кремния [123, 125]. Существенно отличное от кристаллического или аморфного кремния распределение особенностей тонкой структуры Si $L_{2,3}$ эмиссионных спектров наблюдалось для фазы низкокоординированного кремния, обнаруженной авторами [123] в пленках аморфного кремния. Этой фазе свойственно координационное число 2,5 - 3 и уменьшенная длина межатомного расстояния [123], что сказывается на характере гибридизации от sp^3 до sp^2 и sp .

Таким образом, высокая чувствительность метода УМРЭС к сорту окружающих атомов, а также к беспорядку в расположении атомов является очень важным инструментом для анализа наших систем.

Для качественного и количественного анализа фазового состава образцов по полученным рентгеновским эмиссионным спектрам ранее была разработана специальная методика анализа сложной рентгеновской полосы образца с помощью рентгеновских эмиссионных спектров эталонных образцов и компьютерного моделирования [119]. Для анализа полученного экспериментального Si $L_{2,3}$ – спектра нам необходимо рассмотреть его характерные особенности, а также определить их энергетическое положение и сравнить их с соответствующими особенностями рентгеновских спектров эталонных соединений. Мы учитываем, что если данная фаза присутствует в незначительном количестве, то вклад в суммарную интенсивность данного эталонного спектра будет незначительным. Исходя из формы спектра конкретного образца, мы выбираем эталоны для анализа. С помощью

специальной программы происходит математическое моделирование экспериментальных ультрамягких рентгеновских эмиссионных Si $L_{2,3}$ – спектров с помощью эталонных, путем их сложения в различных весовых соотношениях и сопоставление модельных спектров с экспериментальными до получения минимального расхождения. Однако необходимо подчеркнуть, что для выяснения и ускорения анализа фазового состава исследуемых образцов мы выбираем спектры тех эталонных фаз, наличие которых мы можем ожидать в исследуемых слоях экспериментальных образцов.

Набор спектров эталонных образцов накапливался в многочисленных экспериментах авторами программы моделирования, а в дальнейшем регулярно обновлялся и дополнялся в соответствии с выполняемыми научными исследованиями. В результате многочисленных дополнений и обновлений создался довольно массивный набор спектральных данных самых разнообразных систем на основе кремния.

Нами была проделана работа по упорядочению и систематизации Si $L_{2,3}$ спектров эталонных образцов, многие из которых были получены сотрудниками кафедры ФТТиНС при регистрации спектров с первоначальной системой «метка-энергия». Эта работа была необходима для нормализации всех данных, которые нужны для проведения анализа с помощью программы разложения.

Проведённая работа включала в себя следующие процедуры.

1. Процедура вычитания метки состояла в том, что, используя таблицу перевода градуировочных меток в эВ, а также поправку, полученную по измерению реперной линии, мы вычитали или прибавляли метки, тем самым добиваясь правильного (скорректированного) положения спектра по шкале энергий.

2. Приведение спектра к единой относительной интенсивности осуществлялось с помощью нормировки по максимуму, который обладает наибольшей интенсивностью, вычитая из всех значений минимальное. Далее производилось деление на максимальное значение. Таким образом, диапазон относительных интенсивностей обрабатываемого спектра располагался от 0 до 1.

3. Присвоение корректных названий и описаний эталонным спектрам проводилось в соответствии с информацией, имеющейся о конкретном эталонном образце, его свойствах и характеристиках, с учетом всех доступных опубликованных работ.

Для обработки были выбраны спектры следующих нескольких эталонных материалов, часть из которых использовалась в качестве основных при работе с изучаемыми образцами и описана выше (Рис. 24): аморфного гидrogenизированного кремния a-Si:H, монокристаллического кремния c-Si типа КДБ-10, низкокоординированного кремния (low coordinated silicon) a-Si (lc) [123], промежуточного оксида кремния $\text{SiO}_{1,3}$ [111], диоксида кремния (термического) SiO_2 и других. Эталоны были систематизированы, приведены к единому энергетическому диапазону и единой относительной интенсивности УМРЭС спектра. Это обеспечивает более корректную работу используемого программного обеспечения при проведении фазового анализа.

После регистрации спектров были проведены следующие процедуры по их обработке: вычитание фона, сглаживание и нормировка по максимуму, обладающему наибольшей интенсивностью. Все подготовленные эталонные спектры образцов, а также программа моделирования и разложения фазового состава были апробированы на ряде объектов, которые также представляли интерес в исследовании электронного строения и фазового состава.

2.3. Метод спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения. Получение Si $L_{2,3}$ спектров квантового выхода

Регистрация спектров квантового выхода (КВ, рентгеновского поглощения, XANES) возможна с использованием лабораторного оборудования [126-130, 112, 107], но чтобы получить достаточную интенсивность (хорошую статистику сигнала) при регистрации спектра рентгеновского поглощения (или квантового выхода), совместно с хорошим разрешением, позволяющим регистрировать тонкую структуру (до сотых долей эВ в ультрамягкой области рентгеновского излучения), необходимо большее количество фотонов, что

может быть обеспечено лишь использованием синхротронных источников излучения [126-137, 113]. Таким образом, использование синхротронного излучения (СИ) связано с необходимостью получить высокую интенсивность рентгеновского пучка и соответственно возможностью повышения разрешения с одновременным уменьшением вклада шумов [126-131, 113].

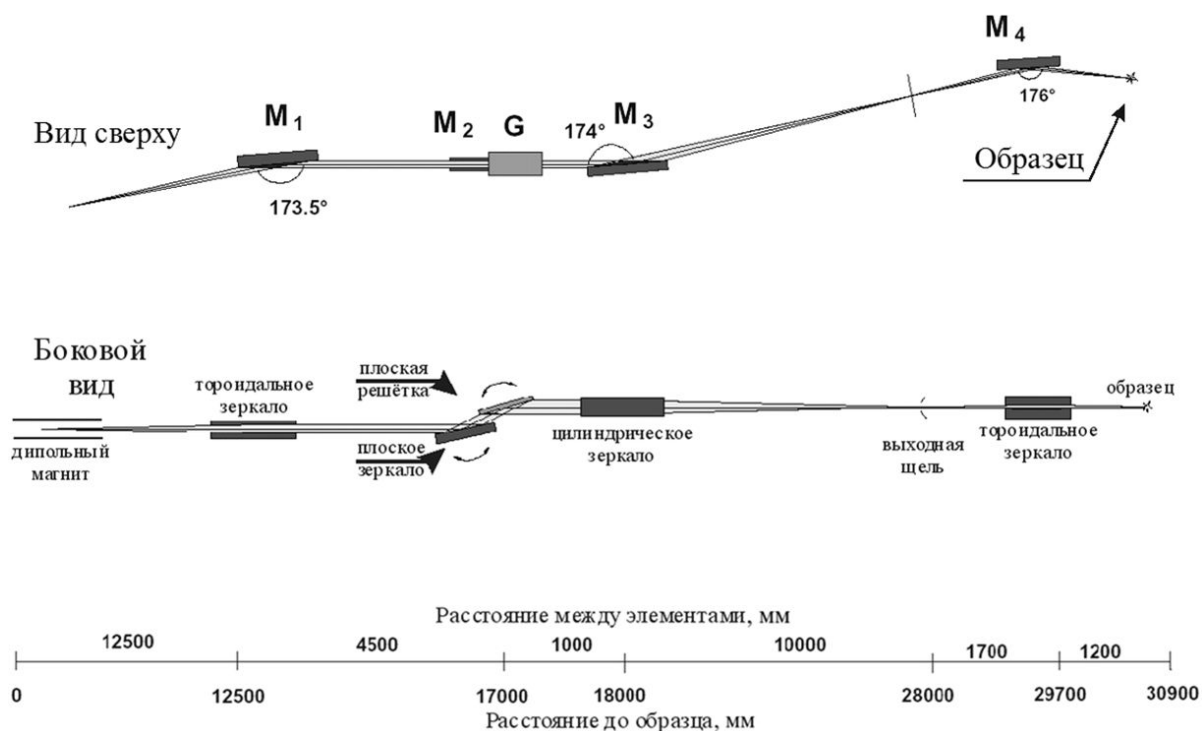


Рис. 25. Оптическая схема Российско-Германского канала синхротрона BESSY II [138].

Рассмотрим некоторые аспекты регистрации спектров КВ с использованием источников синхротронного излучения. В нашей работы спектры КВ изученных образцов были получены на накопительном кольце третьего поколения BESSY II (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung) Гельмгольц Центра Берлин, (Берлин, Германия) [128, 129, 134, 135]. Также для получения спектров эталонных образцов было использовано накопительное кольцо SRC (Synchrotron Radiation Center, Университет Висконсин-Мэдисон, Стоутон, США) [128, 129, 134, 136]. На источнике третьего поколения BESSY II использовался Российско-Германский канал [135] вывода синхротронного излучения Российско-Германской лаборатории [137]. На данном канале были проведены исследования ближней тонкой структуры $L_{2,3}$ краев поглощения кремния.

Рассмотрим основные элементы и оптическую схему Российско-Германского канала синхротрона BESSY II (Рис. 25) [135, 137].

Элементы канала (Рис. 25) совместно с некоторыми их характеристиками представляют собой следующее (при следовании элементов от дипольного магнита к образцу) [135, 137, 138]:

M1 - тороидальное зеркало с платиновым покрытием и водяным охлаждением (осуществляет горизонтальную фокусировку источника на выходную щель и вертикальное коллимирование пучка).

M2 - плоское зеркало с вертикальным отклонением $2\Theta=167 \div 177^\circ$ и платиновым покрытием.

G - плоская решётка с вертикальным отклонением $2\Theta=167 \div 177^\circ$ и золотым покрытием. Предусмотрено использование двух типов решётки с 400 и 1200 штрихов/мм. В нашем эксперименте использовалась решётка с 1200 штрихов/мм, работающая в области энергий 70 – 1500 эВ.

Совместно M2 и G составляют монохроматор коллимированного света с плоской решёткой с варьированием отклоняющего угла.

M3 - цилиндрическое зеркало с платиновым покрытием, осуществляет вертикальную фокусировку на выходную щель.

Ширина выходной щели регулируется в пределах $0 \div 2000$ мкм.

M4 - тороидальное зеркало с платиновым покрытием, фокусирует изображение выходной щели на образец.

Для Российско-Германского канала синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин интенсивность излучения составляла $2.5 \cdot 10^{11}$ фотон/сек (Рис. 26) при токе 100 мА, решётке монохроматора на 1200 штрихов/мм и ширине выходной щели в 200 мкм (что соответствует аппаратурному уширению 0.02эВ) [137].

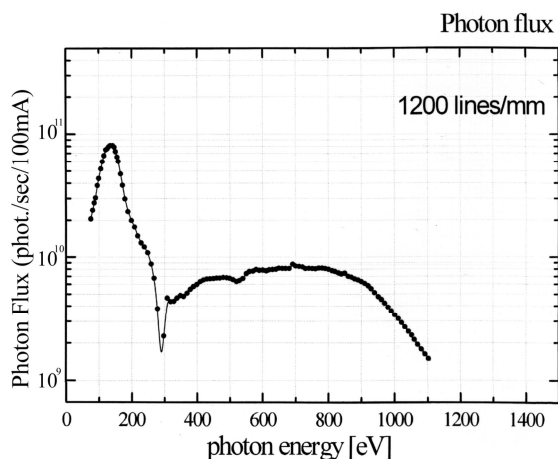


Рис. 26. Экспериментальные значения фотонного потока при решётке в 1200 штрихов/мм и ширине выходной щели 200 мкм для Российско-Германского канала синхротрона BESSY II. [137].

В случае Российско-Германского канала синхротрона BESSY II использовалась измерительная заказная станция, либо станция MUSTANG. В случае регистрации ближней тонкой структуры $L_{2,3}$ краев поглощения кремния ширина щели каналов СИ выставлялась таким образом, что статистика регистрируемых спектров была достаточно высокой, так что относительная погрешность в определении интенсивности составляла менее 1%, а энергетическое разрешение составляло $\sim 0,05$ эВ.

Так как информацию о структуре спектров рентгеновского поглощения можно получить по измерениям квантового выхода электронов, то измерения этого выхода можно провести двумя способами, представленными схематически на Рис. 27. Регистрация выхода части электронов возможна при помощи детектора (на основе канального умножителя), который располагается вблизи образца. Помимо этого возможно измерение тока, компенсирующего полный выход электронов (тока с образца), при помощи подключения чувствительного пикоамперметра к манипулятору с держателем и образцом.

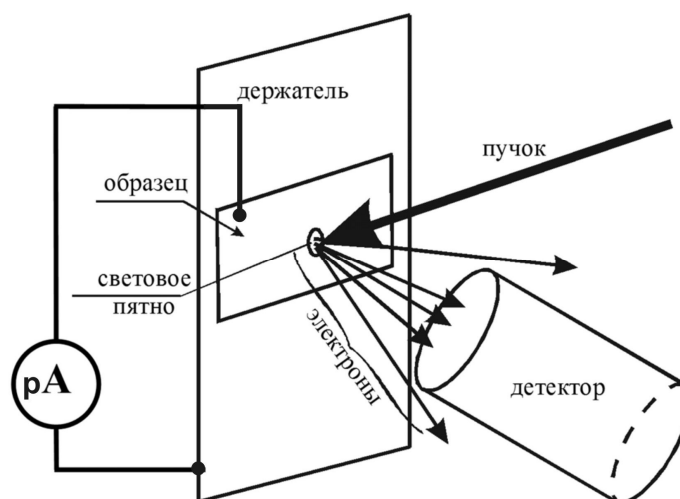


Рис. 27. Схематическое изображение держателя с исследуемым образцом по отношению к падающему потоку квантов рентгеновского (синхротронного) излучения и способов измерения спектров КВ.

На Рис. 28 приведены Si $L_{2,3}$ спектры КВ монокристаллического кремния (с-Si), аморфного кремния (а-Si:H) и термического оксида кремния (SiO_2). Положение основных спектральных особенностей совместно с положением E_c приведены в Табл. 3. Проанализируем положение и структуру краёв спектров КВ на Рис. 28. Для с-Si (Рис. 28) наблюдается достаточно резкий край при $h\nu \sim 100$ эВ с характерной «ступенью». Вместе с этим в областях 101.2 – 101.7 эВ и 102.2 – 102.7 эВ можно четко различить два двойных максимума, расстояние между которыми примерно соответствует расщеплению основного Si $L_{2,3}$ уровня в 0.6 эВ [113]. Если рассматривать спектральные особенности для Si $L_{2,3}$ края аморфного кремния (в диапазоне энергий 100 - 104 эВ), то можно заметить более простую структуру со «ступенькой» и одиночным максимумом (в сравнение со спектром для с-Si в этой же энергетической области). Подобная «простота структуры» может быть обусловлена размытием плотности состояний в результате беспорядка [139]. Далее в структуре Si $L_{2,3}$ края аморфного кремния, как и в случае монокристаллического, наблюдаются максимумы характерные для SiO_2 и обусловлены наличием естественного оксида на их поверхности.

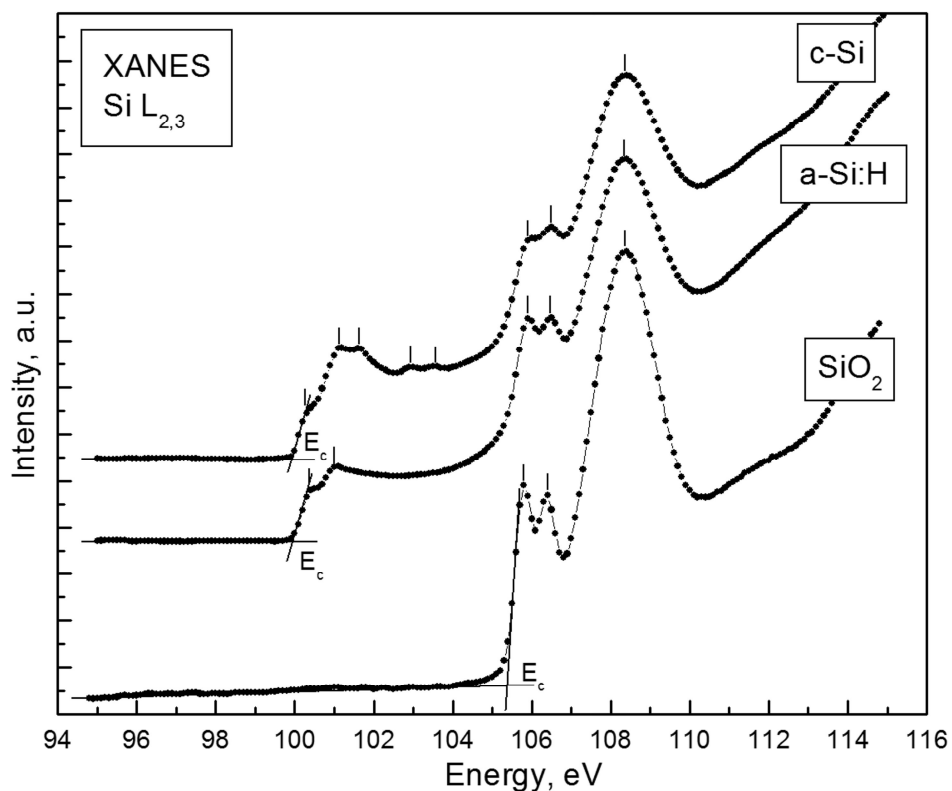


Рис. 28. Si L_{2,3} спектры КВ эталонных образцов монокристаллического кремния c-Si, аморфного кремния a-Si и 10 нм пленки термического SiO₂ на подложке c-Si.

Табл. 3. Основные спектральные особенности Si L_{2,3} спектров эталонных объектов.

Эталон	Дно зоны проводимости (относительно Si 2p), эВ	Положения особенностей тонкой структуры спектров КВ, эВ			
		101.2	103.0	106.0	108.5
Монокристаллический кремний c-Si	100.0	101.2	103.0	106.0	108.5
		101.7	103.6	106.5	
Аморфный кремний a-Si:H	100.0	101.2	-	105.9	108.4
		-	-	106.5	
Диоксид кремния SiO ₂	105.40	-	-	105.9	108.4
		-	-	106.5	

Отметим, что спектр КВ с-Si (Рис. 28) состоит из двух главных краев поглощения: Si L_{2,3} – края элементарного с-Si (100 эВ) и Si L_{2,3} – края естественного окисла (105.4 эВ). Тонкая дублетная структура главных краев обусловлена спин-орбитальным расщеплением основного Si 2p_{1/2,3/2} уровня (0.6 эВ), с которого электроны переходят в зону проводимости с-Si и SiO₂ при возбуждении синхротронным излучением.

Слой естественного окисла на с-Si и на а-Si:H, как и термический диоксид, сохраняет структуру ближнего порядка кремний-кислородного тетраэдра Td, которая отражается в переходах с 2p_{1/2,3/2} уровня на молекулярные орбитали σ*a₁ (Si 3s) и σ*t₂ (Si 3p). Сопоставляемые интенсивности обоих переходов 2p_{1/2,3/2} → a₁ (Si 3s) и 2p_{1/2,3/2} → t₂ (Si 3p) объясняются sp³ гибридизацией связей Si-O в тетраэдре.

Известно, что основной структурной единицей термически выращенной двуокиси кремния является тетраэдр SiO₄ [140]. Эти тетраэдры соединены вершинами с помощью связи Si-O-Si и образуют неупорядоченную сетку. Основной слой высококачественных термических окислов, выращенных в сухом кислороде, содержит, в основном, тетраэдры, соединенные в шестизвенные кольца, т.е. угол связи Si-O-Si составляет 144°, как и у кварца. Между слоем термически выращенного на кремнии SiO₂ и кремниевой подложкой существует переходной слой диэлектрика с особыми структурными свойствами, для которого характерно наличие напряженных связей Si-O. Этот слой состоит из двух областей: напряженные области толщиной от 3 до 10 нм, в которых кольца аморфной сетки состоят из трех – четырех звеньев с углами связи Si-O-Si, меньшими 144°, и области толщиной порядка монослоя с переменным химическим составом SiO_x [141]. Однако, при толщинах термических окислов SiO₂ > 10 нм состав переходных слоев SiO₂/с-Si не должны оказывать влияния на тонкую структуру спектров КВ оксида.

Исследования КВ спектров эталонных образцов под разными углами скольжения θ = 90°, 60°, 30° и 10° показали отсутствие заметных изменений в угловой зависимости основных параметров L_{2,3}-краев поглощения

элементарного кремния и SiO_2 при больших углах скольжения. При малом угле ($\theta = 10^\circ$) наблюдаются некоторые изменения в форме края поглощения элементарного кремния и в ходе фона перед краем поглощения для аморфного кремния и диоксида кремния, которые обусловлены присутствием заметного вклада отражения при малом угле скольжения.

Скажем несколько слов о глубине информативного слоя - глубине анализа для зарегистрированных $\text{Si } L_{2,3}$ спектров КВ. Авторы [142] проводили исследования выращенных in-situ пленок диоксида кремния, толщина которых контролировалась независимо методами XPS и эллипсометрии.

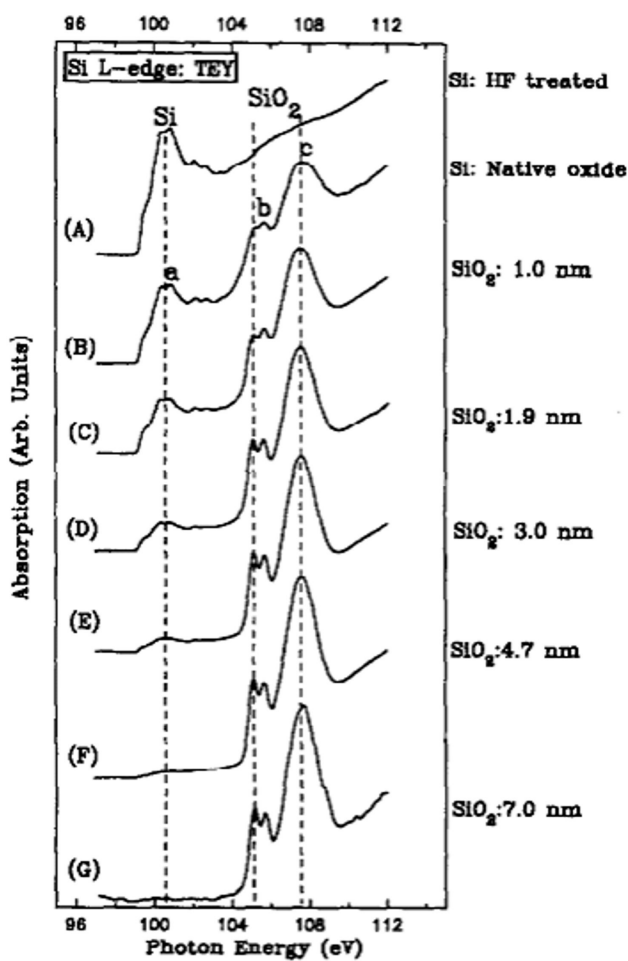


Рис. 29. КВ $\text{Si } L_{2,3}$ спектры для пленок SiO_2 на кремнии различной толщины, совместно со спектрами кристаллического кремния, покрытого естественным оксидом и без такового (две верхних спектра) [142].

Для полученных пленок регистрировались спектры КВ на синхротроне SRC Университета Висконсин-Мэдисон, Стоутон, США. Согласно Рис. 29,

нетрудно заметить, что край поглощения кремния в диапазоне энергий фотонов до 105 эВ, становится заметен при толщинах пленки в 4.7 нм и менее [142]. Для пленок большей толщины авторы [142] регистрировали лишь спектр поглощения, идентичный SiO₂.

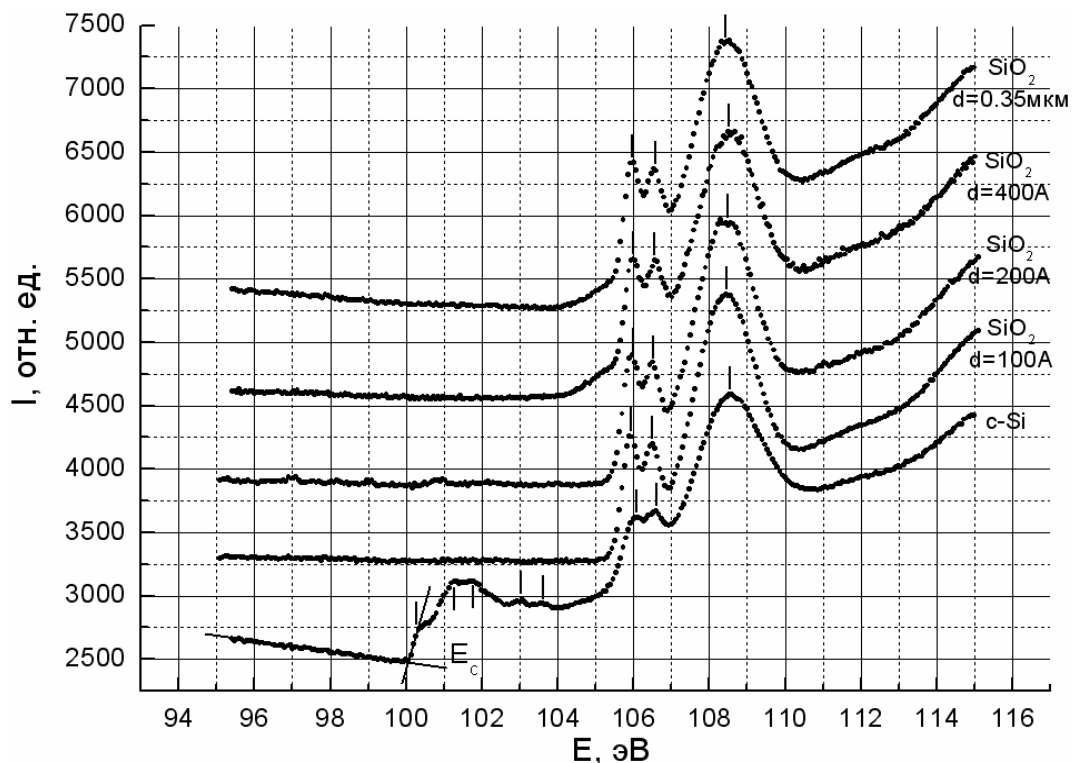


Рис. 30. КВ Si L_{2,3} спектры плёнок SiO₂ различной толщины и монокристаллического кремния (c-Si) с естественным оксидом [143].

Для пленок толщиной ≥ 10 нм были проведены исследования на синхротронном источнике BESSY II [143]. Показано, что при регистрации Si L_{2,3} спектров КВ термических пленок диоксида кремния с толщинами от 10 нм, находившихся перед съемкой долгое время в атмосфере (в лабораторных условиях), нет никаких признаков края поглощения элементарного кремния (Рис. 30).

Сопоставляя приведенные выше данные, можно сделать вывод о том, что глубина анализируемого слоя в случае L_{2,3} спектров КВ кремния составляет не более 5 нм.

2.4. Исследования оптических свойств аморфных нанокompозитных пленок $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$

Люминесцентные свойства аморфных пленок композитов $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ исследовались на экспериментальной установке с использованием оптоволоконного спектрометра USB4000-VIS-NIR фирмы Ocean Optics. С помощью этой модели прибора можно существенно снизить потери при прохождении пучка фотонов от источника люминесценции до спектрометра [144]. Возбуждение люминесценции проводилось лазерными диодами на длинах волн 365 и 405 нм. Мощность возбуждающего излучения не превышала 20 мВт/см^2 . Излучение от лазера, а также сигнал с образца проходил по оптоволокну диаметром 600 мкм (QP600, Ocean Optics). Поскольку наряду с люминесцентным излучением по волноводу может возвращаться часть стимулирующего излучения, в оптической схеме были использованы поглощающие фильтры Longpass. Данные фильтры пропускают исключительно люминесценцию с образцов. Область работы прибора 350-1050 нм.

Оптические свойства образцов изучались в диапазоне 6,5-1,4 эВ с помощью прибора LAMBDA 650 фирмы Perkin Elmer, оснащенного универсальной приставкой URA, позволяющей получать спектры отражения в интервале углов падения от 8° до 80° . Рабочая схема приставки позволяет получать абсолютное отражение. Спектры отражения нами были получены при различных углах падения в диапазоне $8^\circ - 67^\circ$. Поскольку при съемке электромагнитное излучение проникает через тонкую пленку и, отражаясь от подложки, снова проходит через пленку, то мы получаем так называемые спектры отражения-пропускания. Для расчета коэффициента поглощения мы использовали спектры пропускания-отражения при угле падения излучения на структуру 67° . Далее спектр пропускания-отражения был перестроен в спектр поглощения с учетом формулы Ламберта-Бугера: $T = \exp[-D]$, где T - пропускание, D - оптическая плотность. Затем проводился графический анализ спектров, что позволило выявить довольно большой участок с линейной зависимостью квадрата оптической плотности от энергии квантов, что может

указывать на наличие в этой спектральной области прямых разрешенных переходов. Линейная экстраполяция данных участков к нулевому значению позволила определить энергию прямых переходов.

2.5. Рентгенодифракционные исследования композитных слоев

Для исследования некоторых образцов методом рентгеновской дифракции использовался дифрактометр кафедры физики твердого тела и наноструктур ДРОН 4-07. В приборе используется фокусировка с плоским образцом по Брэггу - Brentano, допускающая вращение образца в собственной плоскости. Фокус рентгеновской трубки и приёмная щель детектора расположены на окружности, в центре которой расположен плоский образец. Регистрация данных осуществляется при синхронном вращении детектора и образца вокруг оси гониометра, проходящей через центр окружности. Угловая скорость вращения детектора вдвое больше угловой скорости вращения образца. Допустимое отклонение блока детектирования и образца от заданного угла поворота для ДРОН 4 – 07: $\pm 0,005^\circ$. Точность отсчета синхронного вращения детектора и образца, измеренного по шкале детектора: $\pm 0,03^\circ$.

В дифрактометре ДРОН 4-07 используется характеристическое излучение $\text{Co K}\alpha$, источником которого является рентгеновская трубка, рассчитанная на напряжение до 60 кВ и дающая стабильность излучения 0,03% - 0,1%.

Глава 3. Формирование пленок композитов $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ с различным содержанием кластеров кремния и оксидов кремния: электронное строение и оптические свойства

В данной главе приведём результаты экспериментальных исследований плёночных композитных структур $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$, сформированных с использованием плазмы на постоянном токе при вариации длительности включения и выключения разряда. Детально информация о получении структур приведена в Главе 2. Изменения физико-химического состояния, например, состава, при отработке технологических решений применения плёночных композитных структур $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ могут позволить в широком диапазоне варьировать оптические и электрические свойства, что, безусловно, актуально. Более того, вклад элементарного кремния при его избытке ($x < 2$) делает возможным обнаружение и кластеров Si, что может привести к проявлению фотолюминесценции, не свойственной пленкам $a\text{-SiO}_2$.

3.1. Электронно-энергетический спектр валентной зоны аморфных пленок композитов $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ и их фазовый состав

Исследования Si $L_{2,3}$ – спектров пленок ($a\text{-SiO}_x\text{:H} + ncl\text{-Si}$) и сопоставление этих спектров (Рис. 31-35) со спектрами эталонных структур ($a\text{-Si:H}$, $\text{SiO}_{0,47}$ [111], $\text{SiO}_{1,3}$ [111] и SiO_2), показали, что в зависимости от условия получения, то есть времен включения и выключения магнитного поля (Табл. 1), при одном и том же составе газовой смеси в разрядной камере, форма этих спектров а, следовательно, и состав меняются в широких пределах от спектра близкого к SiO_2 до спектра, близкого к спектру $a\text{-Si:H}$.

Рассмотрим эмиссионные Si $L_{2,3}$ спектры всех образцов, которые были получены в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе. Представленные подборки спектров (Рис. 31-35) были сформированы, исходя из закономерностей изменения формы спектра, то есть перестройки плотности валентных состояний, изменения состава и структуры изученных плёнок. В

Табл. 4 приведём и все сводные данные по результатам качественной оценки фазового состава сделанные нами по методике, представленной в разделе 2.3. Наконец отметим, что для данных по изучению электронно-энергетического спектра валентной зоны аморфных плёнок композитов $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ в этом разделе и анализу их фазового состава глубина информативного слоя составила 60 нм (ускоряющее напряжение на рентгеновской трубке спектрометра 3 кВ).

Как видно из Рис. 31, в пленке, полученной распылением кремния в среде $\text{Ar}+\text{O}_2$ (образец 1051, $t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=15\text{c}/10\text{c}$), характер распределения валентных состояний примерно такой же, как в эталонном термическом SiO_2 (Рис. 24), то есть наблюдаются два максимума плотности состояний: максимум А при $E=94,5$ эВ и С при $E=89$ эВ, главный из которых А обусловлен гибридизацией $\text{Si } 3s\text{-}$ и $\text{O } 2p\text{-}$ состояний в кремний-кислородном тетраэдре [124]. В образце № 1111 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=1\text{c}/5\text{c}$) характер распределения валентных состояний примерно такой же, как в образце № 1051, что говорит о близости их составов, а вот в пленке № 1007 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=10\text{c}/5\text{c}$) левый максимум В относительно возрастает, что говорит об уменьшении степени окисления кремния в этой пленке (сравнивая $\text{Si } L_{2,3}\text{-}$ спектры SiO_2 и $\text{SiO}_{1,3}$ на Рис. 24). Чуть более заметные отличия наблюдаются в образце № 1093, которому соответствует $t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=15\text{c}/1\text{c}$. При таком же соотношении максимумов А и С $\text{Si } L_{2,3}\text{-}$ спектра как и в образце № 1007, в спектре образца № 1093 отмечается рост интенсивности в области 91-93 эВ, так что провал между максимумами А и С почти исчезает. Кроме того, в $\text{Si } L_{2,3}\text{-}$ спектрах этих образцов заметно проявляется плечо при $h\nu \approx 98$ эВ. Рост интенсивности спектра в этой области 90-93 эВ и появление плеча может быть обусловлено только вкладом $\text{Si } L_{2,3}\text{-}$ спектра от аморфного кремния $a\text{-Si:H}$ (Рис. 24). Отметим наконец, что представленный анализ распределения тонкой структуры указанных спектральных линий коррелирует с данными сводной Табл. 4 по результатам полуколичественного моделирования фазового состава.

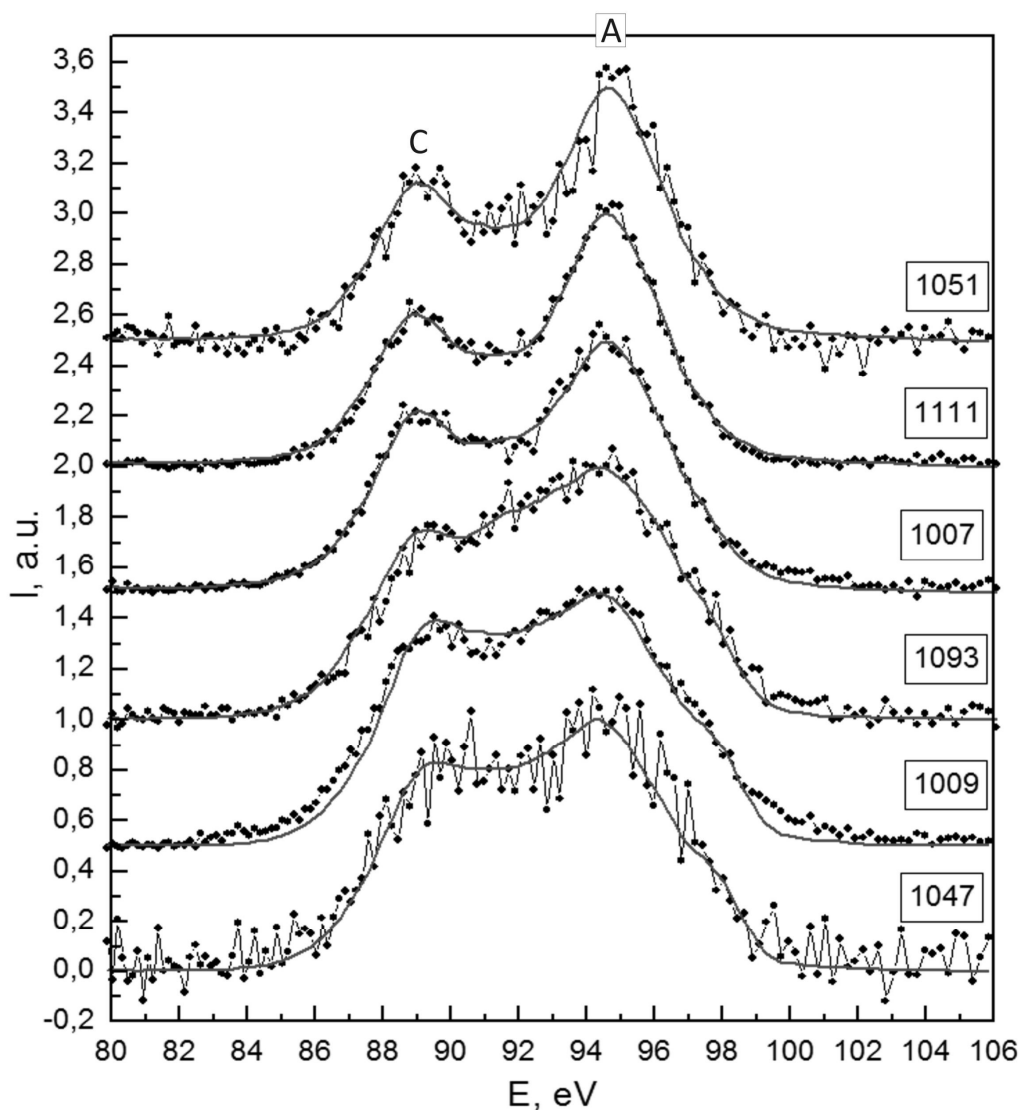


Рис. 31. Рентгеновские эмиссионные Si L_{2,3} спектры образцов аморфных плёнок композитов a-SiO_x-a-Si:H сформированных при разных технологических условиях, глубина анализа 60 нм (точки - экспериментальный спектр, сплошная линия - модельный спектр).

Отметив рост плотности состояний в области 91–93 эВ, исчезновение провала между особенностями А и С для образцов № 1007 и 1093, то есть с $t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=10\text{с}/5\text{с}$ и $t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=15\text{с}/1\text{с}$ (Рис. 31), а также изменение соотношения максимумов в спектрах этих образцов, проведём на качественном уровне моделирование Si L_{2,3} спектра схожей формы, результаты которого представим далее на Рис. 32.

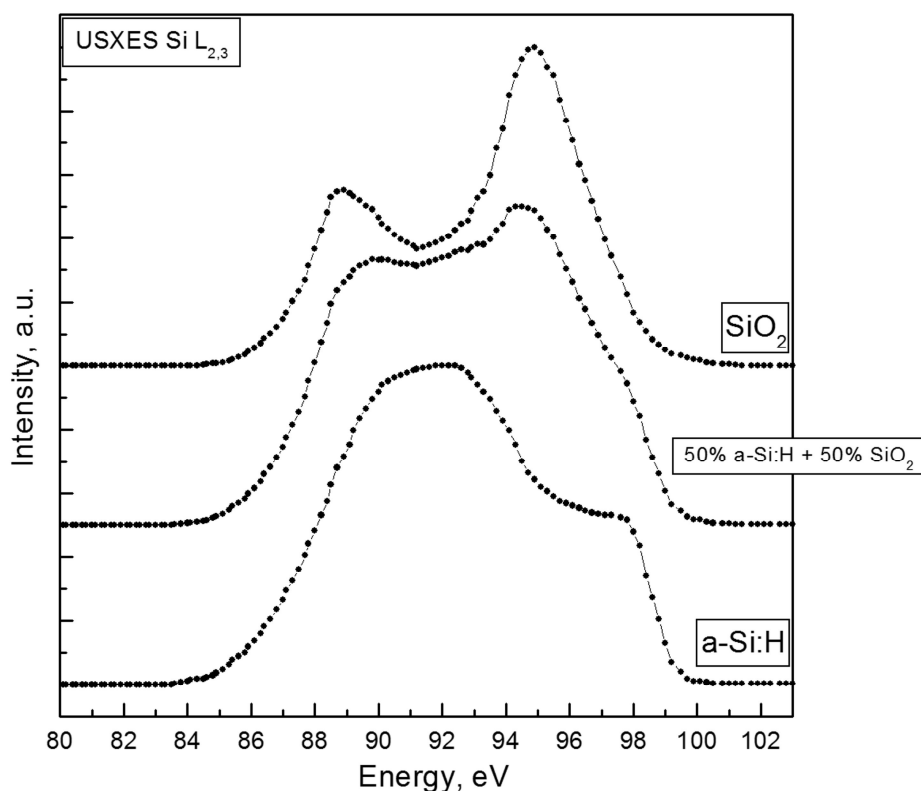


Рис. 32. УМРЭС Si $L_{2,3}$ спектры эталонных образцов диоксида кремния SiO_2 , аморфного гидрогенизированного кремния a-Si:H и их сумма в соотношении 1:1.

Сразу отметим, что появление высокоэнергетического плеча при 98 эВ может быть вызвано проявлением фазы аморфного кремния в составе анализируемого слоя образца, как это видно из формы смоделированного искусственным образом спектра. Из Рис. 32, сложение Si $L_{2,3}$ -спектров SiO_2 и a-Si:H в весовом соотношении 1:1 дает суммарный спектр очень близкий к спектру образца №1093.

В образцах № 1009 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=5\text{c}/10\text{c}$), 1047 ($t_{\text{off}}=2700\text{c}$) (Рис. 31) и 1091 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=15\text{c}/2\text{c}$) (представлен на Рис. 33) Si $L_{2,3}$ -спектры слабо отличаются от данных образца № 1093 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=15\text{c}/1\text{c}$), что говорит о близости их составов.

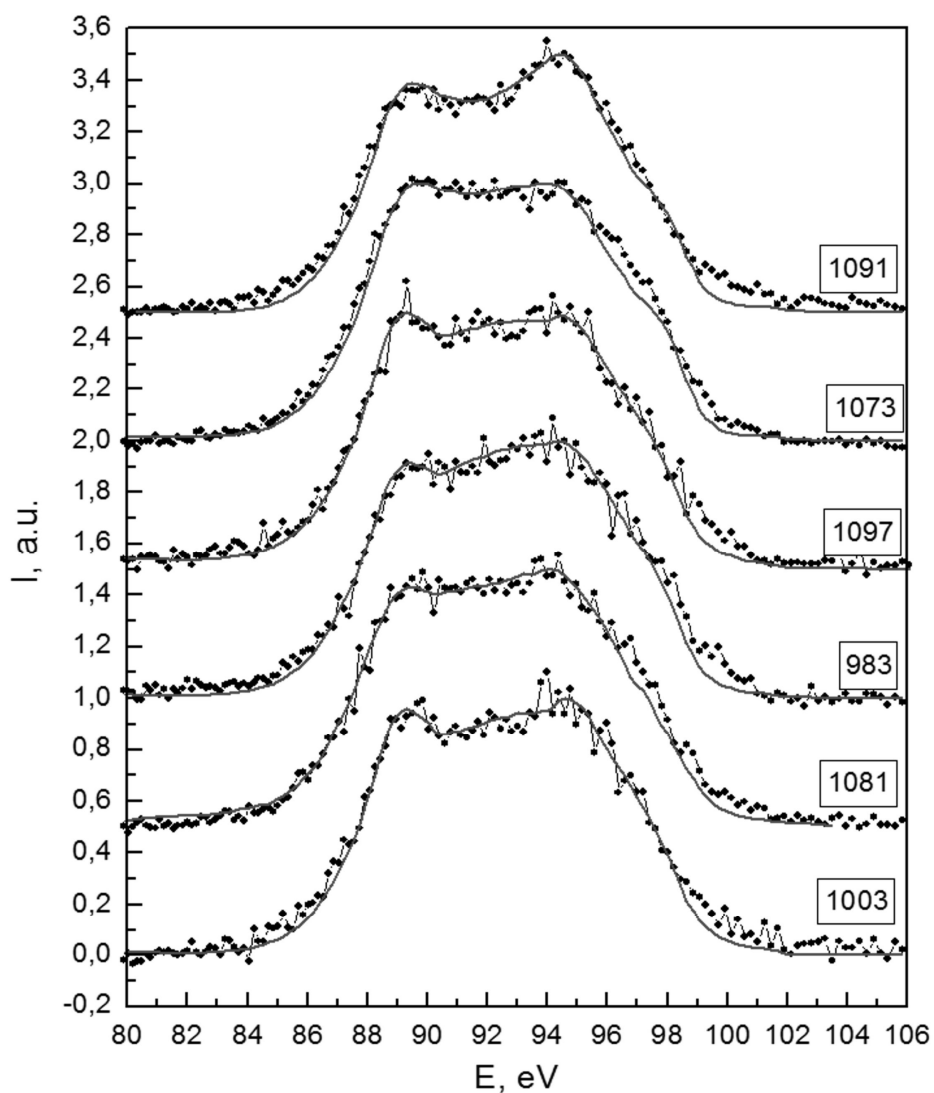


Рис. 33. Рентгеновские эмиссионные Si L_{2,3} спектры образцов аморфных плёнок композитов a-SiO_x-a-Si:H сформированных при разных технологических условиях, глубина анализа 60 нм (точки - экспериментальный спектр, сплошная линия - модельный спектр).

Однако в отличие от образца 1091 характер распределения плотностей состояний для остальных образцов, представленных на Рис. 33 меняется. Для структур № 1073 ($t_{\text{off}}=2700\text{c}$), 1097 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=5\text{c}/2\text{c}$), 983 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=10\text{c}/10\text{c}$), 1081 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=15\text{c}/10\text{c}$), 1003 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=10\text{c}/15\text{c}$), характерно то, что интенсивность Si L_{2,3}-спектра в области 90-93 эВ приближается к интенсивности максимумов при $h\nu = 94,5$ эВ и 89 эВ, что говорит о росте в них содержания a-Si:H. Сводные данные полуколичественного моделирования фазового состава представлены в Табл. 4 и

как и ранее находятся в согласии с оценкой тонкой структуры для подборки спектральных кривых Рис. 33.

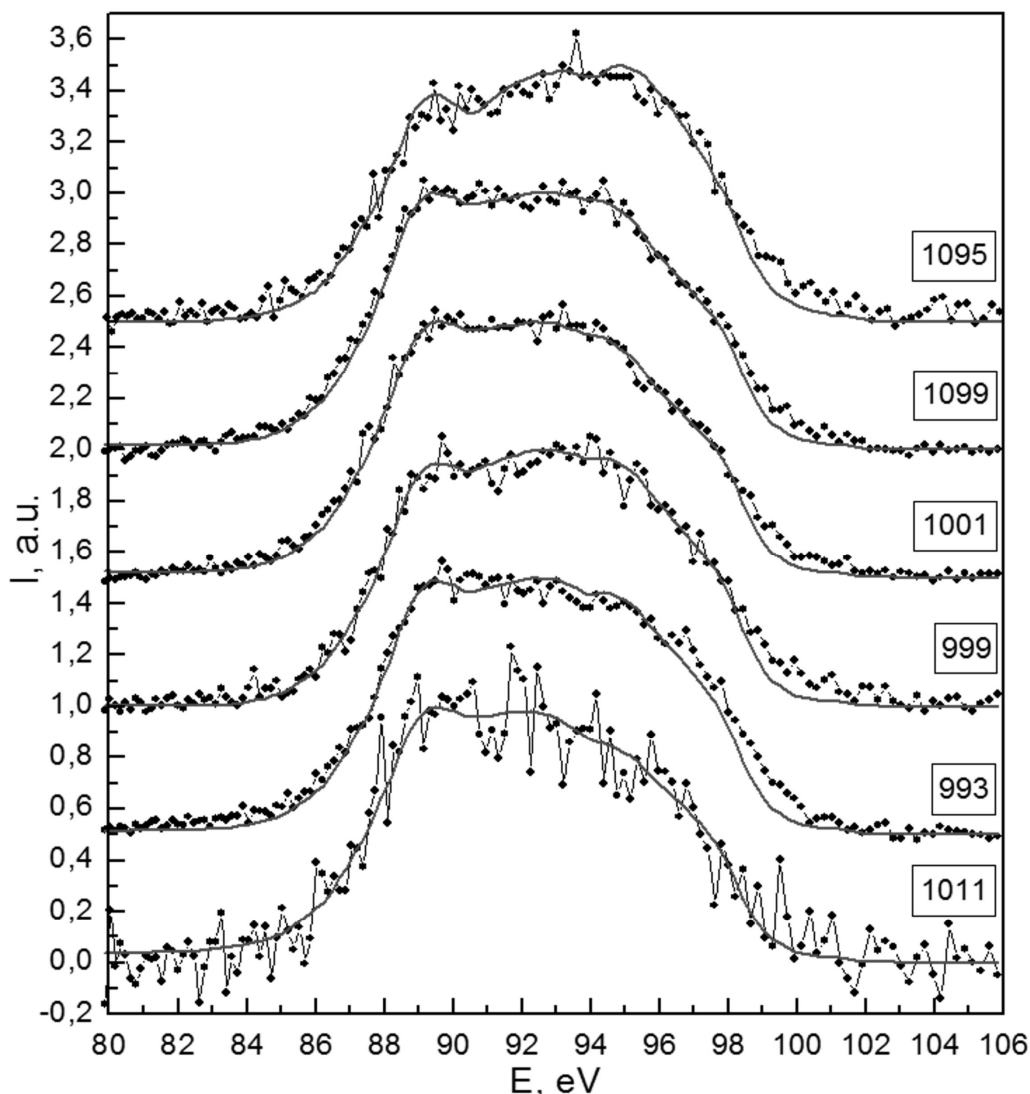


Рис. 34. Рентгеновские эмиссионные Si L_{2,3} спектры образцов аморфных плёнок композитов a-SiO_x-a-Si:H сформированных при разных технологических условиях, глубина анализа 60 нм (точки - экспериментальный спектр, сплошная линия - модельный спектр).

Дальнейшая перестройка плотности валентных состояний изученных плёнок представлена на Рис. 34. Так, в спектрах образцов 1095 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=10\text{c}/2\text{c}$), 1099 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=10\text{c}/1\text{c}$), 1001 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=5\text{c}/1\text{c}$), 999 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=5\text{c}/15\text{c}$), 993 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=15\text{c}/15\text{c}$), 1011 ($t_{\text{off}}=2700\text{c}$) левый максимум на ~ 89 эВ становится выше, что говорит о возможном преобладании фазы субоксида кремния. В области энергий 91-93 эВ проявляется особенность, которая по своей интенсивности приближается к максимуму на ~ 89

эВ. Более того, в спектрах образцов 993, 1011 левый максимум на ~ 89 эВ выше правого (94.5 эВ). Такое увеличение интенсивности, а, следовательно, и плотности состояний в изучаемых структурах может быть вызвано проявлением фазы субоксида кремния с более низкой степенью окисления. Это следует из сопоставления с эталонными спектрами $\text{SiO}_{0,47}$ и $\text{SiO}_{0,83}$ (Рис. 24, [111]) и данными полуколичественного моделирования Табл. 4).

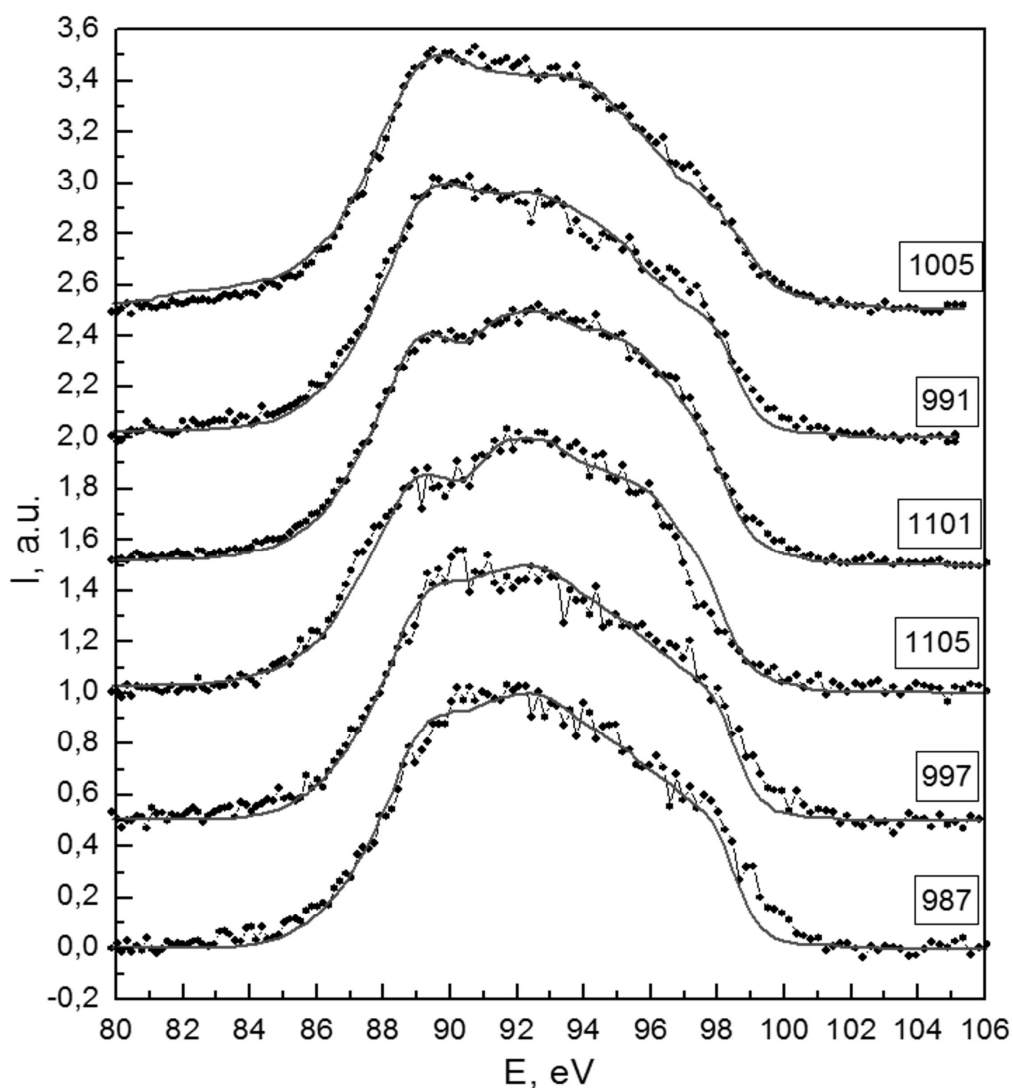


Рис. 35. Рентгеновские эмиссионные $\text{Si } L_{2,3}$ спектры образцов аморфных плёнок композитов $\text{a-SiO}_x\text{-a-Si:H}$ сформированных при разных технологических условиях, глубина анализа 60 нм (точки - экспериментальный спектр, сплошная линия - модельный спектр).

На Рис. 35 как и в спектрах на Рис. 34, для образцов 1005 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=15\text{c}/15\text{c}$), 991 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=5\text{c}/5\text{c}$) характер распределения интенсивности соответствует

преобладанию субоксида кремния с низкими степенями окисления, а также увеличению вклада аморфного кремния в состав изученных пленок. В спектрах образцов 1101 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=5\text{c}/1\text{c}$), 1105 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=1\text{c}/1\text{c}$), 997 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=15\text{c}/5\text{c}$) и 987 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=10\text{c}/5\text{c}$) четко проявляется пик на 91-93 эВ по сравнению с оксидными максимумами. От спектра образца 1105 до спектра образца 987 эта тенденция усиливается настолько, что спектр становится близким к a-Si:H, о чем также говорит анализ данных по фазовому составу Табл. 4.

Табл. 4. Результаты анализа фазового состава образцов аморфных плёнок композитов a-SiO_x-a-Si:H, сформированных при разных технологических условиях.

Номер образца, ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}$)	SiO _{0.47} , %	SiO _{0.83} , %	SiO _{1.3} , %	SiO ₂ , %	a-Si:H, %	a-Si(lc), %	Погрешность %
991 (5c/5c)	26	-	26	-	48	-	8
993 (15c/15c)	14	-	38	-	23	25	8
997 (15c/5c)	-	-	28	-	54	18	7
999(5c/15c)	-	-	42	-	33	25	6
1001 (15c/10c)	9	11	30	-	35	15	6
1003 (10c/15c)	6	-	-	41	23	30	7
1005 (15c/15c)	-	-	60	20	20	-	-
1007 (10c/5c)	-	11	13	61	-	15	5
1009 (5c/10c)	-	-	29	26	45	-	11
1011	36	-	25	-	19	20	8
1047	-	-	14	40	46	-	9
1051 (15c/10c)	-	-	18	82	-	-	8
1073	12	-	25	16	47	-	7
1081 (15c/10c)	30	-	-	35	20	15	-
1091 (15c/2c)	-	-	34	25	41	-	9
1095 (10c/2c)	-	-	34	14	-	52	11
1099 (10c/1c)	-	17	34	-	31	18	6
1093 (15c/1c)	-	-	-	50	23	27	6
1097 (5c/2c)	-	26	37	-	12	25	6
1101 (5c/1c)	16	-	18	13	12	41	5
1105 (1c/1c)	22	-	-	22	-	56	9
1111 (1c/5c)	-	10	-	90	-	-	7
983 (10c/10c)	-	-	30	19	26	25	8
987 (10c/5c)	-	-	24	-	56	20	8

Чтобы далее возможно было обсуждать полученные результаты, была сформирована еще одна Табл. 5, в которой приведены данные по составу изученных структур как соотношение концентраций (вкладов) аморфного кремния и субоксидной составляющей (по данным методов УМРЭС и ИК). Здесь, для результатов УМРЭС исследований, «х» в SiO_x рассчитывался согласно формуле:

$$x = \frac{\sum_i (x_i \cdot k_i)}{\sum_i k_i} \quad (13)$$

где k_i - относительное содержание данной оксидной фазы в плёнке.

Наши результаты сравнивались с результатами по ИК-спектроскопии, которые были получены коллегами из Физико-Технического института.

Табл. 5. Состав исследуемых образцов аморфных плёнок композитов а- SiO_x -а-Si:H сформированных при разных технологических условиях по данным метода УМРЭС и ИК-спектроскопии.

Номер образца, ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}$)	«х» в SiO_x		содержание а-Si:H, %
	по данным USXES, а.у.	по данным ИК-спектроскопии, а.у.	
1051 (15с/10с)	1,87	1,85	0,00
1111 (1с/5с)	1,92	1,93	3,00
1007 (10с/5с)	1,7	1,6	15,00
1005 (15с/15с)	1,48	1,27	20,00
1081 (15с/10с)	1,29	1,31	35,00
1097 (5с/2с)	1,11	1,33	37,00
1011	0,81	1,22	39,00
1091 (15с/2с)	1,42	1,5	41,00
1009 (5с/10с)	1,63	1,54	45,00
1047	1,84	1,54	46,00

1073	1,32	1,23	47,00
991 (5c/5c)	0,89	0,37	48,00
993 (15c/15c)	1,08	0,5	48,00
1099 (10c/1c)	1,12	1,3	49,00
1001 (15c/10c)	1,05	1,39	50,00
1093 (15c/1c)	2	1,39	50,00
983 (10c/10c)	1,5	1,23	51,00
1095 (10c/2c)	1,5	1,35	52,00
1101 (5c/1c)	1,21	1,34	53,00
1003 (10c/15c)	1,8	1,5	53,00
1105 (1c/1c)	1,24	1,33	56,00
999 (5c/15c)	1,36	1,33	58,00
997 (15c/5c)	1,21	0,89	72,00
987 (10c/5c)	1,3	1,02	76,00

На Рис. 36 выборочно приведены экспериментальные Si $L_{2,3}$ спектры (точками) образцов, наиболее заметно отличающихся характером распределения валентных электронов.

Из рисунка видно, что в образце №1007 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=10\text{c}/5\text{c}$) характер распределения валентных электронов в $L_{2,3}$ – спектре представляет собой нечто среднее между соответствующими спектрами SiO_2 и $\text{SiO}_{1,3}$ (Рис. 24) и характеризуется двумя основными максимумами плотности состояний А и С с хорошо выраженным минимумом между ними. При этом главный максимум А в наблюдаемых экспериментальных спектрах обусловлен гибридизацией Si 3s и O 2p-состояний, как это обсуждалось при рассмотрении эталонных образцов в Главе 2.

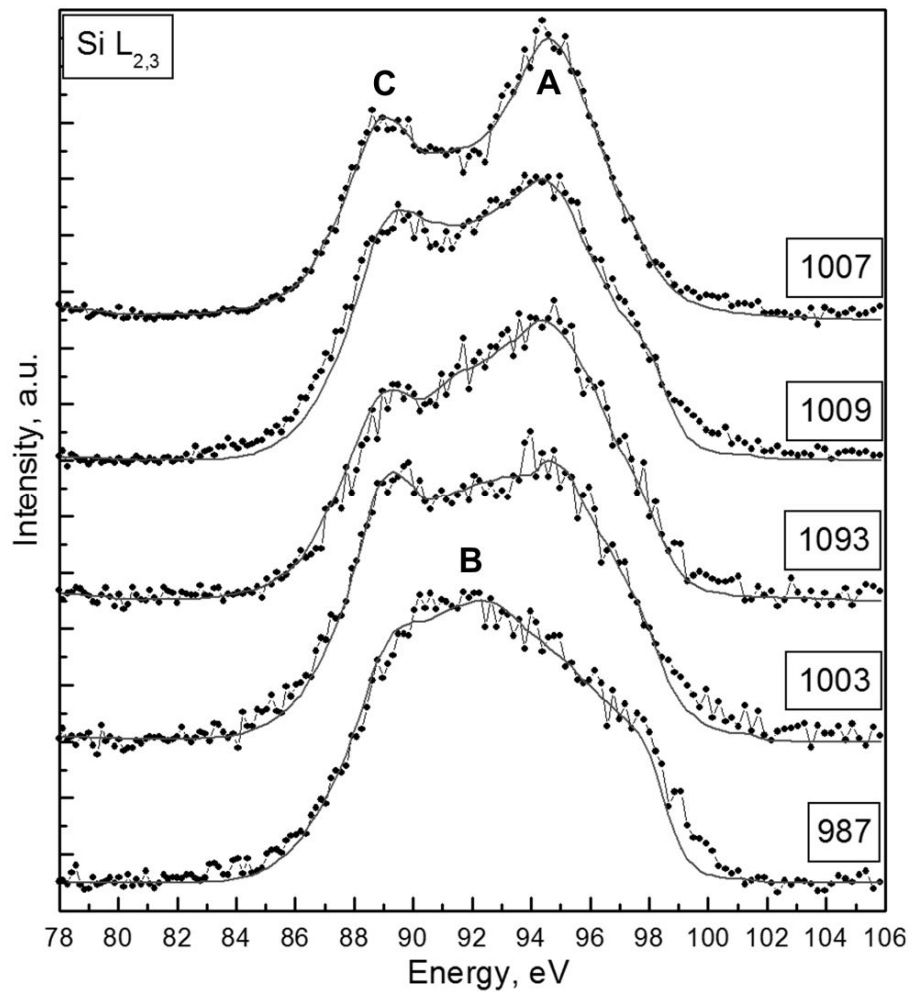


Рис. 36. Рентгеновские эмиссионные Si L_{2,3} спектры образцов аморфных плёнок композитов a-SiO_x-a-Si:H, показавших наибольшие отличия в распределении плотности состояний валентной зоны (глубина анализа 60 нм, точки - экспериментальный спектр, сплошная линия - модельный спектр).

В образце №1009 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=5\text{с}/10\text{с}$) максимум С начинает приближаться по относительной интенсивности к максимуму А, что говорит об уменьшении средней степени окисления кремния в плёнке a-SiO_x:H (сравнить Si L_{2,3} спектры SiO_{1,3} и SiO₂). (Рис. 24). При этом начинает проявляться особенность между ними в виде плеча в области энергий 91-93 эВ. Поскольку в этой области находится главный широкий максимум свойственный a-Si:H (см. Рис. 36), это может быть обусловлено существенным ростом содержания кластеров ncl-Si в плёнке. Далее в образцах №1093 и №1003 эта тенденция усиливается, что говорит о дальнейшем росте содержания ncl-Si в пленке a-SiO_x:H. Наконец, в образце № 987 характер Si L_{2,3}

спектра в соответствии с распределением валентных электронов становится похожим на распределение в a-Si:H (Рис. 24), что говорит о преобладании в этой пленке аморфного кремния.

Табл. 6. Состав исследуемых образцов, спектры которых приведены на Рис. 36, по данным метода УМРЭС и ИК-спектроскопии.

Образец ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}$)	Содержание ncl-Si (%) в пленках a-SiO _x :H (по данным УМРЭС)	Значение «x» в a-SiO _x :H (по данным УМРЭС)	Значение «x» в a-SiO _x :H (по данным ИК- спектроскопии)
1007 (10с/5с)	15	1,67	1,6
1009 (5с/10с)	45	1,63	1,54
1093 (15с/1с)	50	2	1,39
1003 (10с/15с)	53	1,8	1,5
987 (10с/5с)	76	1,3	1,02

Рассмотрим отдельно и результаты анализа фазового состава образцов, экспериментальные Si L_{2,3} спектры которых мы выборочно свели в единую подборку и обсудили выше – те, которые наиболее заметно отличаются характером распределения валентных электронов (Рис. 36). Если воспользоваться программой, предложенной для моделирования экспериментальных спектров с помощью эталонных спектров в нашей работе [119], то можно оценить вклад различных оксидных фаз SiO_x и аморфного кремния, приведенных на Рис. 24, в формировании структурной сетки атомов

пленки субоксида $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ с включениями кремния. Результаты этого моделирования для образцов, экспериментальные спектры которых представлены на Рис. 36 точками, приведены наложением на те же спектры в виде тонких линий. Близость этих линий к экспериментальным точкам спектра свидетельствует об адекватности моделирования. При этом программа при близости модельного спектра к экспериментальному выдает относительный вклад спектров эталонных фаз [119], то есть примерное содержание различных аморфных фаз в структуре плёнки.

Таким образом, оценка содержания в пленках аморфного субоксида кластеров кремния проводилась по результатам моделирования. Данные по содержанию $n\text{-Si}$ в изученных пленках приведены в Табл. 6. Для оценки средней степени окисления кремния, то есть содержания кислорода «х» в различных пленках $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, был учтен относительный вклад спектров субоксидов с различным соотношением атомов кремния и кислорода [111]. Эти данные также приведены в Табл. 6. Кроме того, в той же таблице приведены оценки степени окисления кремния по данным ИК-спектроскопии [44], которые показывают довольно хорошее согласие с данными УМРЭС.

3.2. Электронно-энергетический спектр зоны проводимости аморфных пленок композитов $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ и ближний порядок атомов кремния

Спектры квантового выхода (ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения кремния, полученные путем регистрации полного выхода электронов ТЕУ, глава 2) для трёх образцов в сопоставлении со спектрами эталонных $a\text{-Si:H}$ и SiO_2 , представлены на Рис. 37 [145].

Для образца 1007 с минимальным содержанием $n\text{-Si}$ (~ 14 mol.%) характер спектра КВ соответствует оксиду кремния, SiO_2 , ($h\nu \geq 105 \text{ eV}$) с тремя хорошо выраженными особенностями. При этом в спектрах этого образца отсутствует структура в области элементарного кремния, что обусловлено его малой концентрацией в поверхностных слоях пленки (глубина анализа ~ 5 нм).

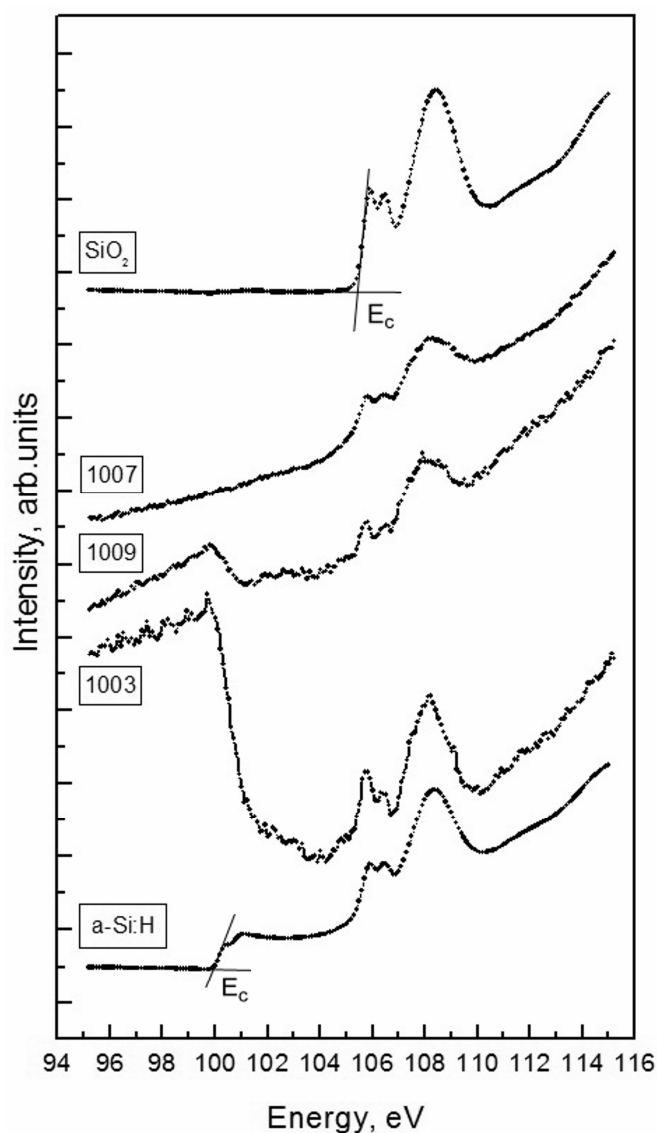


Рис. 37. Si L_{2,3} спектры КВ исследуемых образцов a-SiO_x-a-Si:H и эталонных образцов SiO₂ и a-Si:H.

Для образцов 1009 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=5\text{c}/10\text{c}$) и 1003 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=10\text{c}/15\text{c}$), содержащих большое количество ncl-Si (45% - 53%), в области 100 эВ, что соответствует краю рентгеновского поглощения элементарного кремния, вместо роста поглощения, как в a-Si:H, наблюдается резкий провал интенсивности спектров. Сопоставляя характер спектров КВ с данными УМРЭС о содержании аморфного кремния, можно заметить, что глубина провала растет с увеличением содержания ncl-Si в образце. Появление такого провала в интенсивности спектров может быть связано с особенностями взаимодействия синхротронного излучения нанометрового диапазона с содержащим нанокластеры образцом.

Подобные провалы наблюдались ранее в Si L_{2,3}-спектрах пленок SiO₂ с нанокристаллами кремния [146] и связывались с проявлением эффекта аномального упругого рассеяния рентгеновских фотонов на нанокристаллах [147], размеры которых сопоставимы с длиной волны. Поэтому по аналогии можно предположить, что наличие этого провала в спектре пленки обусловлено тем, что аморфный кремний содержится в виде достаточно малых кластеров.

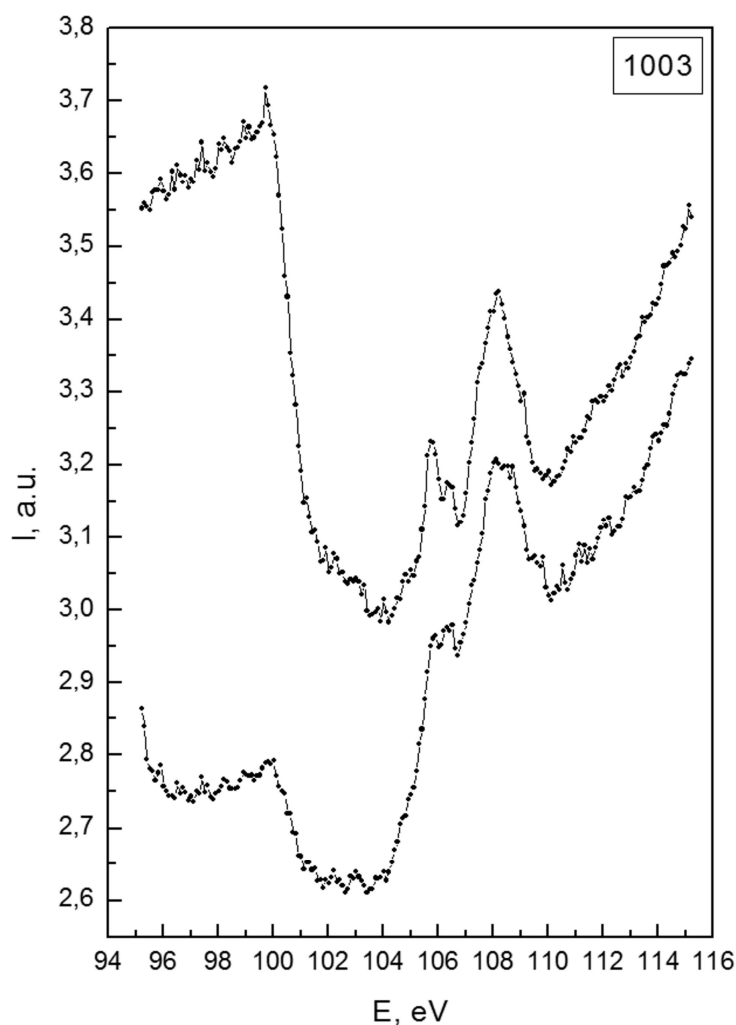


Рис. 38. Si L_{2,3} спектры КВ образца 1003 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=10\text{с}/15\text{с}$), две съемки подряд, начиная с верхнего.

Наряду с этим была выявлена другая особенность. Для образцов 1009 и 1003 со временем, при повторных записях спектров, глубина провала уменьшалась (Рис. 38, 39).

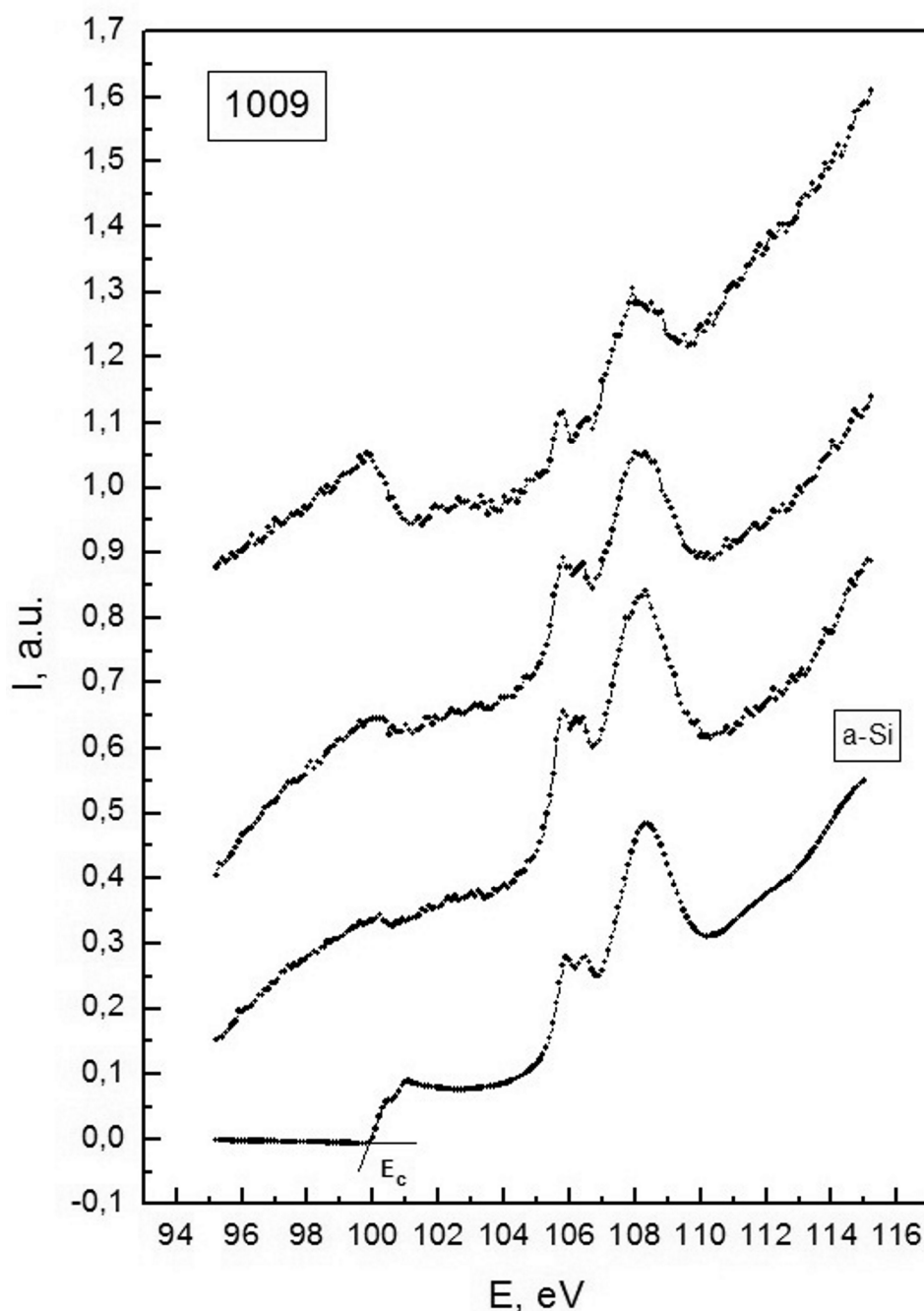


Рис. 39. Si $L_{2,3}$ спектры КВ образца 1009 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=5\text{c}/10\text{c}$), три съемки подряд, начиная с верхнего.

Связана ли эта трансформация с перестройкой структуры плёнки под действием потока фотонов или с эффектом зарядки поверхностных слоёв плёнки пока сказать трудно, и требует дополнительных экспериментов с использованием синхротронного излучения.

Поэтому пока можно отметить, что наличие большого количества кластеров ncl-Si в плёнке SiO_x также, как и массив нанокристаллов кремния в

пленке SiO_2 , приводит к аномальному поведению спектров квантового выхода электронов в области края поглощения [145].

3.3. Перестройка оптических свойств пленок $\text{a-SiO}_x\text{-a-Si:H}$ с увеличением содержания кластеров кремния

Поскольку пленки a-SiO_x с нанокластерами кремния представляют интерес с точки зрения их оптических свойств, то для пленок с самым малым ($\sim 15\%$) и средним ($\sim 45\text{-}55\%$) содержанием кластеров кремния в матрице $\text{a-SiO}_x\text{:H}$, согласно данным УМРЭС, были проведены исследования спектров поглощения и фотолюминесценции в видимой области. Пленки с большим содержанием кластеров аморфного кремния представляли собой уже не нанокластеры кремния в матрице субоксида, а скорее наоборот, кластеры субоксида в матрице a-Si:H , и не представляли интереса.

Из-за того, что все исследованные пленки были сформированы на подложке кремния, съемка спектров пропускания в видимой области была невозможна, поэтому данные о коэффициенте поглощения были рассчитаны, как упомянуто выше (глава 2), по спектрам пропускания-поглощения. Данные этих расчетов приведены на Рис. 40 [148].

Согласно этому рисунку, при относительно малом содержании нанокластеров кремния в матрице $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ в видимой области хорошо наблюдается интерференционная структура и рост общего поглощения при $h\nu > 3,5$ эВ. При содержании ncl-Si около 50% во всех трех пленках кроме интерференционной структуры в области энергии 1,5-3 эВ хорошо наблюдается достаточно пологий край в области энергий фотонов 4-6,2 эВ. Экстраполяция этого края дает значение 3,25-3,3 эВ, что свидетельствует о значительном уменьшении оптической запрещенной зоны в плёнках $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ при большом содержании нанокластеров в результате формирования широкой подзоны выше потолка валентной зоны в SiO_2 , обусловленной связями кремний-кремний [149].

По интерференционной структуре была рассчитана толщина пленки, которая оказалась близка к 400 нм, что хорошо согласуется с технологическими

данными. При этом показатель преломления в области интерференционной структуры имеет значение $n \approx 2,14$.

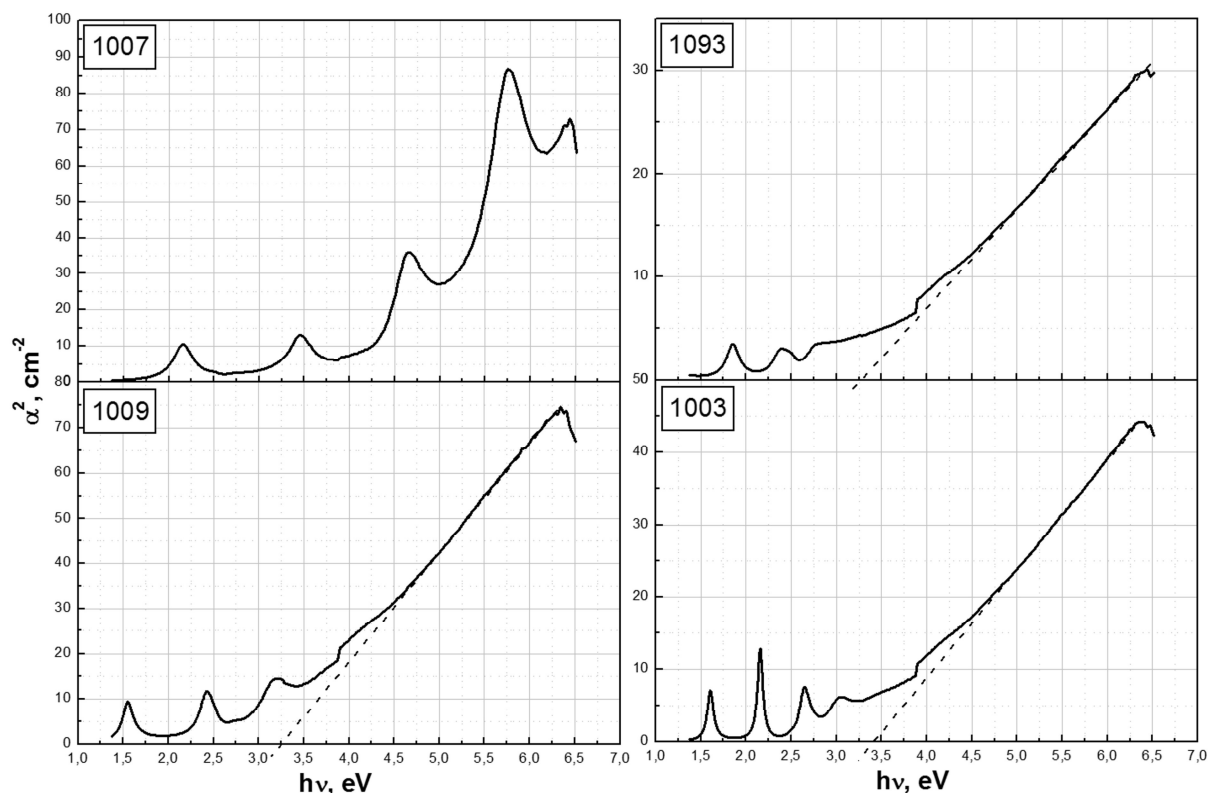


Рис. 40. Спектры оптического поглощения образцов 1007 (15% a-Si:H по данным УМРЭС), 1009 (45% a-Si:H по данным УМРЭС), 1093 (50% a-Si:H по данным УМРЭС), 1003 (53% a-Si:H по данным УМРЭС).

Согласно литературным данным [95] наличие кластеров кремния в оксиде SiO_2 должно привести в спектрах фотолюминесценции к появлению максимумов, положение которых зависит от размеров этих кластеров. Поэтому для подтверждения наличия нанокластеров в образцах 1093, 1009, 1007, 1003 были получены спектры фотолюминесценции. Приведем спектры ФЛ образцов (Рис. 41). Как мы видим, использование разных лазеров (источников возбуждения) – 365 нм и 405 нм не влияет на положение основных особенностей спектров фотолюминесценции.

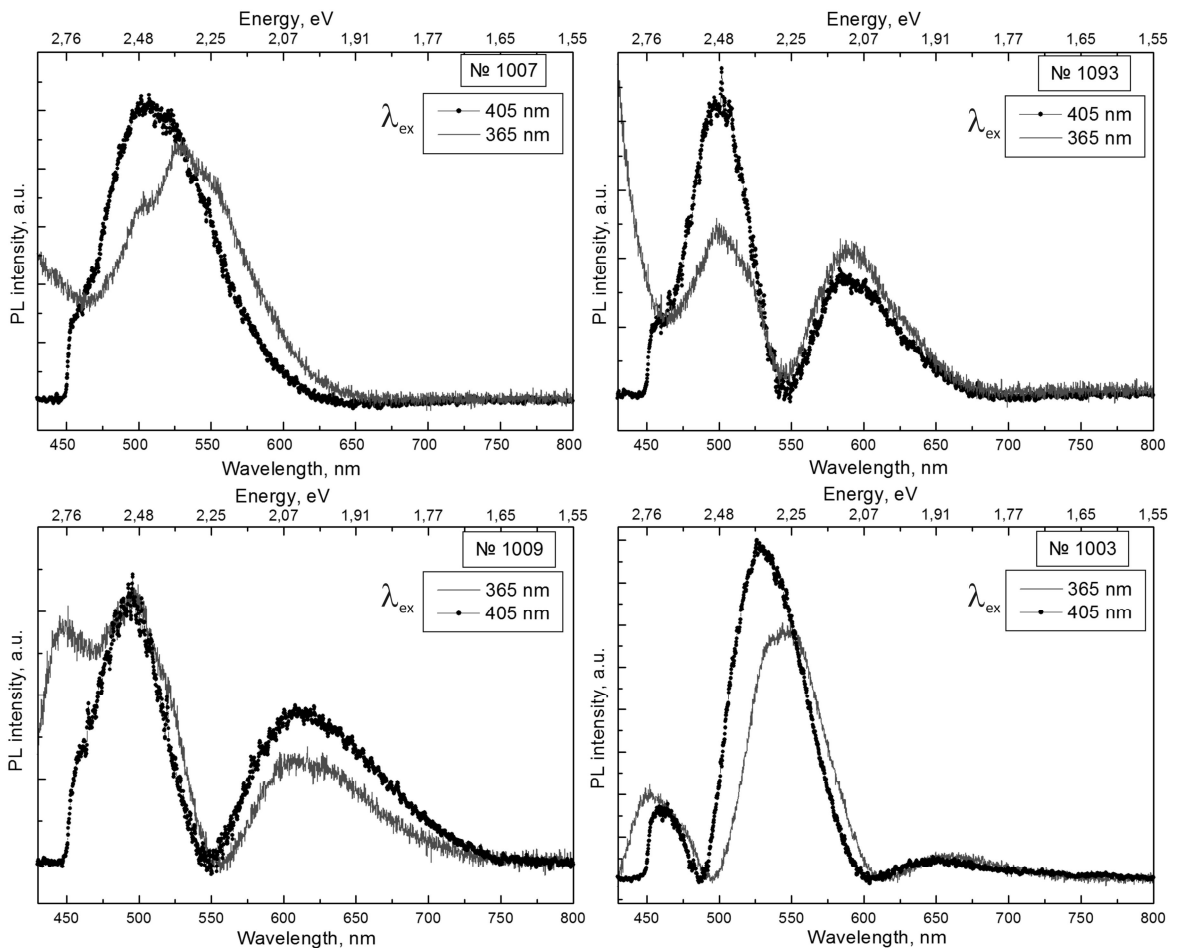


Рис. 41 Спектры фотолюминесценции образцов 1007 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=10\text{c}/5\text{c}$), 1093 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=15\text{c}/1\text{c}$), 1009 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=5\text{c}/10\text{c}$), 1003 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=10\text{c}/15\text{c}$), полученные при возбуждении лазерными диодами 365 и 405 нм.

Для выявления вклада в спектр фотолюминесценции дефектов в оксиде кремния на Рис. 42 проведено сопоставление спектров ФЛ образцов со спектром ФЛ термической пленки SiO_2 толщиной 230 нм.

Как можно было ожидать, фотолюминесцентный спектр для плёнки с малым содержанием нанокластеров кремния в матрице $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$ (№1007) (Рис. 41) подобен спектру фотолюминесценции пленки оксида кремния (термически окисленного c-Si) и обусловлен дефектами в оксидной структуре [74]. Однако рост концентрации нанокластеров кремния до 45% приводит в образце № 1009 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=5\text{c}/10\text{c}$) к появлению мощной полосы ФЛ в области 550-750 нм с максимумом при $\lambda=611$ нм ($h\nu = 2,03$ эВ). Кроме того, рядом с ним наблюдается слабо выраженное плечо примерно при $\lambda=638$ нм ($h\nu = 1,94$ эВ).

При увеличении концентрации ncl-Si до 50% (образец № 1093, $t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=15\text{c}/1\text{c}$) (Рис. 41) данная полоса ФЛ смещается в коротковолновую сторону, так что максимум находится при $\lambda=585\text{-}590\text{ нм}$ ($h\nu = 2,12\text{-}2,10\text{ эВ}$).

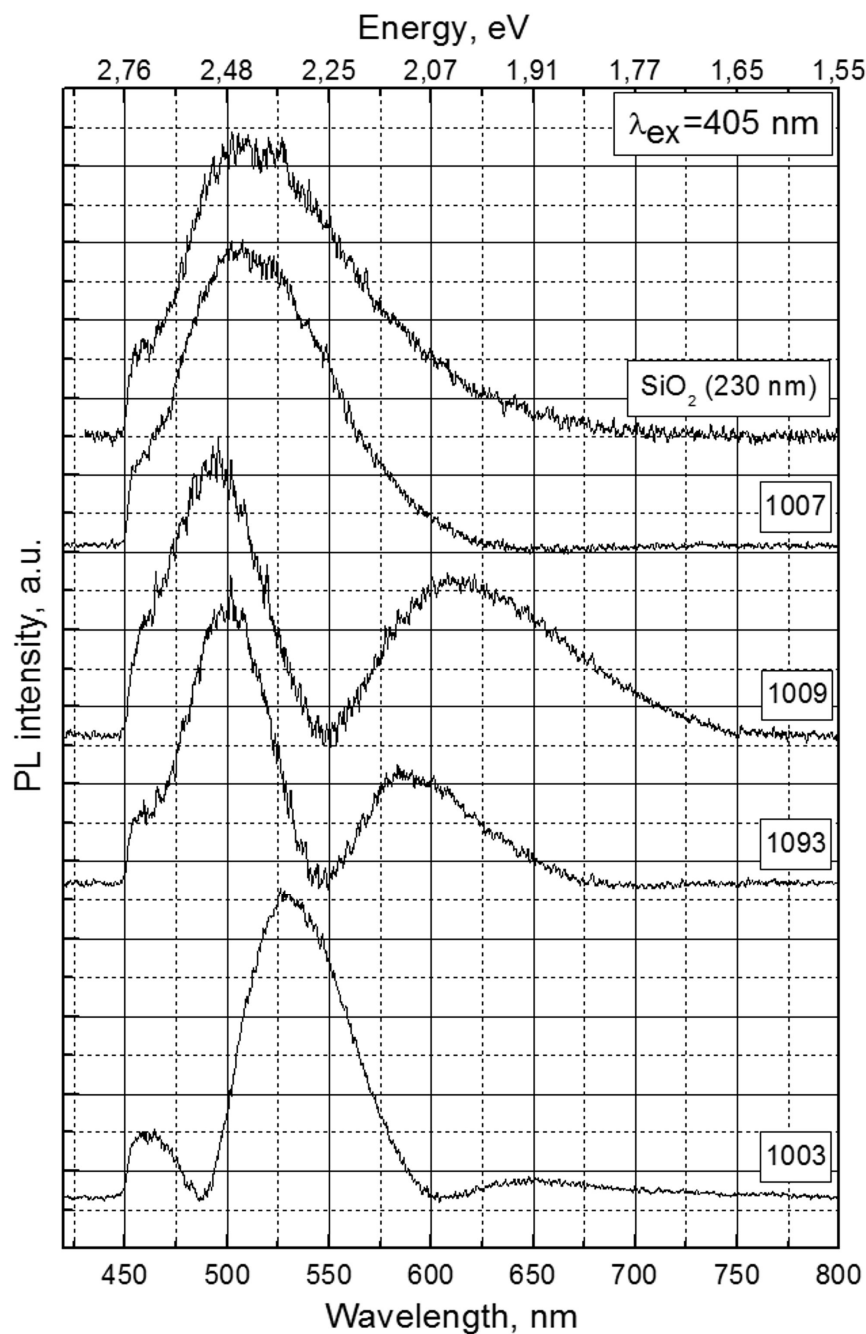


Рис. 42. Спектры фотолуминесценции образцов 1007, 1009, 1003, 1093 и эталонного образца диоксида кремния SiO_2 (толщина 230 нм), полученные при возбуждении лазерным диодом 405 нм.

Дальнейший рост содержания нанокластеров до 53% прежде всего приводит к длинноволновому сдвигу полосы ФЛ, так что ее максимум уже

находится при $\lambda=650$ нм ($h\nu = 1,91$ эВ). Кроме того, с длинноволновой стороны этой полосы при $\lambda=700$ нм (Рис. 42) наблюдаются слабо выраженное плечо ($\lambda = 725$ нм ($h\nu = 1,71$ эВ)) и максимум при $\lambda=770$ нм ($h\nu = 1,62$ эВ). При этом наблюдается перестройка интенсивности спектра ФЛ в длинноволновую сторону в области дефектного оксида так, что главный максимум находится уже при $\lambda=530$ нм ($h\nu = 2,34$ эВ).

Таким образом, результаты исследования спектров фотолюминесценции показывают [148], что наличие в пленке $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ достаточного количества нанокластеров кремния приводит к появлению с длинноволновой стороны от полосы ФЛ дефектного оксида (см. Рис. 42) достаточно интенсивных и широких полос фотолюминесценции. Появление этих полос при $\lambda \geq 600$ нм ($h\nu < 2,07$ эВ) можно однозначно связать с фотолюминесценцией нанокластеров кремния [7, 95, 69, 70]. При этом, согласно экспериментальным зависимостям энергии максимумов ФЛ от размера нанокластеров, сформированных лазерной абляцией [7] и ионным распылением кремниевой мишени [95] в образце с концентрацией $n\text{-Si}$ около 45% и положением пика ФЛ $\sim 2,03$ эВ, размер кластеров составляет $\sim 2,6$ нм. При увеличении содержания $n\text{-Si}$ до 50 % в соответствии со сдвигом максимума ФЛ до 2,12 эВ, размер кластеров немного уменьшается, до $\sim 2,5$ нм. Однако дальнейшее небольшое увеличение концентрации $n\text{-Si}$ до 53%, согласно данным по ФЛ (Рис. 42), приводит к росту их размеров до 3 нм с появлением кластеров с размерами 3,7 нм и 4,7 нм. С одновременным спадом люминесценции кластеров кремния. Из этого следует, что при концентрации нанокластеров $> 50\%$ начинается их коалесценция в более крупные и происходит формирование матрицы аморфного кремния уже с включениями кластеров субоксида кремния вместо оксидной матрицы с включениями в нее нанокластеров кремния. Появление кластеров субоксида кремния, видимо, и приводит к интенсивной люминесценции в области 500-600 нм, что согласуется с данными работы [7].

3.4. Особенности электронного строения аморфных композитных пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ($0 \leq x \leq 2$) и их оптических свойств

Исследование фазового состава аморфных плёнок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС), представленные в главе 3, показали, что в зависимости от условий их формирования меняется относительное содержание оксидов кремния в пленке и кластеров неокисленного аморфного кремния. При этом степень окисления атомов кремния различна от $\text{SiO}_{0,48}$ до SiO_2 (от Si^{+1} до Si^{+4}). Аналогичные данные были получены методом РФЭС по измерениям энергии связи Si 2p - уровней в пленках SiO_x при $x = 1.3; 1.5; 1.7; 2.0$ [150], также содержащих атомы кремния с различной степенью окисления от Si^{+1} до Si^{+4} . Рост содержания кислорода в пленке приводит к увеличению содержания атомов кремния с большей степенью окисления [150].

Так как в этой работе измерялась энергия связи Si 2p-уровня в пленках SiO_x , а мы измеряли интенсивность излучения фотонов при переходе из валентной зоны на Si 2p - уровень, то представляется возможным представить энергетическое распределение валентных состояний кремния, участвующих в формировании валентных зон как кластеров аморфного кремния и диоксида кремния - основных структурных единиц композитной пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ в шкале энергий связи.

При совмещении спектров в единую энергетическую шкалу энергии связи использовали энергию связи Si 2p_{3/2} - уровня для SiO_2 , равную 103.6 эВ [150] и для $a\text{-Si:H}$ - 99.5 эВ [150, 109]. На Рис. 43 приведены совмещенные таким образом в шкале энергии связи Si L_{2,3} спектры $a\text{-Si:H}$ и SiO_2 , отражающие распределение валентных Si 3s-состояний, а также РФЭС, отражающий полную плотность в области валентной зоны для $a\text{-SiO}_{1.7}$ [150].

Как видно из этого рисунка, наличие кластеров кремния в плёнках $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ должно приводить к появлению и росту плотности разрешенных состояний выше потолка валентной зоны E_v для SiO_2 (~ 6 эВ) в области $E_{\text{CB}}=2\div 6$ эВ. То есть рост концентрации кластеров $a\text{-Si:H}$ в матрице $a\text{-SiO}_2$ должен сопровождаться подъемом потолка валентной зоны и соответствующим

уменьшением ширины запрещенной зоны, что и наблюдается по оптическим измерениям. Рост плотности валентных состояний и подъем потолка валентной зоны при уменьшении x в $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ отмечен и по данным РФЭС валентной зоны [151].

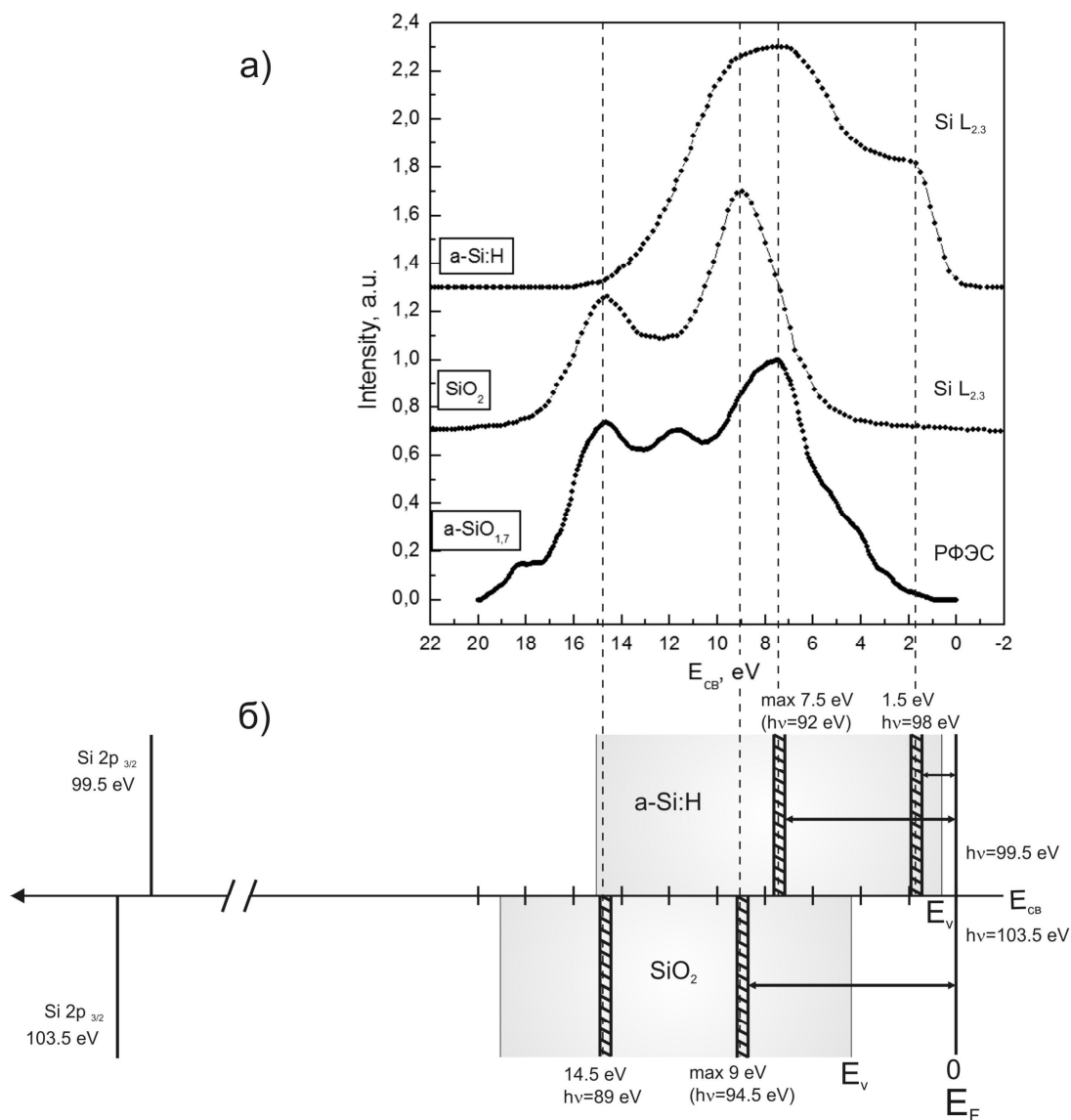


Рис. 43. а) Плотность Si 3s - состояний (Si L_{2,3} - спектр) в a-Si:H и SiO₂ и полная плотность состояний (PФЭС) в a-SiO_{1.7} [150]; б) схематическое изображение валентных зон и основного уровня Si 2p_{3/2} кластеров a-Si:H и SiO₂ относительно уровня Ферми, принятого за "0".

3.5. Выводы

Таким образом, комплексные исследования электронного строения, фазового состава и оптических свойств композитных структур a-SiO_x-a-Si:H

показали следующее. Изменение времени включения и выключения магнитного поля при использовании модулированной dc-плазмы позволяет формировать пленки субоксида кремния с довольно широкой вариацией в концентрации кластеров Si. При 50% содержании нанокластеров кремния в пленке наблюдается край оптического поглощения, который позволяет оценить оптическую ширину запрещенной зоны в $\sim 3.2-3.3$ эВ, что объясняется ростом плотности валентных состояний выше потолка валентной зоны SiO_2 , обусловленным валентными состояниями атомов кремния в кластерах чистого неокисленного кремния. В то же время наблюдается интенсивная фотолюминесценция в видимой области, положения максимумов которой, в зависимости от состава пленок, демонстрируют образования кластеров кремния с размерами $\sim 3 - 5$ нм. Присутствие нанокластеров кремния в составе изученных структур подтверждается синхротронным методом спектроскопии квантового выхода, при помощи которого зарегистрирована аномалия в поведении околосредней части спектров Si $L_{2,3}$ как результат возможного взаимодействия синхротронного (рентгеновского) излучения в ультрамягкой области с нанокластерами, обладающими размерами, сопоставимыми с соответствующей этому краю длиной волны.

Глава 4. Особенности электронного строения и фазового состава пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, сформированных газоструйным химическим осаждением с активацией электронно-пучковой плазмой

Прежде чем перейти к исследованию электронного строения пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, сформированных данным методом, скажем несколько слов о применении таких объектов.

В работе [152] для формирования пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ был предложен метод газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой, в которой была показана возможность получения пленок с концентрацией кислорода от 14,5 до 20,8% в зависимости от температуры подложки. В то же время остается неясным, в каком виде этот кислород встраивается в структурную сетку аморфного кремния - в виде субоксида кремния с низкой степенью окисления, как это происходит при плазмохимическом окислении силана [111], при малом содержании кислорода в газовой смеси SiH_4+O_2 , или с формированием кластеров SiO_4^{4+} , как в оксиде, близком к SiO_2 .

Как показано нами ранее [148], подобный анализ характера окисления кремния в композитных пленках $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ можно провести с помощью данных ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии.

Неразрушающие экспериментальные методы анализа электронно-энергетического спектра, обладающие высокой чувствительностью к состоянию поверхностных слоев и границ раздела, являются эффективными в исследованиях таких объектов, как пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H}$. Отметим еще раз, что достижения методов рентгеновской спектроскопии в этой области были неоднократно продемонстрированы ранее [114, 153, 154], в том числе при исследовании наноструктур на основе кремния [140, 155, 156].

Поэтому в 4 главе целью работ являлось исследование электронно-энергетического строения и фазового состава поверхностных (~5-10 нм) и более глубоких до 120 нм слоев пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и методом спектроскопии

квантового выхода с использованием высокоинтенсивного синхротронного излучения.

4.1. Влияние температуры подложки на структуру валентной зоны и содержание субоксида кремния в пленках a-SiO_x:H

Послойный анализ особенностей электронно-энергетического строения и фазового состава без разрушения образцов проводился методом УМРЭС (глава 2). Эмиссионные Si L_{2,3}-спектры были получены на лабораторном ультрамягком спектрометре-монокроматоре РСМ-500 при различных значениях ускоряющего напряжения на разборной рентгеновской трубке V = 1, 3, 6 кВ, что соответствовало глубине анализа около 10, 60, 120 нм (разделы 2.1.3, 2.2).

Для качественного и полуколичественного анализа фазового состава образцов по рентгеновским эмиссионным спектрам был применен разработанный нами и хорошо апробированный метод компьютерного моделирования [119] с использованием известных эталонных спектров соединений, наличие которых в исследуемых образцах мы изначально предполагали. Этот метод рассмотрен в Главе 2. Так же как и в разделе 3.1., мы использовали в качестве эталонов Si L_{2,3}-спектры аморфного гидрированного кремния (a-Si:H), низкокоординированного кремния a-Si(lc) [123], диоксида кремния (SiO₂), оксидов кремния различной стехиометрии (SiO_{1.3}, SiO_{0.47}, SiO_{0.83}) [111].

Как и в предыдущей главе 3, здесь мы тоже вначале приведем экспериментальные спектры всех образцов, чтобы видеть общую картину (Рис. 44-49). Напомним (Раздел 2.1.2), что изученные образцы фактически отличались температурой подложки при формировании пленок: F1 (30 °C), F2 (110 °C), F3 (190 °C), F4 (260 °C), F5 (340 °C) и F6 (415 °C).

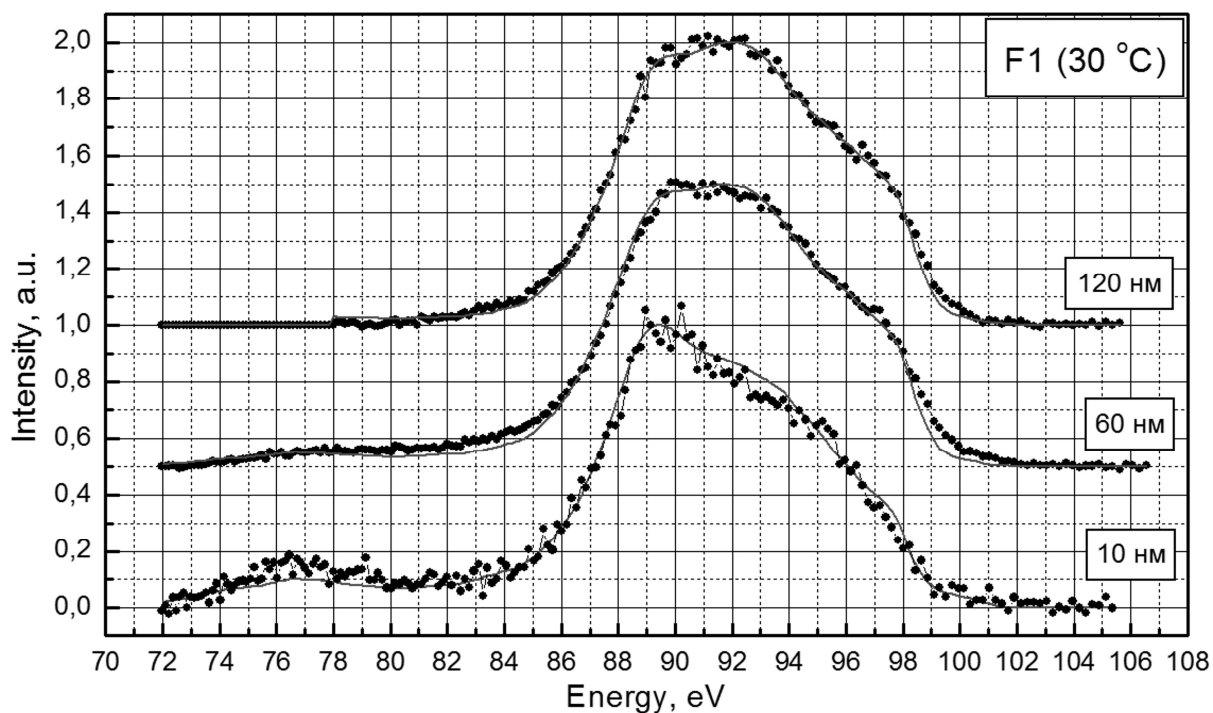


Рис. 44. УМРЭС Si $L_{2,3}$ спектры образца F1 (30 °C). Точки - экспериментальные спектры, сплошная линия - модельные спектры. Глубина информативного слоя 60 нм.

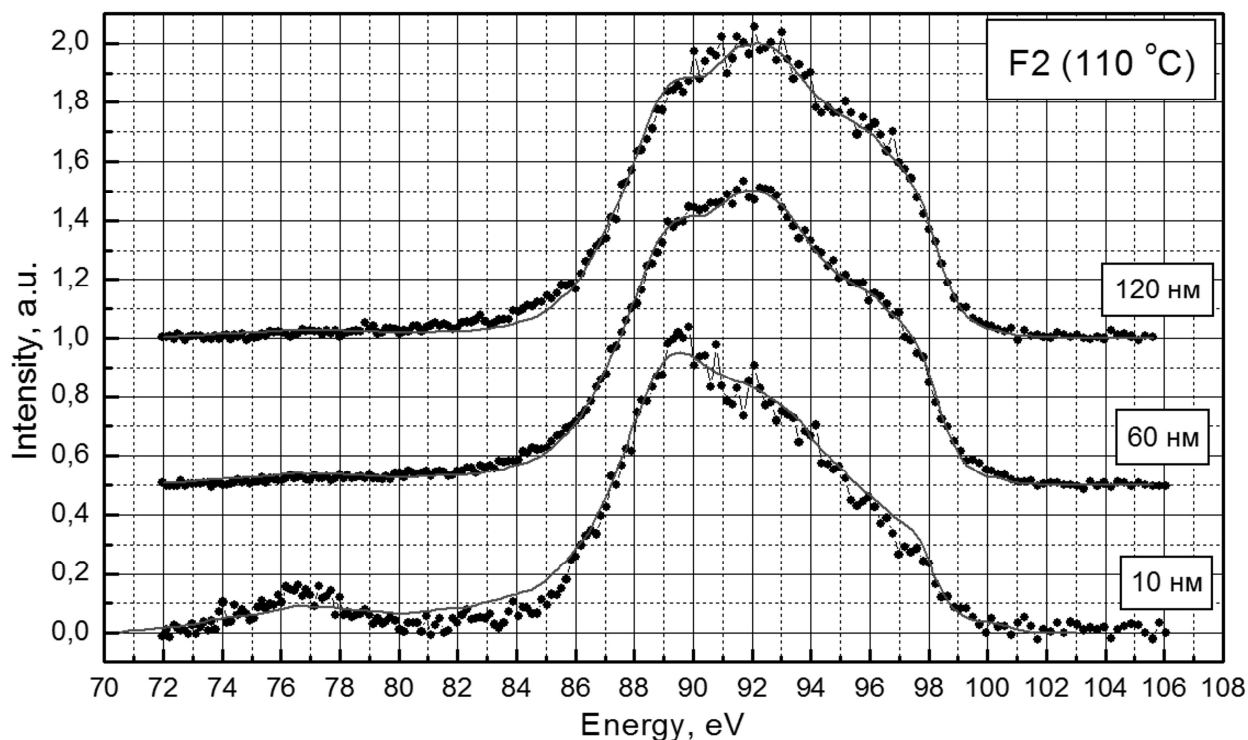


Рис. 45. УМРЭС Si $L_{2,3}$ спектры образца F2 (110 °C). Точки - экспериментальные спектры, сплошная линия - модельные спектры. Глубина информативного слоя 60 нм.

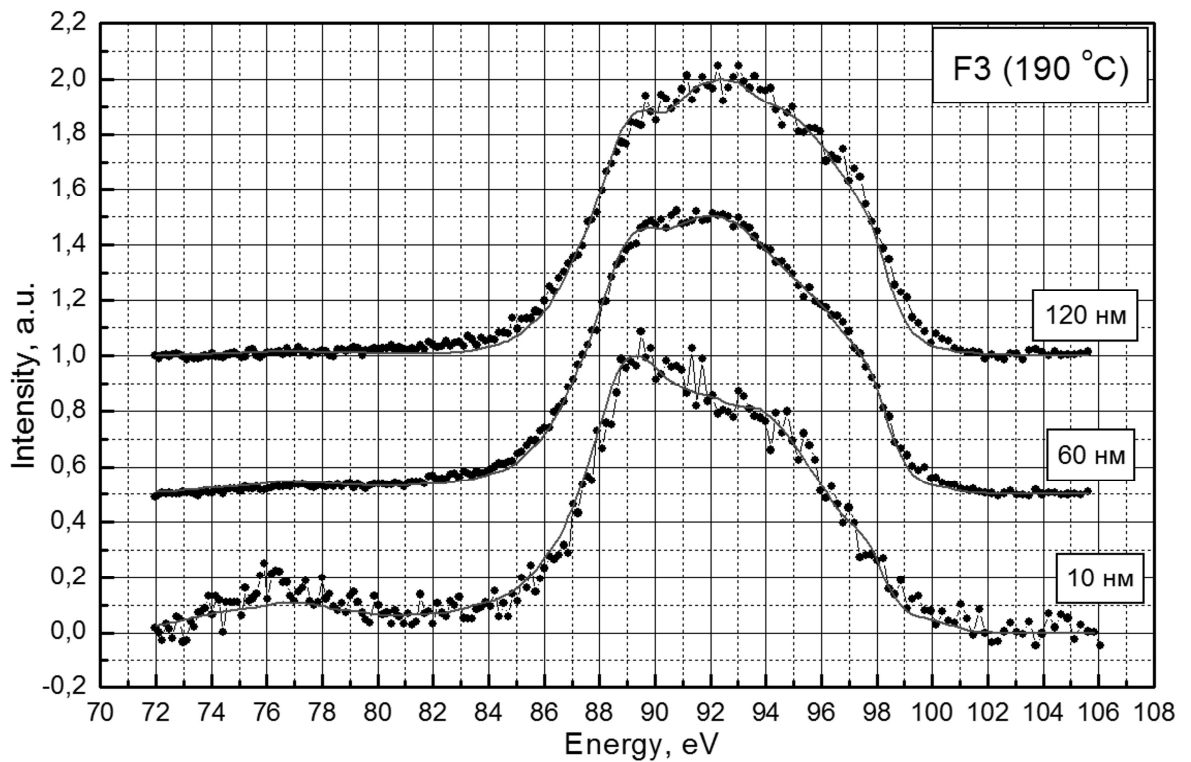


Рис. 46. УМРЭС Si $L_{2,3}$ спектры образца F3 (190 °C). Точки - экспериментальные спектры, сплошная линия - модельные спектры. Глубина информативного слоя 60 нм.

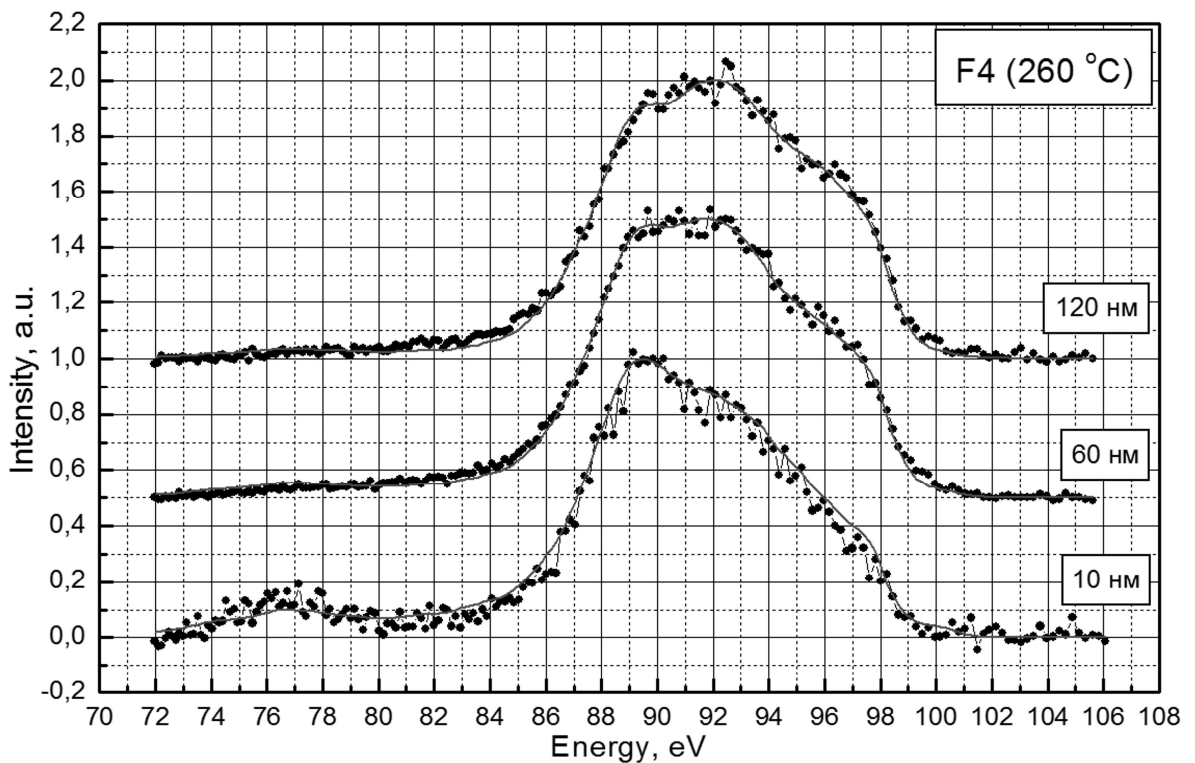


Рис. 47. УМРЭС Si $L_{2,3}$ спектры образца F4 (260 °C). Точки - экспериментальные спектры, сплошная линия - модельные спектры. Глубина информативного слоя 60 нм.

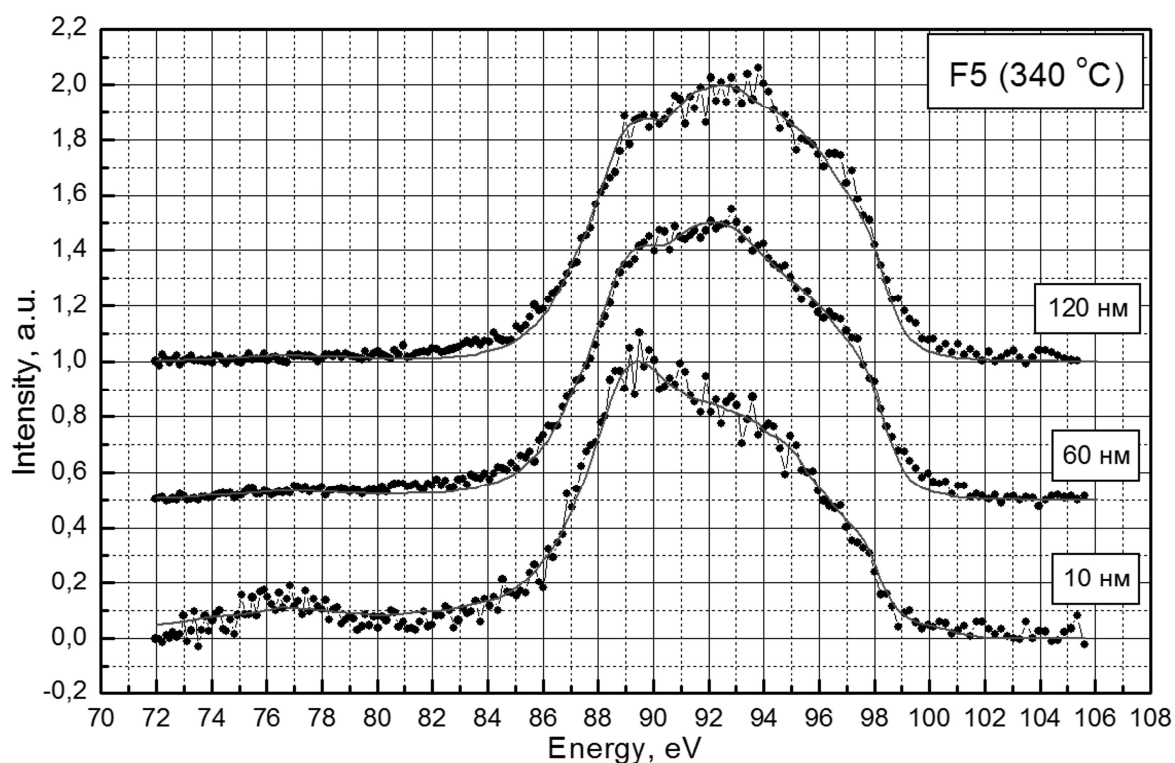


Рис. 48. УМРЭС Si $L_{2,3}$ спектры образца F5 (340 °C). Точки - экспериментальные спектры, сплошная линия - модельные спектры. Глубина информативного слоя 60 нм.

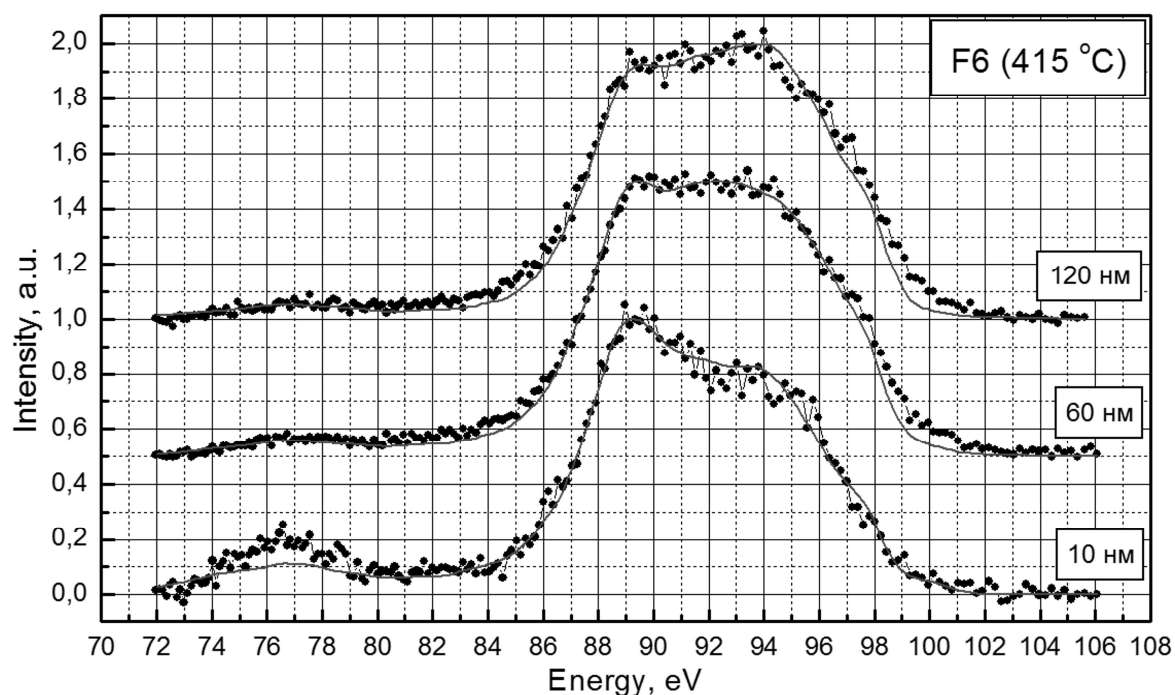


Рис. 49. УМРЭС Si $L_{2,3}$ спектры образца F6 (415 °C). Точки - экспериментальные спектры, сплошная линия - модельные спектры. Глубина информативного слоя 60 нм.

Как видно на всех подборках для образцов F1-F6, все спектры, полученные при 1 кВ, 5 мА, на глубине информативного слоя 10 нм очень похожи. В низкоэнергетической части ($h\nu \sim 77$ эВ) наблюдается спутник, обусловленный гибридизацией Si 3s- и O 2s-состояний в оксиде кремния, из чего можно сделать вывод, что все пленки на поверхности покрыты слоем оксида. Что касается степени окисления, то сопоставление этих спектров со спектрами эталонных оксидов (Рис. 24) в области валентной зоны ($h\nu \sim 84-100$ эВ), позволяет отметить, что наиболее близким по характеру энергетического распределения локальной плотности 3s-состояний оказывается спектр образца $\text{SiO}_{0,47}$ (Рис. 44-49 и Рис. 24). То есть в Si $L_{2,3}$ -спектре поверхностных слоев (10 нм) образцов F1-F6 главный максимум отмечается при $h\nu \sim 89,5$ эВ, а далее в высокоэнергетическую сторону идет плавный спад интенсивности спектра до $h\nu \approx 100$ эВ. При этом для образцов F1(30 °C) и F2(110 °C) наблюдается слабовыраженная структура в области ~ 94 эВ. В образцах F3-F6 эта структура выражена более явно. Так как при $h\nu \approx 94,5$ эВ мы наблюдаем максимум плотности состояний, обусловленных гибридизацией Si 3s - O 2p-состояний (см. Рис. 46-49), то рост интенсивности в этой области означает увеличение вклада связи Si 3s - O 2p, то есть увеличению степени окисления.

Увеличение глубины анализа до 60 и 120 нм существенно меняет характер Si $L_{2,3}$ - спектра, и, следовательно, фазовый состав пленок F1-F6. В случае образцов F1-F5 при глубине анализа 60 нм наблюдается Si $L_{2,3}$ - спектр с широким максимумом в области 89-93 эВ с довольно резким спадом интенсивности с низкоэнергетической стороны ($h\nu < 89$ эВ) и более плавным в высокоэнергетической при $93 \text{ эВ} < h\nu < 97 \text{ эВ}$ и далее более резким при $h\nu > 97$ эВ. В результате мы наблюдаем спектры очень похожие на Si $L_{2,3}$ - спектр а-Si:H (Рис. 24). Это свидетельствует о том, что на этой глубине в пленке преобладает фаза аморфного кремния. В то же время завышенная интенсивность в области $\sim 94-95$ эВ Si $L_{2,3}$ - спектров образцов F1-F4, как мы отмечаем выше, свидетельствует о наличии фазы оксида кремния на глубине 10 нм этих пленок. В образце F6, полученным при наиболее высокой температуре

подложки, характер Si L_{2,3} - спектра несколько другой. В нем наблюдается более широкий столообразный максимум от 89 до 94 эВ, в результате с высокоэнергетической стороны почти не наблюдается точка перегиба при $h\nu \approx 97-97$ эВ, обусловленная вкладом Si L_{2,3} - спектра a-Si:H. Также изменения очевидно обусловлены увеличением доли оксидов кремния в Si L_{2,3} - спектре пленки. На большей глубине пленки (~120 нм) в образцах F1-F4 характер Si L_{2,3} - спектра и, соответственно, фазовый состав, примерно такой же, как и на глубине 60 нм, что свидетельствует о достаточно однородном составе этих пленок по глубине. В пленках F5 и F6 увеличение глубины анализа приводит к небольшому росту интенсивности Si L_{2,3} - спектра в области $h\nu \sim 94$ эВ, что говорит о некотором увеличении вклада оксидов с глубиной. Увеличение содержания оксида при максимальных температурах подложки (образцы F5-F6) хорошо демонстрируют данные, представленные в Табл. 7 по составу пленок, полученные по результатам моделирования спектров.

Табл. 7. Результаты анализа фазового состава плёнок a-SiO_x:H, сформированных газоструйным химическим осаждением с активацией электронно-пучковой плазмой при различной температуре подложки.

		a-Si:H	a-Si(lc)	SiO _{0,47}	SiO _{1,3}	SiO ₂	Погр-ть, %
F1	120 нм	62,5	18	7,5	12	0	4
	60 нм	69	13	11	0	7	7
F2	120 нм	45	36	5	7	7	5
	60 нм	54	30	9	0	7	4
F3	120 нм	35	34	2	16	13	7
	60 нм	55	20	9	5	11	5
F4	120 нм	50	30	7	7	6	5
	60 нм	61	20	13	6	0	5
F5	120 нм	37	34	2	9	18	8
	60 нм	49	27	6	7	11	6
F6	120 нм	49	13	5	0	33	8
	60 нм	45	19	9	7	20	7

В таблице приведены данные как по содержанию стехиометрического оксида SiO_2 , так и нестехиометрического SiO_x с учетом содержания $\text{SiO}_{1,3}$ и $\text{SiO}_{0,47}$.

Смоделированные спектры приведены на тех же рисунках тонкой линией. Незначительные расхождения между экспериментальными спектрами и модельными говорят о достаточно достоверных результатах фазового анализа по рентгеновским эмиссионным спектрам.

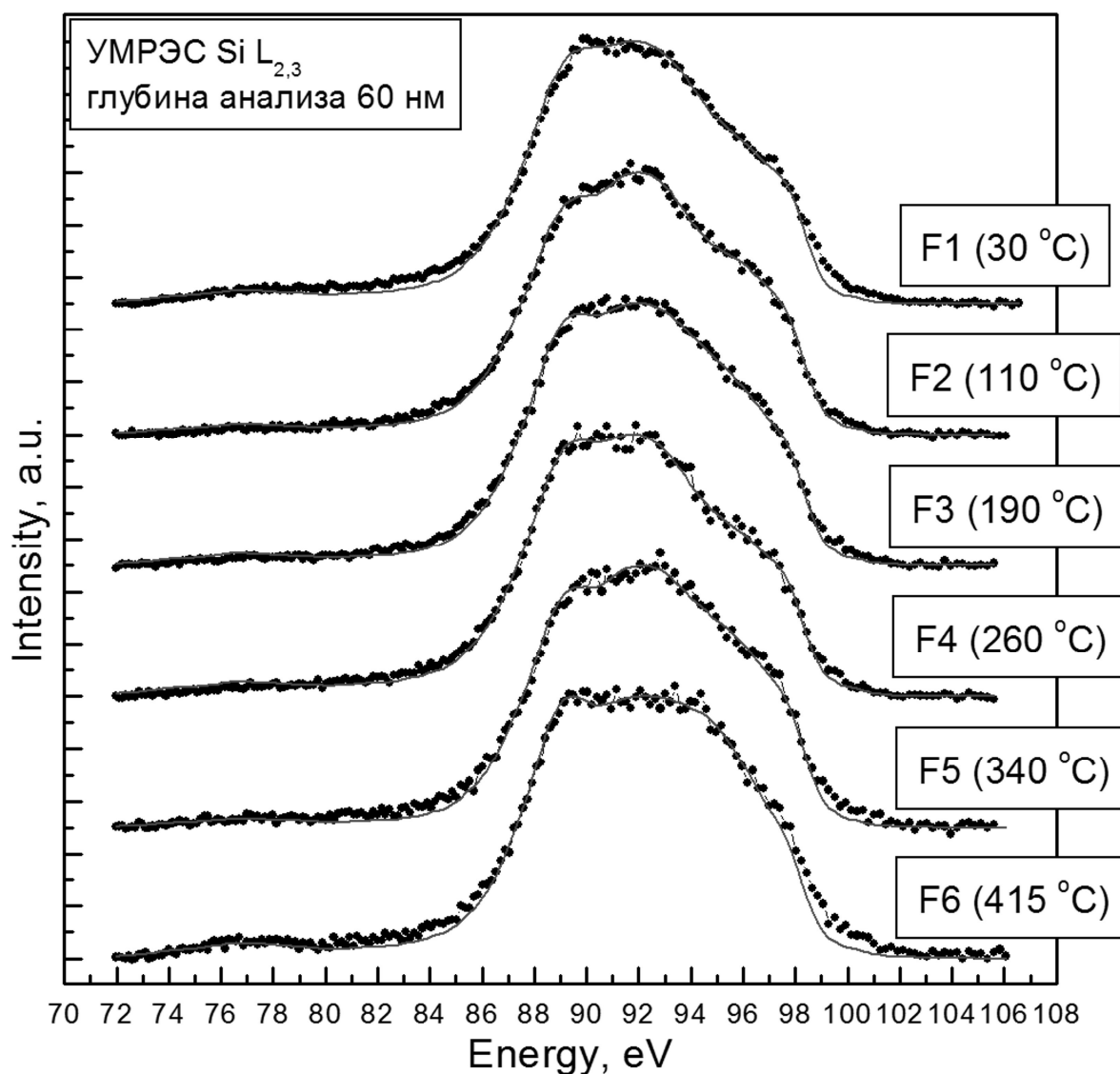


Рис. 50. УМРЭС Si $L_{2,3}$ спектры изученных образцов в зависимости от температуры подложки. Точки - экспериментальные спектры, сплошная линия - модельные спектры. Глубина информативного слоя 60 нм.

Так как увеличение номера образца соответствует росту температуры подложки при осаждении пленки, то на Рис. 50 представлено изменение содержания оксидов SiO_2 и SiO_x от температуры подложки. Из этого рисунка хорошо видно, что с ростом температуры подложки содержание оксидов растет. В то же время при температуре подложки около 190 С имеется максимум по содержанию оксида SiO_x и SiO_2 , затем минимум при 260 С. Такое поведение в зависимости содержания оксидов от температуры подложки было обнаружено в тех же образцах [152] по данным ИК-спектроскопии и, по-видимому, обусловлено технологическими факторами. Далее приведем подборки отдельно на глубине 60 и 120 нм, так как они представляют наибольший интерес.

На Рис. 50 представлены УМРЭС $\text{Si L}_{2,3}$ спектры образцов F1, F2, F3, F4, F5, F6, зарегистрированные при глубине анализа 60 nm, а для глубины 120 nm спектры приведены на Рис. 51. На рисунках экспериментально зарегистрированные спектры показаны точками, а моделированные спектры представлены сплошной тонкой линией.

Анализируя распределение относительных интенсивностей спектральных особенностей $\text{Si L}_{2,3}$ - спектров УМРЭС, измеренных при глубине анализа 60 nm (Рис. 50), отметим следующее. В спектрах всех образцов отмечается широкий максимум, с низкоэнергетической стороны, от которого ($h\nu < 89$ эВ) интенсивность достаточно быстро спадает до нуля, а с высокоэнергетической более медленный спад интенсивности до $h\nu \approx 97,5$ эВ, и затем, резкий спад почти до нуля при $h\nu \sim 99,5 - 100$ эВ.

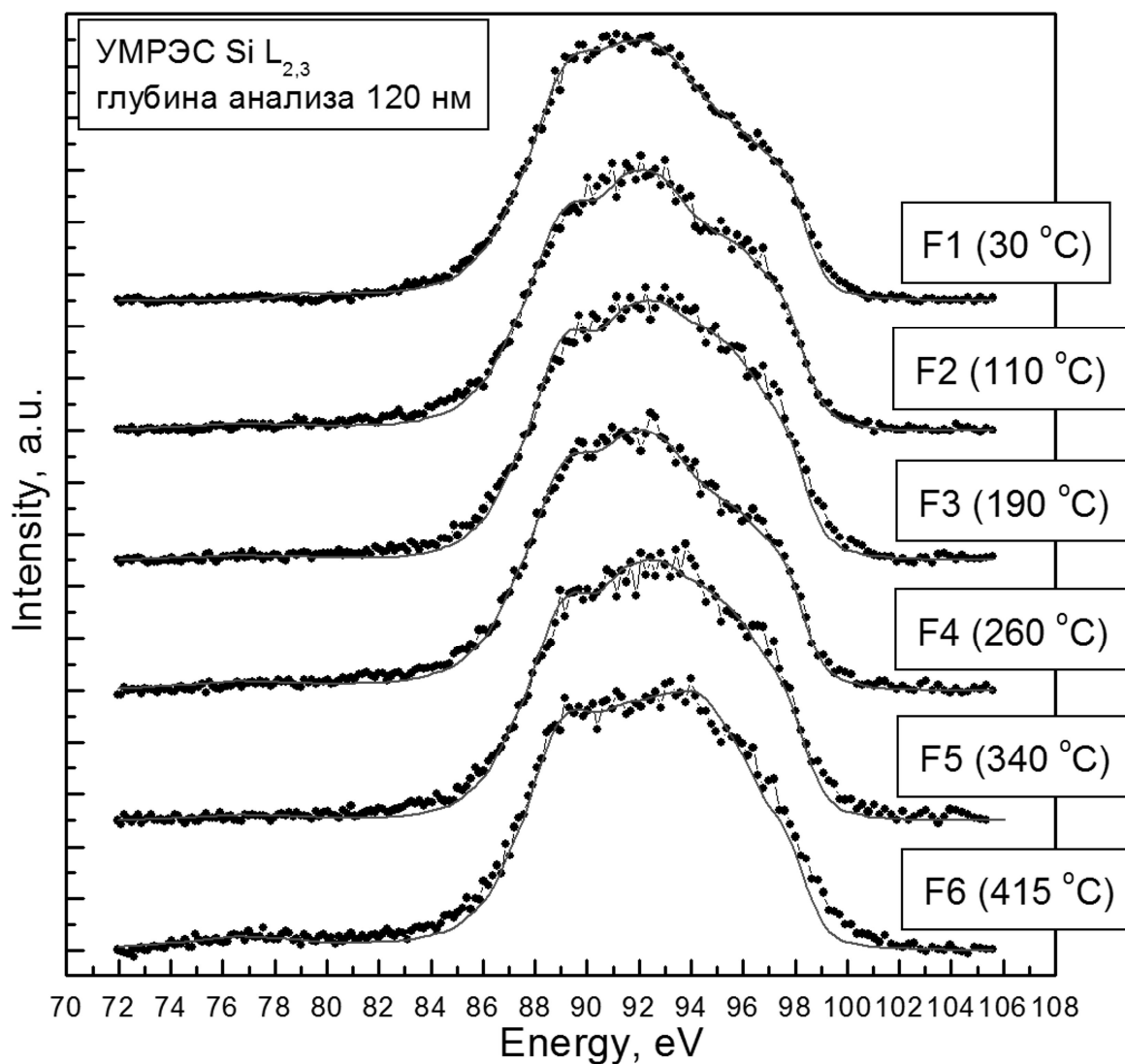


Рис. 51. УМРЭС Si $L_{2,3}$ спектры образцов F1, F2, F3, F4, F5, F6. Точки - экспериментальные спектры, сплошная линия - модельные спектры. Глубина информативного слоя 120 нм.

Что касается широкого главного максимума, то его форма и ширина зависят от условий формирования образца, то есть температуры подложки. Для пленок, полученных при более низких температурах F1, F2, F4 (30 °C, 110 °C, 260 °C), главный максимум Si $L_{2,3}$ - спектра находится в области 89,5 эВ - 92,5 эВ, что характерно для чистого аморфного кремния a-Si:H, только в a-Si:H существенно ниже интенсивность в области ~ 95 эВ, и наблюдается при этом хорошо выраженный излом в спаде интенсивности. Для пленок, полученных при более высоких температурах F5 и F6 (340 °C и 415 °C), плато максимума становится более широким от 89,5 эВ до 94-94,5 эВ, так что

высокоэнергетическое плечо при 97,5 эВ выражено более слабо (Рис. 50) из-за высокой интенсивности спектра в области 94-97 эВ.

Причина такой перестройки спектра в образцах F2, F5, F6 становится ясной из сопоставления полученных УМРЭС Si L_{2,3} спектров от экспериментальных образцов со спектрами эталонов (Рис. 24). Отметим, что максимумы при энергиях 89.5 эВ и 94.5 эВ свойственны в целом плотности состояний нижней валентной s-подзоны (~ 89 эВ) и верхней валентной p-подзоны (~ 95 эВ) оксидов кремния (см. Рис. 24). Заметнее всего проявление этих особенностей для образца с максимальной температурой подложки, для которого начинает проявляться даже низкоэнергетический спутник (E ~ 76 - 77 эВ) плотности s-состояний кремния в области O 2s орбитали кислорода.

Наблюдаемая во всех экспериментальных спектрах размытость плотности состояний и подъем в области верхней валентной p-подзоны при 97 - 98 эВ характерны для аморфного кремния [125]. В самом деле, при заданном способе формирования пленок - газоструйном химическом осаждении с активацией электронно-пучковой плазмой и достаточно низкой температуре подложки следует ожидать заметного разупорядочения атомов, осаждаемых на подложку.

Для более детальной оценки роли различных фаз кремния в спектрах исследованных образцов было проведено моделирование (Табл. 7 – результаты анализа фазового состава). При проведении моделирования в качестве эталонных рентгеновских эмиссионных спектров кроме диоксида были использованы Si L_{2,3} спектры субоксидов кремния разного состава из работы Виха [111], демонстрирующие заметное перераспределение плотности состояний валентной зоны при изменении степени окисления кремния (Рис. 24). Кроме того, в качестве эталонных спектров фаз элементарного кремния были выбраны эмиссионные полосы обычного аморфного гидрированного кремния a-Si:H и аморфного низкокоординированного кремния a-Si (lc) [123].

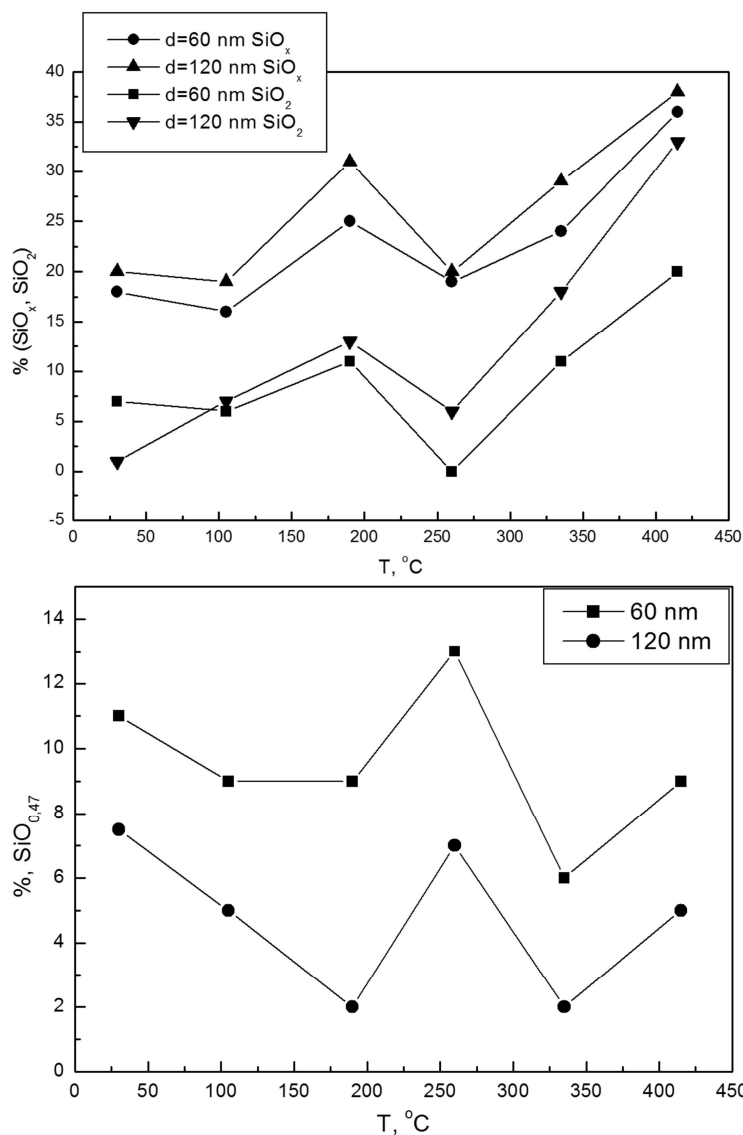


Рис. 52. Содержание фаз SiO_x, SiO₂, SiO_{0,47} в образцах F1, F2, F3, F4, F5, F6, в зависимости от температуры подложки по данным моделирования спектров УМРЭС.

На Рис. 52 по результатам моделирования приведено содержание фазы SiO₂ в пленках a-SiO_x:H в зависимости от температуры подложки. В Табл. 8 приводится суммарный вклад фазы аморфного кремния и субоксида кремния. Как видно из полученного графика, полученные нами данные по содержанию SiO₂ в пленках хорошо согласуются с результатами ИК - измерений содержания кислорода в этих же пленках [152], за исключением двух температур 30 С и 260 С, в которых содержание SiO₂ по нашим данным не велико (Рис. 52).

Табл. 8. Результаты анализа фазового состава плёнок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, сформированных газоструйным химическим осаждением с активацией электронно-пучковой плазмой при различной температуре подложки.

Глубина анализа 60 нм	a-Si, %	a-SiO _x , %
F1 (30 °C)	82	18
F2 (110 °C)	84	16
F3 (190 °C)	75	25
F4 (260 °C)	81	19
F5 (340 °C)	76	24
F6 (415 °C)	64	36
Глубина анализа 120 нм		
F1 (30 °C)	80	20
F2 (110 °C)	81	19
F3 (190 °C)	69	31
F4 (260 °C)	80	20
F5 (340 °C)	71	29
F6 (415 °C)	62	38

Однако согласно результатам моделирования при этих температурах в пленках формируется преимущественно субоксид кремния с низкой степенью окисления типа $\text{SiO}_{0,47}$ (Рис. 52). Причем с ростом глубины содержание этого оксида уменьшается. Так как в таком субоксиде атом кремния имеет только одну связь с кислородом, то изменится её проявление в ИК - спектре по сравнению с нормальным оксидом. Поэтому на ИК - спектре наблюдается снижение интенсивности моды, соответствующей колебаниям Si-O-Si связям при температуре 260 C [152].

4.2. Перестройка плотности состояний у дна зоны проводимости аморфного кремния при увеличении содержания субоксида кремния в пленках $a\text{-SiO}_x\text{:H}$

Наличие в исследованных плёнках большого количества субоксидов кремния с низкой степенью окисления согласно работе [151] должно сказаться и на энергетическом распределении свободных электронных состояний [157].

Поэтому на Российско-Германском канале RGBL синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Германия) были получены спектры КВ в области Si L_{2,3} края поглощения, отражающие распределение свободных состояний (Рис. 53).

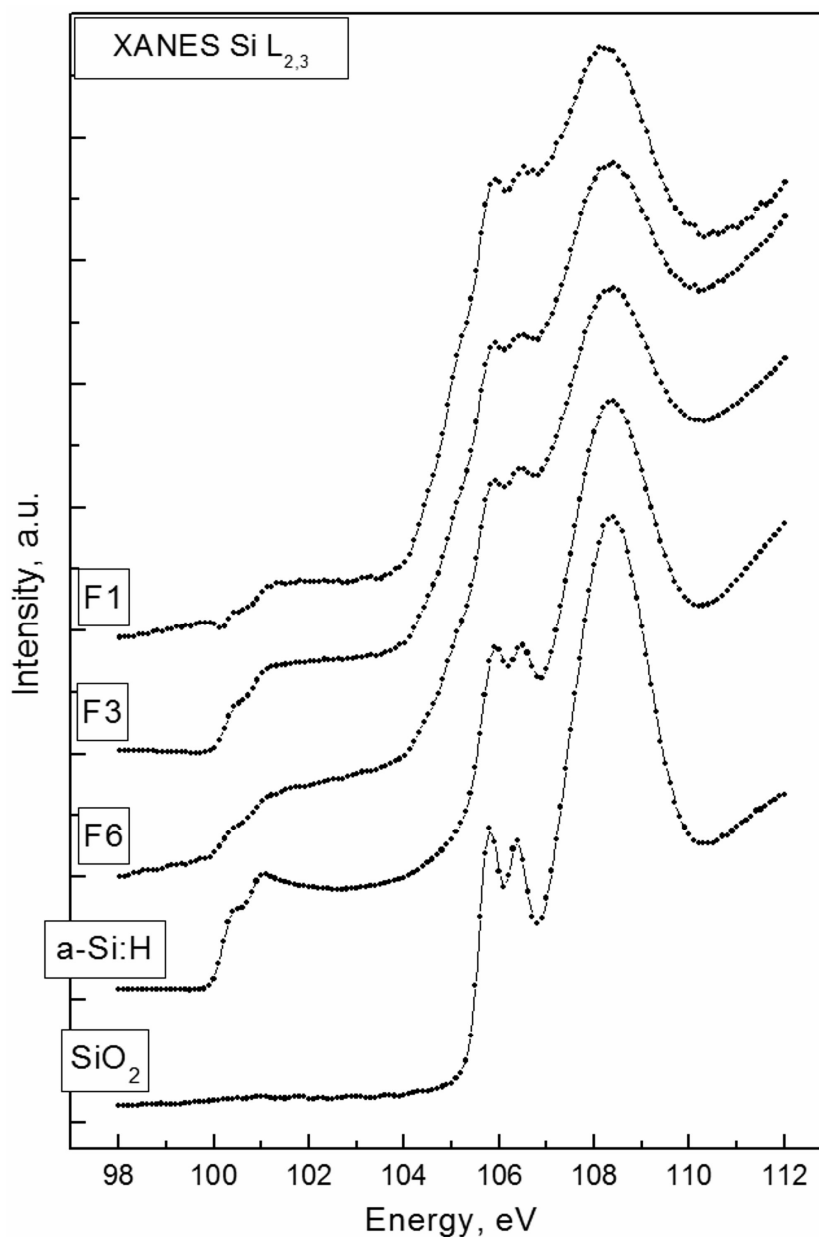


Рис. 53. Si L_{2,3} спектры КВ образцов F1 (30 °C), F3 (190 °C), F6 (415 °C) и эталонных образцов a-Si:H, SiO₂. Глубина информативного слоя 5 нм.

На Рис. 53 приведем синхротронные Si L_{2,3} спектры КВ исследованных образцов F1, F3, F6, а также для удобства сравнения аморфного кремния a-Si:H, покрытого естественным оксидом, и термической 40 нм пленки SiO₂.

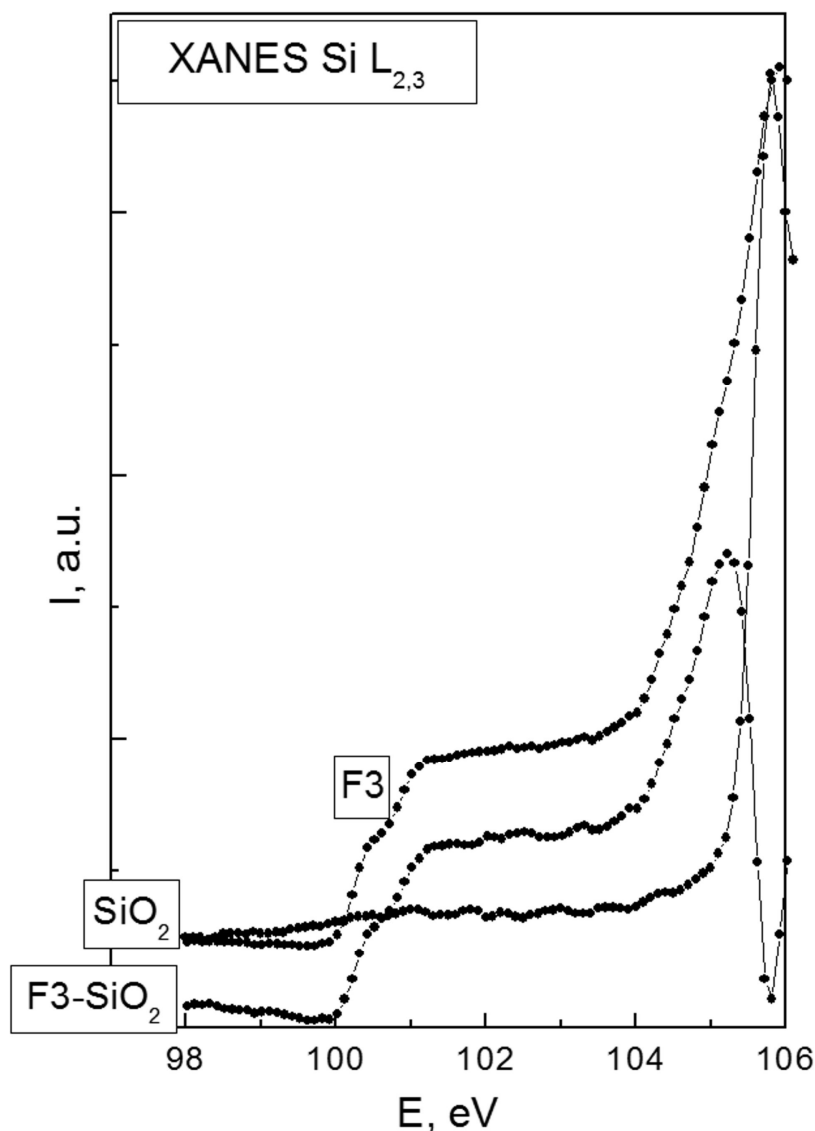


Рис. 54. Si $L_{2,3}$ спектры КВ SiO_2 и F3 (190 °C) и их разностный спектр в области энергий 98-106 эВ. Глубина информативного слоя 5 нм.

Как видно, спектры исследуемых образцов имеют схожую тонкую структуру, которая в области 100-104 эВ в наибольшей степени соответствует спектру аморфного кремния a-Si:H (Рис. 53), с характерной достаточно простой структурой из-за размытия плотности состояний в аморфном кремнии.

Положения основных спектральных особенностей края поглощения в энергетической области при $h\nu > 105$ эВ этих же образцов, 106, 106.6, 108.5 эВ, соответствует оксиду кремния, однако их относительная интенсивность указывает на ряд отличий от эталонного SiO_2 и существенное размытие этой структуры.

Размытие тонкой структуры в области дублетного максимума 106.0 эВ и 106.6 эВ (Рис. 53) аналогично тому, как это наблюдается в Si L_{2,3} спектре КВ естественного оксида на поверхности a-Si:H и особенно c-Si по сравнению с L_{2,3} спектром КВ кремния в достаточно толстом термическом оксиде. Такое размытие тонкой структуры в естественном оксиде очевидно обусловлено наличием в поверхностном оксиде различных степеней окисления атомов кремния, в которых энергия связи Si 2p (L_{2,3})-уровней заметно отличается [158, 159]. Так как в исследуемых плёнках субоксида согласно изложенным выше данным по эмиссии рентгеновского излучения мы имеем дело с композитом из различных оксидов, то размытие Si L_{2,3} - КВ в них также обусловлено наложением спектров от различных кремний-кислородных конфигураций в этих плёнках. Кроме того, в субоксидных плёнках по сравнению с SiO₂ отчетливо наблюдается затягивание края поглощения в низкоэнергетическую сторону почти на 1.5 эВ (Рис. 54). При этом на достаточно пологом крае можно обнаружить слабо выраженное плечо. Если взять разность спектров КВ в области 98-106 эВ, например, образца F3 и эталона SiO₂, при этом перенормировать спектры так, чтобы в максимумах 106 эВ и на фоне перед краем в области 98-100 эВ эти спектры совпали, то мы увидим на разностном спектре появление дополнительного максимума при E ≈ 105.2 эВ (Рис. 54). Подобное затягивание края поглощения и появление дополнительной низкоэнергетической структуры может означать опускание дна зоны проводимости в нанофазе субоксида по сравнению с SiO₂ и уменьшением оптической ширины запрещенной зоны. Этот результат хорошо согласуется с данными работы [148, 151], в которых для пленок SiO_x наблюдали сдвиг края поглощения в сторону меньших энергий при уменьшении содержания кислорода в пленке.

Таким образом, исследование пленок a-SiO_x:H методом спектроскопии квантового выхода показали, что поверхностные слои до 5 нм также представляют композит на основе аморфного кремния и оксидов различной стехиометрии [157].

Поверхностные (~ 5 нм) и более глубокие слои до ~ 60 и 120 нм представляют собой композит на основе аморфного кремния и оксидов кремния различной степени окисления. Увеличение температуры подложки при осаждении пленки в целом приводит к росту содержания оксидов в пленке прежде всего в более глубоких слоях, что говорит об образовании оксидов уже в процессе роста пленки. Кроме того, показано, что присутствие в составе пленки кроме SiO_2 субоксидов приводит к появлению заметной плотности свободных состояний ниже дна зоны проводимости в SiO_2 , но выше, чем в a-Si:H .

4.3. Выводы

Изучение особенностей электронного строения и фазового состава плёнок $\text{a-SiO}_x\text{H}$, полученных при помощи газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой, показало, что вблизи поверхности ~ 5 нм и вплоть до ~ 120 нм сформированные пленки являются композитами на основе аморфного кремния и оксидов Si. С ростом температуры подложки осаждение пленки в общем ведет к увеличению содержания оксидов кремния, в первую очередь, в глубоких слоях на стадии формирования плёнки. Более того, ниже дна зоны проводимости в SiO_2 , но выше, чем в аморфном кремнии, наблюдается заметная плотность свободных электронных состояний.

Глава 5. Особенности электронно-энергетического спектра и атомного строения пленок полуизолирующего поликристаллического кремния, сформированных химическим осаждением из газовой фазы

Пленки полуизолирующего поликристаллического кремния (SIPOS - seminsulating polycrystalline silicon) востребованы в качестве замены пленок оксидов или нитридов кремния, используемых для пассивации высоковольтных приборов, применяемых в производстве, в частности, АО ВЗПП "Микрон" (г. Воронеж) для стабилизации свойств структур, рабочих характеристик и надежности полупроводниковых приборов (например, для высоковольтных интегральных схем). В данной главе детально рассмотрим особенности атомного и электронного строения и фазового состава плёнок SIPOS с толщинами менее 500 нм на подложках кремния (111) и (100), сформированных в АО ВЗПП "Микрон" методом химического осаждения при низком давлении с вариацией параметров в рамках используемых технологических процессов [160]. Основные детали процесса формирования плёнок SIPOS приведены в Главе 2.

5.1. Влияние технологических условий формирования на электронно-энергетический спектр полуизолирующего поликристаллического кремния

Рассмотрим УМРЭС Si $L_{2,3}$ спектры образцов с пленками SIPOS и как и в предыдущих разделах приведем точками экспериментальные спектры, а сплошной линией результаты моделирования. Изучение каждого образца методом УМРЭС проводилось при ускоряющих напряжениях рентгеновской трубки спектрометра РСМ-500: 1, 2, 3, 6 кВ, что соответствовало глубинам от 10 до 120 нм (см. Главу 2). В качестве эталонов для моделирования использовались следующие: кристаллический кремний c-Si, аморфный кремний a-Si:H, нестехиометрические субоксиды SiO_{0,47} и SiO_{1,3} и диоксид SiO₂ (Рис. 24).

После соответствующего рисунка мы будем приводить в таблицах численные результаты моделирования.

На Рис. 55 приведем данные для образца № 55. Согласно информации, представленной в главе 2, данный образец формировался без присутствия закиси азота в составе газовой смеси, и имел скорость роста 10.3 нм/мин.

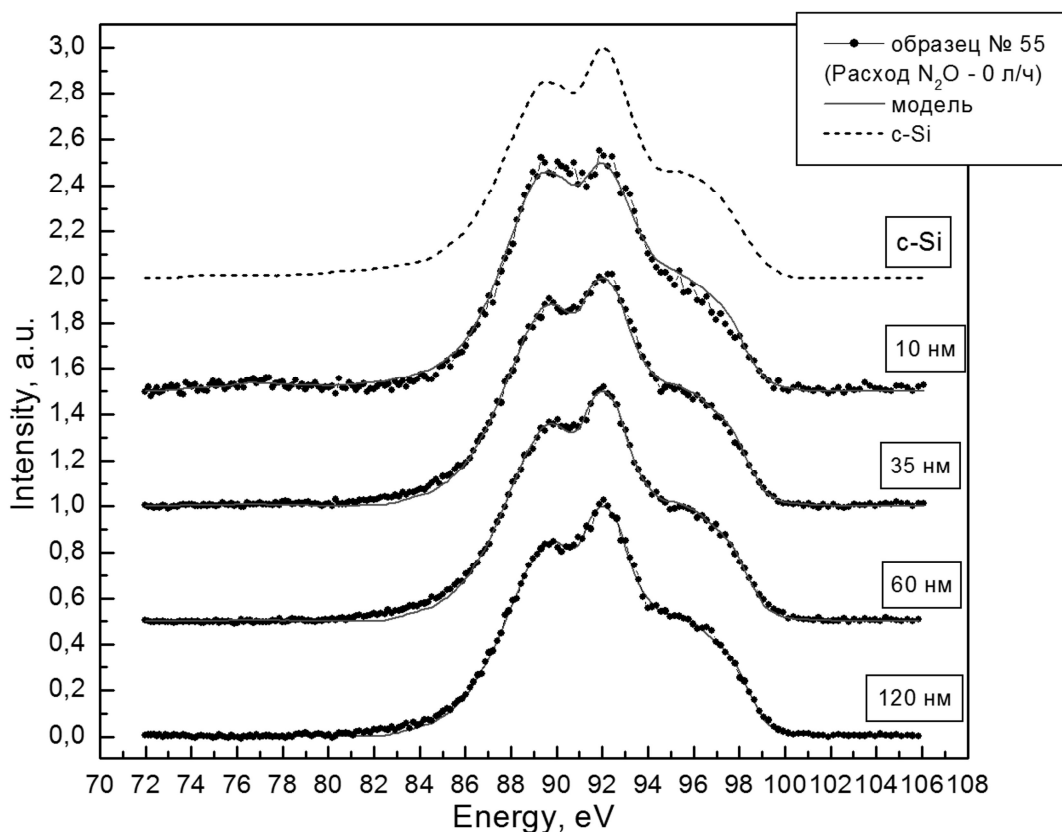


Рис. 55. Рентгеновские эмиссионные Si L_{2,3} - спектры образца № 55 SIPOS/Si (100), полученного при расходе закиси азота 0 л/ч (скорость роста пленки 10.3 нм/мин, содержание кислорода по данным микроанализа 2.9 ат. %). Сверху штриховой линией приведен Si L_{2,3} спектр монокристаллического кремния.

Распределение основных особенностей плотности валентных состояний этого образца для всех изученных глубин анализа достаточно близко эталону кристаллического кремния. Наблюдаются все характерные спектральные особенности: при ~ 89.5 эВ, 92 эВ и 97 эВ. Однако вблизи потолка валентной зоны (от 94 до 97 эВ) наблюдается увеличение плотности электронных состояний. Рост плотности состояний у потолка валентной зоны может быть

обусловлен нарушениями в структурной сетке атомов, аналогично тому, как это происходит в аморфных полупроводниках [161] и хорошо проявляется в Si L_{2,3} спектрах а-Si [162]. Полученные данные могут свидетельствовать о возможном незначительном разупорядочении в структурной сетке атомов кремния сформированной пленки. Наблюдаемый эффект нарушения порядка в атомном строении пленки плавно растет с увеличением глубины информативного слоя. Результаты математического моделирования (Табл. 9) подтверждают вышесказанное заметным вкладом фазы аморфного кремния. Отметим также присутствие в составе поверхностных слоев пленки и фазы субоксида кремния с достаточно низкой степенью окисления. В целом представляется возможным утверждать, что "исходный" образец (№ 55) представляет собой пленку поликристаллического кремния с заметным вкладом разупорядочения в структурной сетке и содержащего на поверхности пленки оксид с низкой степенью окисления.

Табл 9. Результаты анализа фазового состава образца № 55 SIPOS/Si (100), полученного при расходе закиси азота 0 л/ч (скорость роста плёнки 10.3 нм/мин, содержание кислорода по данным микроанализа 2.9 ат. %).

Глубина анализа, нм	a-Si:H, мол. %	c-Si, мол. %	SiO _{0.47} , мол. %	SiO _{1.3} , мол. %	SiO ₂ , мол. %	Погрешность, %
10	0	59	41	0	0	8
35	14	69	17	0	0	5
60	14	76	10	0	0	4
120	20	80	0	0	2	3

Существенная перестройка электронного строения, состава и структуры происходит при добавлении закиси азота в реакторную смесь. Образец № 56 был сформирован при минимальном расходе N₂O, а УМРЭС Si L_{2,3} спектры, представленные на Рис. 56, претерпевают существенные изменения по сравнению с рентгеноспектральными данными "исходного" образца № 55 (Рис.

55). В целом при всех глубинах информативного слоя распределение основных спектральных особенностей указывает на заметное разупорядочение в структуре пленки. Плотность состояний в целом увеличена и имеет куполообразную форму, а основные спектральные особенности размыты. Это делает форму экспериментального спектра близкой к эталонному спектру аморфного кремния (Рис. 56 и 24). Причем наблюдаемый эффект остается в целом стабильным с увеличением глубины информативного слоя.

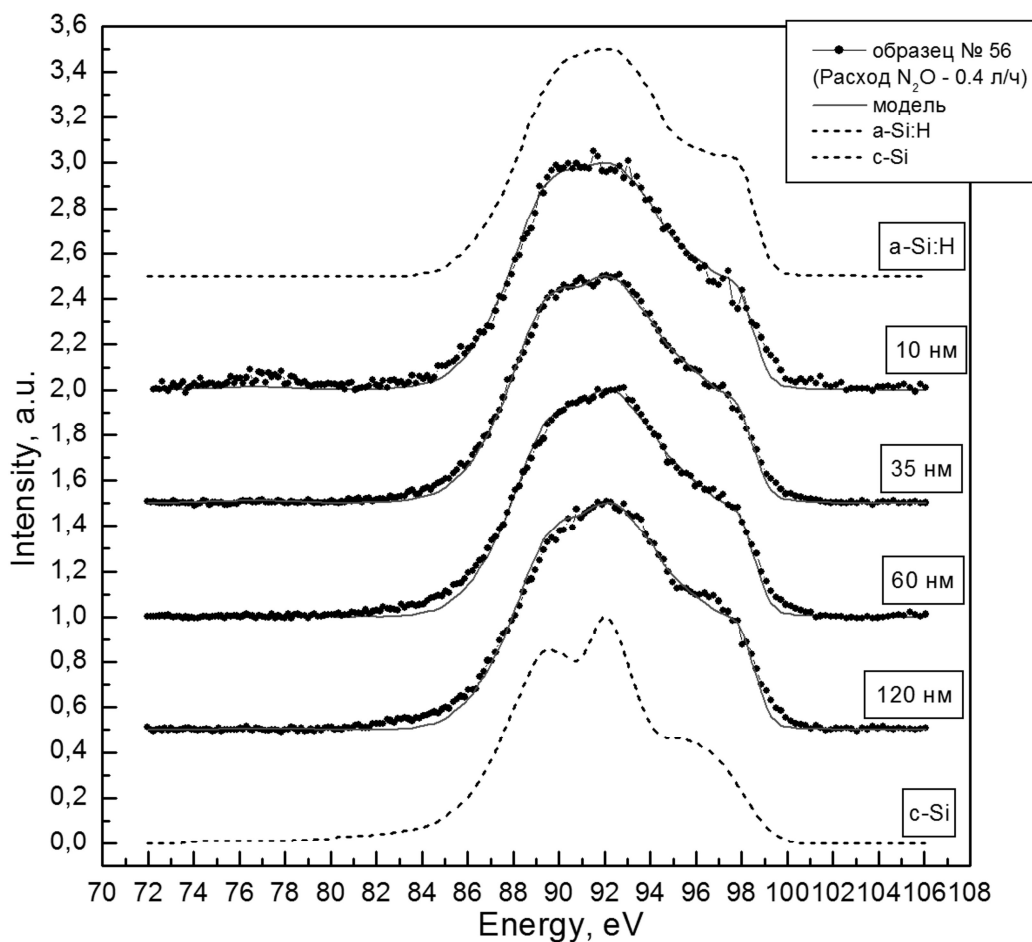


Рис. 56. Рентгеновские эмиссионные Si L_{2,3} - спектры образца № 56 SIPOS/Si (100), полученного при расходе закиси азота 0.4 л/ч (скорость роста пленки 7.5 нм/мин, содержание кислорода по данным микроанализа 12.7 ат. %). Приведены Si L_{2,3} спектры эталонных образцов a-Si:H и c-Si (штриховыми линиями).

Табл. 10. Результаты анализа фазового состава образца № 56 SIPOS/Si (100), полученного при расходе закиси азота 0.4 л/ч (скорость роста пленки 7.5 нм/мин, содержание кислорода по данным микроанализа 12.7 ат. %).

Глубина анализа, нм	a-Si:H, мол. %	c-Si, мол. %	SiO _{0.47} , мол. %	SiO _{1.3} , мол. %	SiO ₂ , мол. %	Погрешность, %
10	66	7	21	0	6	9
35	58	16	18	0	8	5
60	72	17	0	0	11	6
120	78	13	0	0	9	7

Как и в случае "исходного" образца, полуколичественный анализ фазового состава показывает незначительное окисление поверхностных слоев, так как в результате значительного по времени нахождения образцов на воздухе наблюдается вклад эталона SiO_{0.47} ~20%. Однако по нашему мнению наиболее интересным результатом является то, что введение закиси азота меняет характер распределения плотности состояний кремния от свойственного упорядоченному кремнию (в том числе поликристаллическому) до аморфного кремния. Математическое моделирование экспериментальных спектров, указывает на преобладание фазы аморфного кремния (60-80 мол. %) и появление фазы SiO₂ (8-10 мол. %) в объеме пленки, а также на незначительное присутствие фазы упорядоченного кремния (вклад эталона c-Si, Табл. 10).

Дальнейшее увеличение (в 2 раза) содержание закиси азота в газовой смеси реактора при некотором уменьшении скорости роста пленки до 7 нм/мин для образца № 49 сохраняет описанную тенденцию разупорядочения в структурной сетке атомов кремния формирующейся пленки SIPOS. На Рис. 57 приведены УМРЭС Si L_{2,3} спектры образца № 49, а далее в Табл. 11 приведены данные по анализу фазового состава. Единственным заметным отличием от образца № 56 является наблюдаемое более заметное окисление поверхностного слоя (10 нм) с вкладом эталона SiO_{0.47} (60 %) и небольшой рост вклада SiO₂ в объеме.

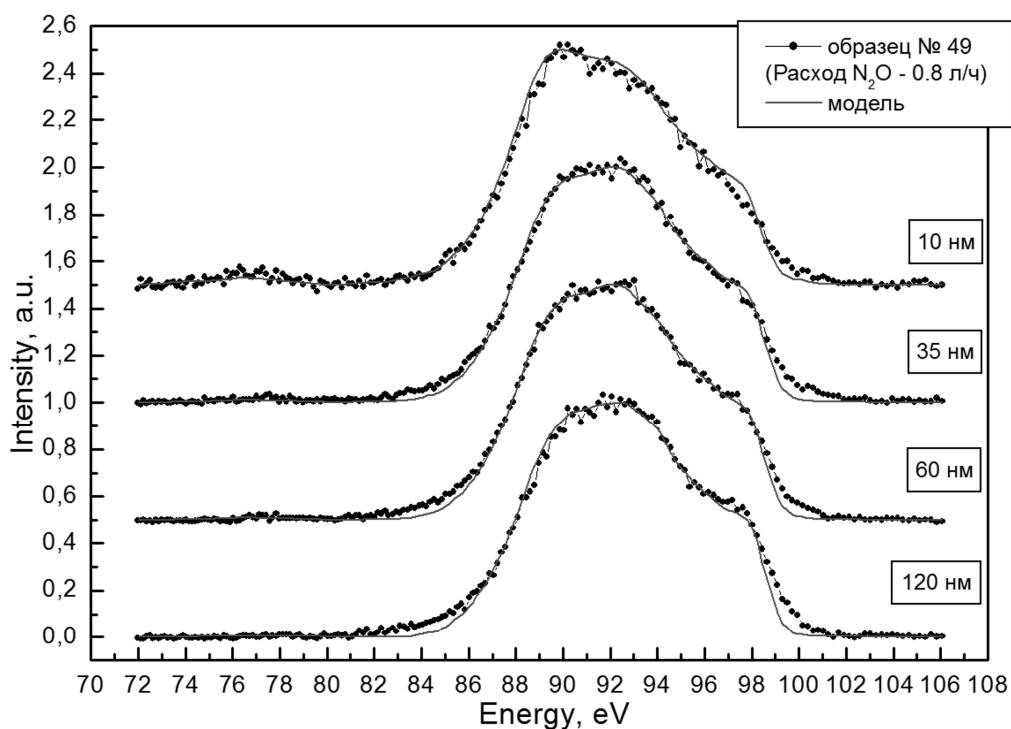


Рис. 57. Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры образца № 49 SIPOS/Si (111), полученного при расходе закиси азота 0.8 л/ч (скорость роста пленки 7.0 нм/мин, содержание кислорода по данным микроанализа 19.7 ат. %).

Табл. 11. Результаты анализа фазового состава образца № 49 SIPOS/Si (111), полученного при расходе закиси азота 0.8 л/ч (скорость роста пленки 7.0 нм/мин, содержание кислорода по данным микроанализа 19.7 ат. %).

Глубина анализа, нм	a-Si:H, мол. %	c-Si, мол. %	SiO _{0.47} , мол. %	SiO _{1.3} , мол. %	SiO ₂ , мол. %	Погрешность, %
10	36	0	60	4	0	6
35	72	8	10	0	10	6
60	71	9	9	0	11	6
120	88	0	0	0	12	7

Однако дальнейшее увеличение расхода N_2O до 1.0 л/ч для образца № 52 приводит к более заметному окислению пленки, о чем свидетельствует дальнейшая перестройка плотности состояний в валентной зоне, и прежде всего к ее росту в области 94.5 эВ, то есть в области характерной для гибридованных Si

3s - O 2p состояний (Рис. 24), а с увеличением глубины информативного слоя заметно проявляется максимум при 92 эВ (Рис. 58), что может быть связано с увеличением вклада спектра кристаллического кремния (см. Табл. 12).

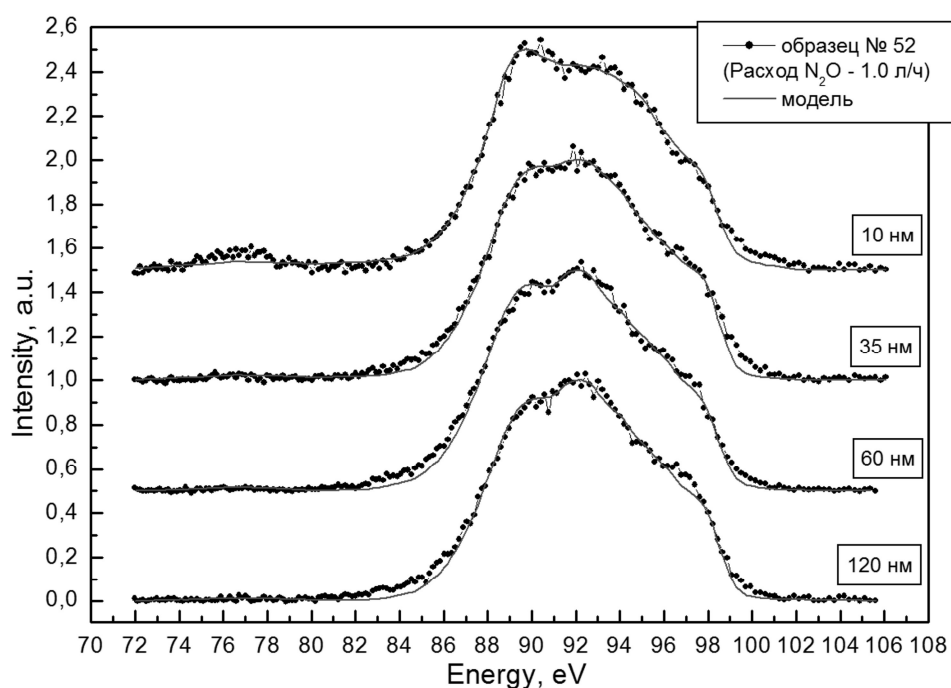


Рис. 58 Рентгеновские эмиссионные Si L_{2,3} - спектры образца № 52 SIPOS/Si (111), полученного при расходе закиси азота 1.0 л/ч (скорость роста пленки 6.2 нм/мин, содержание кислорода по данным микроанализа 21.6 ат. %).

Табл. 12. Результаты анализа фазового состава образца № 52 SIPOS/Si (111), полученного при расходе закиси азота 1.0 л/ч (скорость роста пленки 6.2 нм/мин, содержание кислорода по данным микроанализа 21.6 ат. %).

Глубина анализа, нм	a-Si:H, мол. %	c-Si, мол. %	SiO _{0.47} , мол. %	SiO _{1.3} , мол. %	SiO ₂ , мол. %	Погрешность, %
10	36	0	36	28	0	7
35	61	8	16	5	10	7
60	40	27	18	0	15	7
120	57	23	4	0	16	7

Наблюдаемая перестройка электронного строения пленки SIPOS образца № 52 говорит о сохранении заметного разупорядочения в локальном окружении

атомов кремния. Данные моделирования спектральных кривых и результаты оценки изменений фазового состава пленки, приведенные в Табл. 12, подтверждают вышесказанное. Несмотря на значительное содержание фазы аморфного кремния в поверхностном слое показан вклад промежуточных оксидов, а с увеличением глубины - вклад SiO_2 в количестве, превышающем ошибку моделирования в 2 раза. В то же время с увеличением глубины анализа вклад упорядоченного кремния также растет.

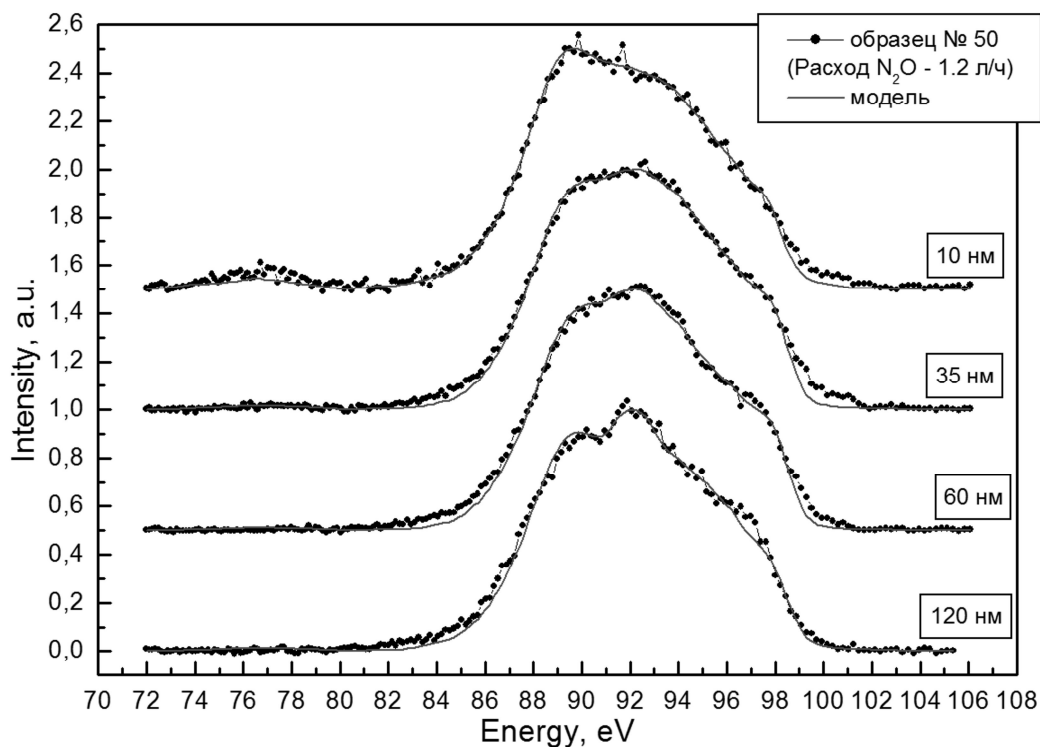


Рис. 59. Рентгеновские эмиссионные Si L_{2,3}-спектры образца № 50 SIPOS/Si (111), полученного при расходе закиси азота 1.2 л/ч (скорость роста пленки 5.8 нм/мин, содержание кислорода по данным микроанализа 24.9 ат. %).

Наконец для последнего образца пленки SIPOS № 50, полученной при максимальном расходе закиси азота в 1.2 л/ч и минимальной скорости роста 5.8 нм/мин тенденция к увеличению содержания оксида в пленке и кристаллических включений, показанная для предыдущего образца, проявляется еще заметнее. Так специфика распределения плотности состояний поверхностного слоя по-прежнему указывает на его значительное окисление (Рис. 59), далее с увеличением глубины информативного слоя до 35, 60 нм проявляется особенность

при 92 эВ, распределение плотности состояний валентной зоны имеет ярко выраженную тонкую структуру.

Табл. 13. Результаты анализа фазового состава образца № 50 SIPOS/Si (111), полученного при расходе закиси азота 1.2 л/ч (скорость роста пленки 5.8 нм/мин, содержание кислорода по данным микроанализа 24.9 ат. %).

Глубина анализа, нм	a-Si:H, мол. %	c-Si, мол. %	SiO _{0.47} , мол. %	SiO _{1.3} , мол. %	SiO ₂ , мол. %	Погрешность, %
10	19	0	69	0	12	5
35	60	10	12	0	18	5
60	64	15	7	0	14	6
120	34	39	9	0	18	6

Данные по фазовому анализу, приведенные в Табл. 13, подтверждают правильность обсуждения деталей тонкой структуры зарегистрированных УМРЭС Si L_{2,3} спектров для образца пленки SIPOS № 50. Надежно показан вклад диоксида кремния на всех глубинах информативного слоя, при том, что поверхностному слою характерно наличие субоксида, как и в случае предыдущего образца. Отмечается заметное присутствие фазы упорядоченного кремния совместно с фазой аморфного кремния.

Для всех образцов пленок SIPOS в спектрах, полученных при напряжении 1 кВ (глубина информативного слоя 10 нм), мы можем отметить появление сателлитов с максимумом около 77 эВ, который, как известно, соответствует энергетическому положению O 2s - орбитали, гибридизованной с Si 3s-орбиталью кремния (Рис. 55-59). При этом исследованным образцам свойственно то, что форма спектра, полученного при напряжении 1 кВ, наиболее близка к спектру эталонного образца субоксида с низкой степенью окисления SiO_{0.47}.

При увеличении глубины информативного слоя от 35 до 120 нм в спектрах образцов наблюдается преобладание в фазы аморфного гидрогенизированного

кремния a-Si:H, незначительно кристаллизованного в более глубоких слоя образцов (например, №50). Образец №56 с наибольшим содержанием фазы аморфного кремния имеет наименее окисленную поверхность (Рис. 56).

Сопоставляя особенности распределения плотности валентных состояний пленок SIPOS, полученных при различных режимах, можно заключить, что присутствие закиси азота N_2O в составе газовой среды, напускаемой в объем реактора, является ключевым фактором, приводящим к эффективному образованию аморфного кремния, иначе к разупорядочению в структурной сетке атомов кремния на этапе формирования пленки. Для образца № 55 в состав рабочей смеси не была добавлена закись азота N_2O , и мы наблюдаем присутствие спектральных особенностей свойственных кристаллическому кремнию (~ 92 эВ и 89.5 эВ) и при отсутствии каких бы то ни было следов нитридных либо оксинитридных фаз, даже неупорядоченных (аморфных). В самом деле, характерным признаком наличие нитрида или оксинитрида кремния является длинноволновый сателлит в области 2s орбитали азота (~ 82 эВ). Для сравнения на Рис. 60 приведем эталонные спектры монокристаллического кремния, диоксида кремния и нитрида кремния Si_3N_4 [160]. Нетрудно заметить, что образование химических связей кремния с азотом изменяет энергетическое положение всех максимумов Si $L_{2,3}$ полосы нитрида кремния, еще сильнее, чем это наблюдается в валентной зоне диоксида кремния по сравнению с монокристаллическим кремнием.

Весь спектр нитрида кремния смещается в область высоких энергий (Рис. 60). Таким образом, представляется возможным утверждать о том, что в образце SIPOS отсутствуют заметные химические связи атомов кремния и азота.

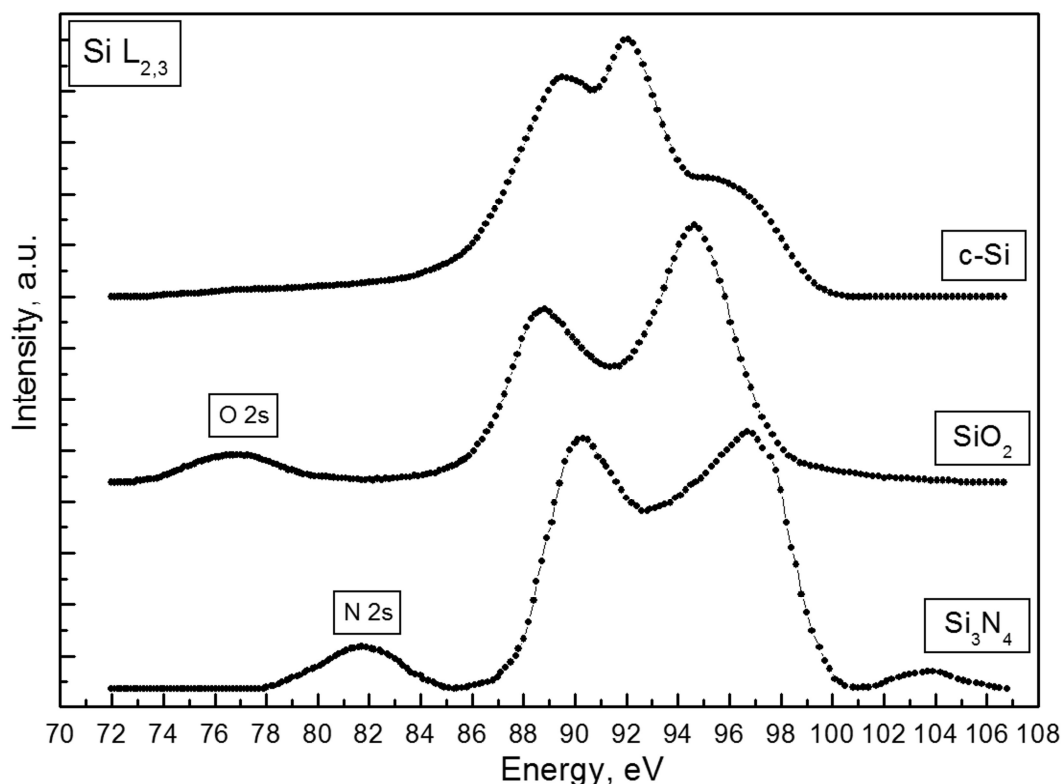


Рис. 60. Сопоставление эталонных спектров монокристаллического кремния, диоксида и нитрида кремния.

Наши полуколичественные оценки содержания оксидов кремния согласуются и с данными микроанализа, проделанными независимо (раздел 2.1.3), согласно которым содержание кислорода в пленке растет с увеличением расхода закиси азота в реакторной смеси. В то же время рассмотренные особенности формирования полуизолирующих поликристаллических слоев кремния не исключают содержание субоксидов кремния (см. содержание $\text{SiO}_{0,47}$). Наконец отметим, что увеличение глубины информативного слоя вплоть до 120 нм показывает наличие фазы оксида кремния по всей толщине. Здесь необходимо напомнить, что метод УМРЭС является неразрушающим, а это исключает возможность перемешивания атомов свойственную фотоэлектронной спектроскопии с профилированием.

Сопоставление режимов формирования всех изученных пленок с полученными методом УМРЭС данными позволяет предположить, что существует определенный порог перехода кристаллических кремниевых слоев

в аморфные, когда содержание несвязанного и связанного кислорода в пленках превышает ~10%.

Более того, если сопоставить данные для образцов, полученных в значительном присутствии закиси азота (№ 52 и 50), Рис. 58 и 59, и в то же время при минимальных скоростях роста представляется возможным отметить следующее. Малая скорость роста при достаточно высокой температуре формирования может способствовать упорядочению в локальном окружении атомов кремния формируемой пленки. В то же время для этих образцов отмечается существенный вклад фазы аморфного кремния (Табл. 12 и 13). Поэтому наблюдаемые особенности перестройки плотности состояний валентной зоны не исключают формирование наночастиц упорядоченного кремния малых размеров - нанокристаллов в преимущественно аморфной пленке SIPOS. В то же время исходный образец № 55 (с максимальной скоростью роста в 10.3 нм/мин) кроме фазы упорядоченного кремния содержит фазу неупорядоченного кремния (Рис. 55, Табл. 9). По нашему мнению это также может быть связано с формированием кристаллитов кремния, но существенно меньшего размера. Для оценки размера кристаллитов и подтверждения формирования кристаллических фаз в этих пленках мы применили метод рентгеновской дифракции.

5.2. Структурные изменения пленок полуизолирующего поликристаллического кремния

Перейдем к рентгенодифракционным исследованиям слоев SIPOS на подложке Si (100). Дифрактограммы, полученные в интервале углов 2θ от 40 до 80 градусов, представлены на Рис. 61 для образцов 49, 50, 52, 56, 55, а также для поликристаллического кремния (poly-Si). Дифрактограмма poly-Si - порошка поликристаллического кремния, который был получен растиранием в агатовой ступке монокристаллической пластины, приведена здесь для сравнения в качестве эталонной. Она содержит дифракционные рефлексы от плоскостей с индексами (111), (220), (311), что совпадает со значениями

межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с международной базой данных порошковой дифракции [163].

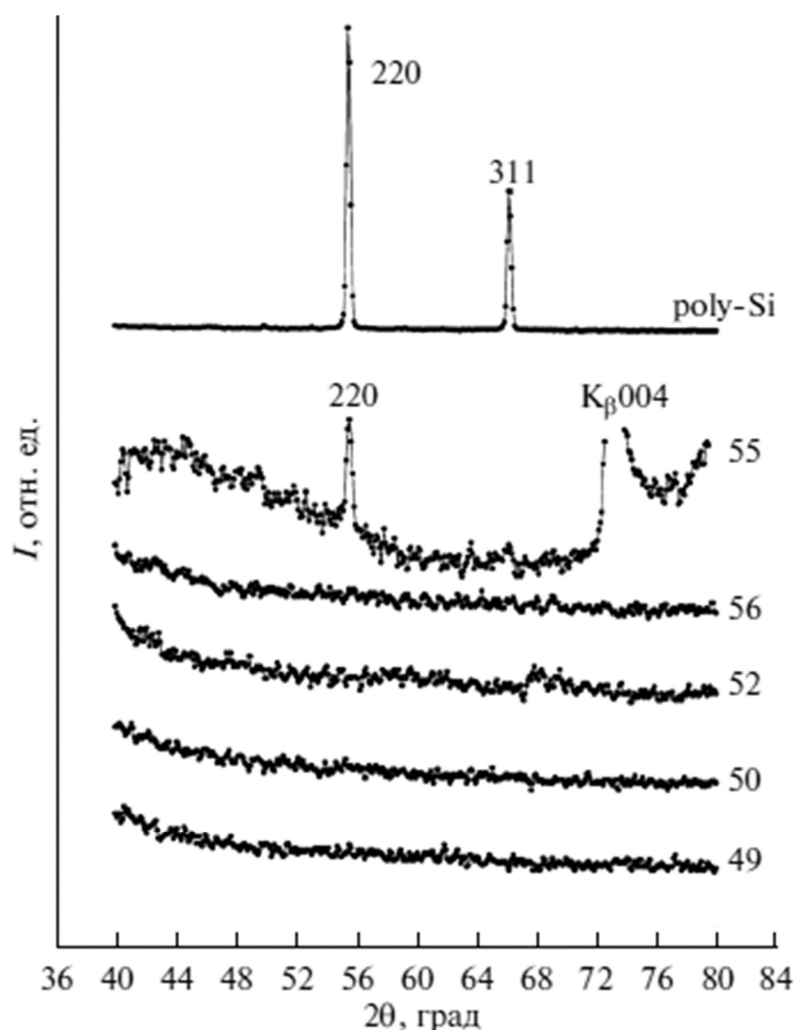


Рис. 61. Дифрактограммы образцов SIPOS/Si и эталонного поликремния.

Рентгенодифракционные результаты показали, что все образцы, которые осаждались на подложки кремния (100) в присутствии закиси азота в реакторе, являются аморфными. Исключение составлял "исходный" образец №55, осажденный без добавления N_2O . Данные результаты согласуются с результатами ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии представленными в предыдущем разделе.

Поскольку были получены только слабые отражения (220), то на Рис. 62 представлена дифрактограмма в расширенном диапазоне углов 2θ (от 20 до 80) для исходного образца №55 в сопоставлении с эталоном поликремния. Сравнение дифрактограмм показывает, что для образца №55 отношение

интенсивностей рефлексов (111) и (220), которое характерно для poly-Si, является нарушенным в пользу рефлекса (220). В этом исходном образце SIPOS рефлексы (111) оказались по интенсивности слабыми, в то время как для poly-Si они являются интенсивными (Рис. 62).

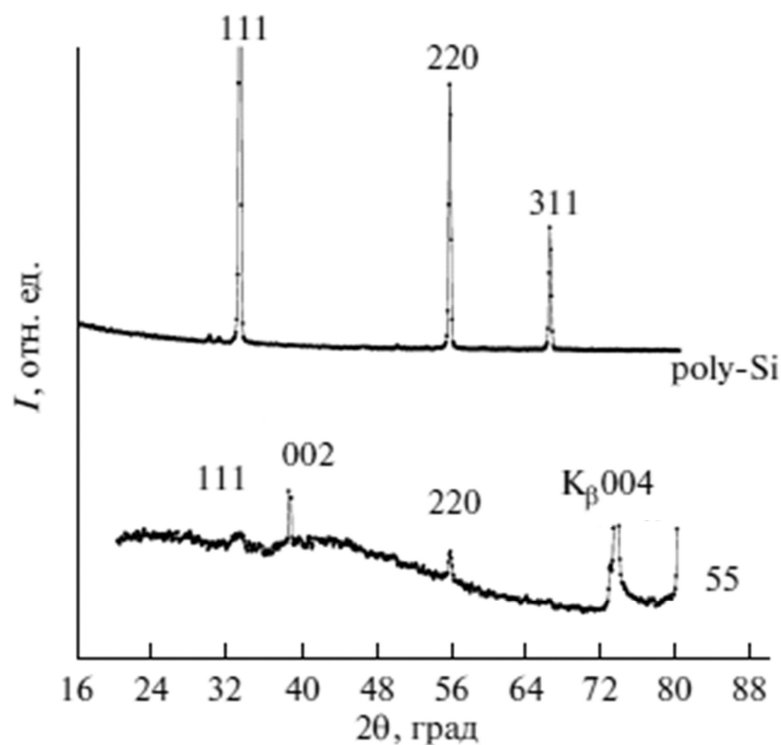


Рис. 62. Дифрактограммы исходного образца пленки SIPOS/Si и эталонного поликремния.

Полученные результаты для образца №55 могут быть вызваны ориентирующим действием подложки. Кроме того, нами было замечено, что рефлекс (220) пленки более широкий, чем в эталонном кремнии. Чтобы рассмотреть более детально форму рефлексов и определить размеры кристаллитов этих образцов, рефлексы кремния (220) были сняты более подробно в пошаговом режиме с большим накоплением и представлены на Рис. 63. Также на этом рисунке представлена линия отражения от плоскости (220) поликремния, взятая за эталонную. Сравнивая эталонный образец и экспериментальные, видно, что у образцов SIPOS линии отражения от плоскости (220) почти в два раза шире, чем соответствующие линии у эталонного образца. Данное уширение дифракционных линий свидетельствует

о малости областей когерентного рассеяния отражающих кристаллов, а также свидетельствует о наличии нанокристаллов кремния в слоях SIPOS.

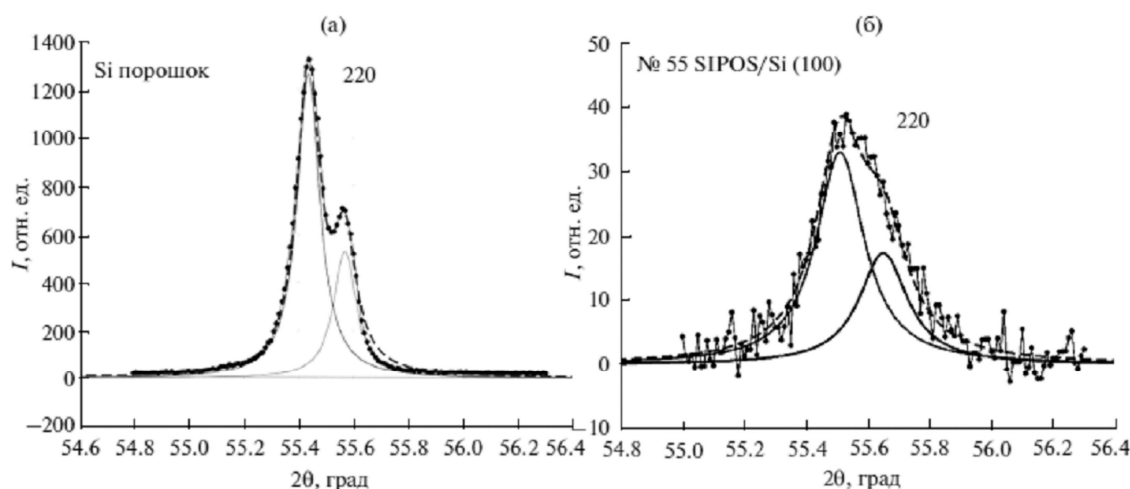


Рис. 63. Дифракционные отражения (220), полученные в пошаговом режиме, а также результаты разложения на компоненты дублета $Co K\alpha_1$ и $Co K\alpha_2$ аппроксимирующими функциями Лоренца: (а) порошок поликристаллического кремния, (б) "исходный" образец №55 SIPOS/Si (100), полученный без добавления N_2O в потоке SiH_4 .

Дифрактограммы получали с использованием кобальтового излучения, в связи с этим при разложении важно учесть разрешение дублета $Co K\alpha_1$ и $Co K\alpha_2$. Рефлекс кремния (220) был разложен аппроксимирующими функциями Лоренца, данные по разложению приведены также на Рис. 63.

Известно, что по уширению дифракционной линии $K\alpha_1$ можно судить о малости областей когерентного рассеяния и, используя формулу Дебая-Шеррера [164], можно оценить средний размер нанокристаллов кремния в

полученных слоях. Формула Дебая-Шеррера имеет вид $L = \frac{\lambda}{\beta \cos\theta}$, где, $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$, B – полуширина линии образца, b – полуширина линии эталона (в данном случае поликристаллического порошка кремния); λ - длина волны $Co K\alpha_1$ (1,7902 Å); θ - угол отражения линии (220). Значения брэгговских углов 2θ

для компоненты $K\alpha_1$ по результатам разложения, значения полуширины линии $K\alpha_1$, размеры кристаллов в слоях SIPOS образца №55 представлены в Табл. 14.

Табл. 14. Оценки размеров кристаллитов слоя SIPOS по данным метода рентгеновской дифракции.

Название образца	$2\theta K\alpha_1$, град.	Полуширина $K\alpha_1$, град.	Размер нано кристаллов, нм
55 SIPOS/Si(100)	55,51	0,19	72
Poly-Si порошок	55,52	0,11	

Итак, согласно проделанным оценкам средний размер кристаллов слоя SIPOS составляет около 70 нм. Образованию нанокристаллов способствует видимому химическое осаждение из газовой фазы при достаточно низкой температуре 638 °С - в отсутствии закиси азота в случае образца №55. Отметим также, что нанокристаллы образуются с преимущественной ориентацией в направлении [114], что соответствует ориентации плоскости подложки.

Данные по среднему размеру нанокристаллов "исходного" образца SIPOS № 55 позволяют подтвердить наши предположения, сделанные по результатам рентгеноспектральных УМРЭС исследований, обнаруживающих небольшое сглаживание плотности валентных состояний по Si $L_{2,3}$ спектрам образца № 55, приведенным в предыдущем разделе. А именно, факт образования частиц достаточно малых размеров - нанокристаллов кремния в пленке SIPOS в результате увеличения вклада в спектр поверхностных атомов, которых могут иметь нарушение в длинах и углах связи и таким образом частичному сглаживанию плотности состояний. Кроме того, для образцов № 52 и тем более № 50, полученных в присутствии закиси азота в реакторной смеси и меньших скоростях роста, оправдывается предположение о существовании частиц упорядоченного кремния еще меньших размеров, чем в исходной пленке SIPOS, хотя рентгеновская дифракция показывает отсутствие рефлексов (Рис. 60). По нашему мнению, наблюдаемые результаты указывают на формирование

в этих образцах нанокристаллов кремния с размерами, не превышающими нескольких нанометров.

Наконец, мы провели дополнительно уточнение структуры исходного образца № 55 и образца № 50 SIPOS/Si (111), полученного при расходе закиси азота 1.2 л/ч (скорость роста пленки 5.8 нм/мин). На Рис. 64 и 65 представлены данные метода просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп Carl Zeiss Libra 120, Воронежский государственный университет, центр коллективного пользования научным оборудованием).

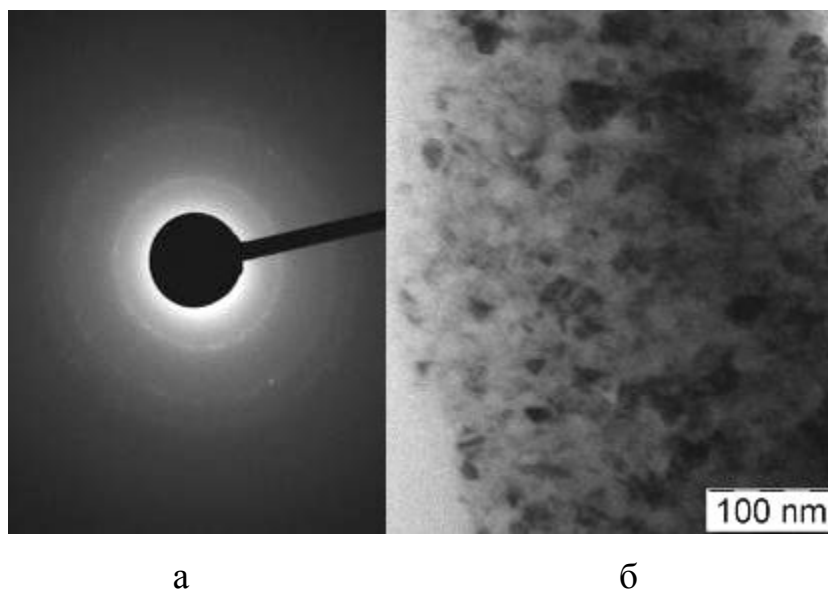


Рис. 64. Данные просвечивающей электронной микроскопии для образца исходного SIPOS №55: (а) микродифракция, (б) светлопольное изображение.

Данные ПЭМ Рис. 64 позволяют наблюдать образование зерен в структуре образца с размерами, оценка которых дает значение ~ 40 нм, а расчет межплоскостных расстояний и среднего размера формирующихся нанокристаллов подтверждает сделанную оценку. Полученные значения находятся в хорошем согласии с оценками, сделанными методом рентгеновской дифракции, что говорит о корректности сделанных выводов о формировании нанокристаллической пленки кремния исходного образца ПКЛК с размерами частиц $\sim 40-70$ нм.

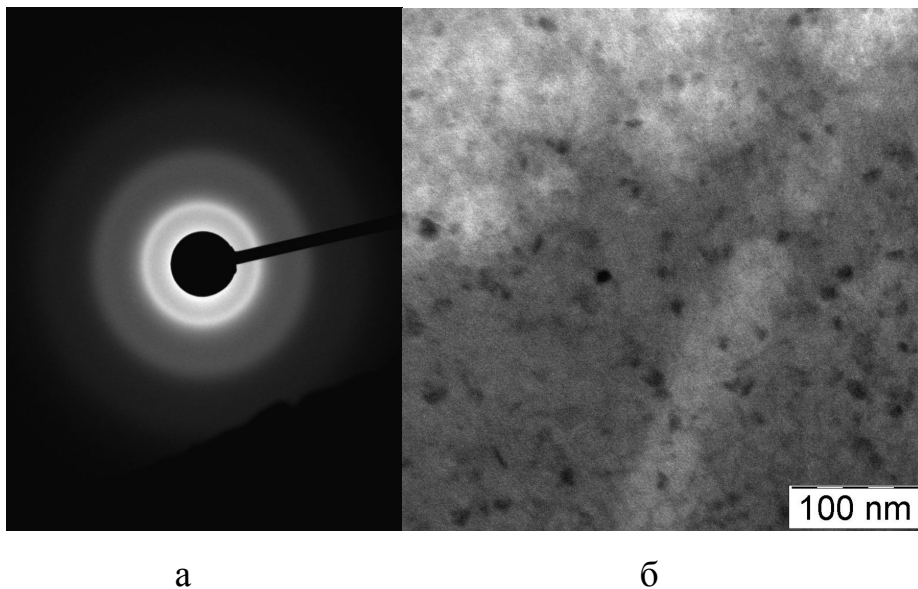


Рис. 65. Данные просвечивающей электронной микроскопии для образца № 50 SIPOS/Si (111), полученного при расходе закиси азота 1.2 л/ч (скорость роста пленки 5.8 нм/мин): (а) микродифракция, (б) светлопольное изображение.

Электронно-микроскопические данные дают возможность оценить размеры образований, формирующихся в слое поверхности образца № 50 (Рис. 65, б) как < 10 нм. О малых размерах нанокристаллов свидетельствует и заметное размытие картины микродифракции электронов (Рис. 65, б), которое не препятствует наблюдению первого кольца диаметром 3.13 Å для (111) Si, в то время как следующие два кольца сливаются. При этом результат расчета среднего размера формирующихся nc-Si ~ 7 нм (по ширине кольца) подтверждает наше предположение об образовании в образцах SIPOS при малой скорости роста и достаточно высокой температуре формирования в атмосфере с добавлением закиси азота нанокристаллов Si размерами, не превышающими нескольких нанометров.

5.3. Выводы

Исследования атомного и электронного строения, состава слоев полуизолирующего поликристаллического кремния, сформированных методом химического осаждения из газовой фазы, показали следующее. При относительно низкой температуре формирования слоев (в производственных

условиях) добавление закиси азота в состав газовой смеси реактора приводит к тому, что вместо нанокристаллического кремния происходит образование аморфного Si, содержащего оксидные фазы. Возможность образования включений nc-Si с размером менее 10 нм сохраняется при малых скоростях роста и высокой температуре. При этом наблюдается корреляция содержания оксидных фаз с данными микроанализа, показывающими содержание кислорода в образцах 3 - 25% в зависимости от используемого при росте пленки состава газовой смеси в реакторе. Показано возможное существование условного порога упорядочения структурной сетки атомов кремния аморфных слоев SIPOS при содержании кислорода менее 10 ат.%. При этом показано, что отсутствие закиси азота в газовой смеси реактора приводит к формированию нанокристаллической пленки кремния с размерами частиц ~ 70 нм.

Заключение и выводы из работы

1. С помощью метода ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии установлено, что использование модуляции плазмы на постоянном токе с вариацией времени включения и выключения магнитного поля позволяет получить пленки аморфного субоксида кремния с концентрацией кластеров аморфного кремния от 15 до 76 %.

2. Результаты спектроскопии оптического поглощения показывают уменьшение оптической ширины запрещенной до $\sim 3,2$ эВ для пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ с концентрацией кластеров 50%. По данным фотолюминесценции, размер кластеров кремния составляет $\sim 3\text{-}5$ нм в зависимости от состава аморфной пленки.

3. При большом содержании кластеров кремния (~ 50 мол. %) в плёнке $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ обнаружено аномальное поведение края рентгеновского поглощения Si , обусловленное взаимодействием синхротронного излучения с нанокластерами кремния, размеры которых сопоставимы с длиной волны в области данного края.

4. Методами рентгеновской спектроскопии показано, что пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, полученные газоструйным химическим осаждением с активацией электронно-пучковой плазмой, в поверхностных (около 5 нм) и приповерхностных (60 - 120 нм) слоях представляют собой композит на основе аморфного кремния и оксидов различной степени окисления. Увеличение температуры подложки приводит к росту содержания оксидов кремния в пленках $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ уже на этапе их формирования. При этом обнаруживается сдвиг дна зоны проводимости оксида кремния на 1-2 эВ.

5. Для полуизолирующего поликристаллического кремния, формируемого химическим осаждением при низких давлениях в рамках производственных технологий, показано влияние состава реакторной смеси на аморфизацию и окисление получаемой плёнки с возможным образованием малых нанокристаллов кремния. Установлено существование условного порога содержания кислорода выше 10 ат. % для перехода нанокристаллических слоев в аморфные.

Список литературы

1. Ундалов Ю.К. Нанокластеры кремния, $nc1-Si$, в матрице гидрированного аморфного субоксида кремния, $a-SiO_x:H$ ($0 < x < 2$) / Ю.К. Ундалов, Е.И. Теруков // ФТП. – 2015. - Т. 49, № 7. - С. 887-898.
2. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. - М.: КомКнига, 2006. - 592 с. (Синергетика: от прошлого к будущему.)
3. А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М.: Физматгиз, 2007.
4. И.П. Суздалев. Химическая физика. - 2003. - 22, 69.
5. Hamasaki M. Crystallographic study of semi-insulating polycrystalline silicon (SIPOS) doped with oxygen atoms / M. Hamasaki, T. Adachi, S. Wakayama, M. Kikuchi // J. Appl. Phys. - 1978. - Vol. 47, N. 7. - P. 3987-3992.
6. К.Л. Чопра. Электрические явления в тонких пленках. - М.: Мир, 1972.
7. Patrone L. Photoluminescence of silicon nanoclusters with reduced size dispersion produced by laser ablation / L. Patrone, D. Nelson, V.I. Safarov, M. Sentis, W. Marine, S. Giorgio // J. Appl. Phys. - 2000. - Vol. 87, N. 8. - P. 3829-3837.
8. Puzder A. Surface Chemistry of Silicon Nanoclusters / A. Puzder, A.J. Williamson, J.C. Grossman, G. Galli // Phys. Rev. Lett. - 2002. - Vol. 88, N. 9. - P. 097401.
9. Гусев О.Б. Излучение кремниевых нанокристаллов / О.Б. Гусев, А.Н. Поддубный, А.А. Прокофьев, И.Н. Яссиевич // ФТП. - 2013. - Т. 47, В. 2. - С. 147-167.
10. Guzman D. Electronic states and optical properties of silicon nanocrystals / D. Guzman, U. Corona, M. Cruz // J. Luminescence. - 2003. - Vol. 102-103. - P. 487-491.
11. Rochet F. Modification of SiO through room-temperature plasma treatments, rapid thermal annealings, and laser irradiation in a nonoxidizing atmosphere / F. Rochet, G. Dufour, H. Roulet, B. Pelloie, J. Perrière, E. Fogarassy, A. Slaoui, M. Froment // Phys. Rev. B. - 1988. - Vol. 37, N.11. - P. 6468-6477.

12. Братусь В.Я. Структурные превращения и образование нанокристаллитов кремния в пленках SiO_x / В.Я. Братусь, В.А. Юхимчук, Л.И. Бережинский, М.Я. Валах. И.П. Ворона, И.З. Индутный, Т.Т. Петренко, П.Е. Шепелявый, И.Б. Ямчук // ФТП. - 2001. - Т. 35, В. 7. - С. 854 - 860.
13. Seraphin A.A. Surface control of luminescence in silicon nanoparticles / A.A. Seraphin, S.-T. Ngiam, K.D. Kolenbrander // J. Appl. Phys. - 1996. - Vol. 80, N. 11. - P. 6429 - 6433.
14. Takagi H. Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles / H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, T. Nakagiri // Appl. Phys. Lett. - 1990. - Vol. 56, N. 24. - P. 2379 - 2380.
15. Takeoka S. Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime / S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi // Phys. Rev. B. - 2000. - Vol. 62, N. 24. - P. 16820 - 16825.
16. Drevillon B. Growth of hydrogenated amorphous silicon due to controlled ion bombardment from a pure silane plasma / B. Drevillon, J. Perrin, J. M. Siefert, J. Huc, A. Lloret, G. de Rosny, J. P. M. Schmitt // Appl. Phys. Lett. - 1983. - Vol. 42, N. 9. - P. 801 - 803.
17. Krishnan R. Effect of oxidation on charge localization and transport in a single layer of silicon nanocrystals / R. Krishnan, Q. Xie, J. Kulik, X.D. Wang, S. Lu, M. Molinari, Y. Gao, T.D. Krauss, P.M. Fauchet // J. Appl. Phys. - 2004. - Vol. 96, N. 1. - P. 654 - 660.
18. Kanzawa Y. Raman spectroscopy of Si-rich SiO₂ films: possibility of Si cluster formation / Y. Kanzawa, S. Hayashi, K. Yamamoto // J. Phys.: Condens. Matter. - 1996. - Vol. 8, N. 26. - P. 4823 - 4835.
19. Hollenstein Ch. Silicon oxide particle formation in RF plasmas investigated by infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry / Ch. Hollenstein, A.A. Howling, C. Courteille, D. Magni, S.M. Scholz, G.M.W. Kroesen, N. Simons, W. de Zeeuw, W. Schwarzenbach. // J. Phys. D: Appl. Phys. - 1998. - Vol. 31, N. 1. -P. 74 - 84.
20. Rui Y. Hydrogen-induced recovery of photoluminescence from annealed a-Si:H/a-SiO₂ multilayers / Y. Rui, D. Chen, J. Xu, Y. Zhang, L. Yang, J. Mei, Z. Ma,

Z. Cen, W. Li, L. Xu, X. Huang, K. Chen // J. Appl. Phys. - 2005. - Vol. 98. - P. 033532.

21. Biasotto C. Deposition of sacrificial silicon oxide layers by electron cyclotron resonance plasma / C. Biasotto, A.M. Dalrini, R.C. Teixeira, F.A. Bascoli, J.A. Diniz, S.A. Moshkalev, I. Doi // J. Vac. Sci. Technol. B. - 2007. - Vol. 25, N. 4. - P. 1166 - 1170.

22. Lucovsky G. Nitrogen-bonding environments in glow-discharge - deposited a-Si:H films / G. Lucovsky, J. Yang, S.S. Chao, J.E. Tyler, W. Czubyti // Phys. Rev. B. - 1983. - Vol. 28, N. 6. - P. 3234 - 3240.

23. Brodsky M.H. Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering / M.H. Brodsky, M. Cardona, J.J. Guomo // Phys. Rev. B. - 1977. - Vol. 16, N. 8. - P. 3556 - 3571.

24. Knights J.C. Electronic and structural properties of plasma-deposited a-Si:O:H - The story of O₂ / J.C. Knights, R.A. Street, G. Lucovsky // J. Non-Cryst. Solids. - 1980. - Vol. 35-36, Part 1. - P. 279 - 284.

25. Carlile R.N. Electrostatic trapping of contamination particles in a process plasma environment / R.N. Carlile, S. Geha, J.F. O'Hanlon, J.C. Stewart // Appl. Phys. Lett. - 1991. - Vol. 59, N. 10. - P. 1167 - 1169.

26. Корчагина Т.Т. Структура и оптические свойства сформированных с применением низкочастотного плазмохимического осаждения пленок SiH_x:H, содержащих нанокластеры кремния / Т.Т. Корчагина, Д.В. Марин, В.А. Володин, А.А. Попов, М. Vergnat // Физика и техника полупроводников. - 2009. - Т. 43, В. 11. - С. 1557 - 1563.

27. Качурин Г.А. О формировании нанокристаллов кремния при отжиге слоев SiO₂, имплантированных ионами Si / Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, В.А. Володин, В.Г. Кеслер, А.Ф. Лейер, М.-О. Ruault // Физика и техника полупроводников. - 2002. - Т. 36, № 6. - С. 685 - 689.

28. Тетельбаум Д.И. Свойства наноструктур Al₂O₃ : nc-Si, сформированных путем ионной имплантации кремния в сапфир и аморфные пленки оксида алюминия / Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.В. Ершов, Е.А. Питиримова, С.М. Планкина, В.Н. Смирнов, А.И. Ковалев, R. Turan, S. Yerci,

- T.G. Finstad, S. Foss // Физика твердого тела. - 2009. - Т. 51, В. 2. - С. 385 - 392.
29. Качурин Г.А. Влияние имплантации ионов бора и последующих отжигов на свойства нанокристаллов Si / Г.А. Качурин, С.Г. Черкова, В.А. Володин, Д.М. Марин, Д.И. Тетельбаум, Н. Becker // Физика и техника полупроводников. - 2006. - Т. 40, В. 1. - С. 75 - 81.
30. Pavesi L. Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications / L. Pavesi, R. Turan // John Wiley & Sons. - 2010. - Amsterdam. - P. 648.
31. Ершов А.В. Эволюция структурно-морфологических свойств при отжиге многослойной нанопериодической системы $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$, содержащей нанокластеры кремния / А.В. Ершов, Д.А. Павлов, Д.А. Грачев, А.И. Бобров, И.А. Карабанова, И.А. Чугров, Д.И. Тетельбаум // Физика и техника полупроводников. - 2014. - Т. 48, В. 1. - С. 44 - 48.
32. Индутный И.З. Влияние химической обработки на спектры фотолюминесценции слоев SiO_x с включениями нанокристаллов Si / И.З. Индутный, И.Ю. Майданчук, В.И. Минько, П.Е. Шепелявый, В.А. Данько // Физика и техника полупроводников. - 2007. - Т. 41, В. 10. - С. 1265 - 1271.
33. Mangolini L. High-Yield Plasma Synthesis of Luminescent Silicon Nanocrystals / L. Mangolini, E. Thimsen, U. Kortshagen // Nanoletters. - 2005. - V. 5, N. 4. - P. 655 - 659.
34. Ostraat M.L. Ultraclean two-stage aerosol reactor for production of oxide-passivated silicon nanoparticles for novel memory devices / M.L. Ostraat, J.W. De Blauwe, M.L. Green, L.D. Bell, H.A. Atwater, R.C. Flagan // Journal of the electrochemical society. - 2001. - Vol. 148, N. 5. - P. G265 - G270.
35. Onischuk A.A. Aerosol formation under heterogeneous/homogeneous thermal decomposition of silane: experiment and numerical modeling / A.A. Onischuk, A.I. Levykin, V.P. Strunin, M.A. Ushakova, R.I. Samoiloa, K.K. Sabelfeld, V.N. Panfilov // Journal of Aerosol Science. - 2000. - Vol. 31, N. 8. - P. 879-906.
36. Littau K.A. A luminescent silicon nanocrystal colloid via a high-temperature aerosol reaction / K.A. Littau, P.J. Szajowski, A.J. Muller, A.R. Kortan, L.E. Brus // The journal of physical chemistry. - 1993. - Vol. 97, N. 6. - P. 1224-1230.

37. Batson P.E. Electron energy loss spectroscopy of single silicon nanocrystals: The conduction band / P.E. Batson, J.R. Heath // *Phys. Rev. Lett.* - 1993. - Vol. 71, N. 6. - P. 911 - 914.
38. Pettigrew K.A. Solution Synthesis of Alkyl- and Alkyl/Alkoxy-Capped Silicon Nanoparticles via Oxidation of Mg_2Si / K.A. Pettigrew, Q. Liu, P.P. Power, S.M. Kauzlarich // *Chemistry of materials.* - 2003. - Vol. 15, N. 21. - P. 4005–4011.
39. Wilcoxon J.P. Tailorable, visible light emission from silicon nanocrystals / J.P. Wilcoxon, G.A. Samara // *Applied Physics Letters.* - 1999. - Vol. 74, N. 21. - P. 3164-3166.
40. Baldwin R.K. Room Temperature Solution Synthesis of Alkyl-Capped Tetrahedral Shaped Silicon Nanocrystals / R.K. Baldwin, K.A. Pettigrew, J.C. Garino, P.P. Power, G.-y. Liu, S.M. Kauzlarich // *J. Am. Chem. Soc.* - 2002. - Vol. 124, N. 7. - P. 1150 - 1151.
41. Li X. Process for preparing macroscopic quantities of brightly photoluminescent silicon nanoparticles with emission spanning the visible spectrum / X. Li, Y. He, S.S. Talukdar, M.T. Swihart // *Langmuir.* - 2003. - Vol. 19, N. 20. - P. 8490–8496.
42. Boufendi L. Dusty plasma for nanotechnology / L. Boufendi, M. Ch. Jouanny, E. Kovacevic, J. Berndt, M. Mikikian // *Journal of physics D: Applied physics.* - 2011. - Vol. 44, N. 17. - P. 174035.
43. Fukuzawa T. Growth of particles in cluster-size range in low pressure and low power SiH_4 rf discharges / T. Fukuzawa, S. Kushima, Y. Matsuoka, M. Shiratani, Y. Watanabe // *Journal of applied physics.* - 1999. - Vol. 86, N. 7. - P. 3543 - 3549.
44. Ундалов Ю.К. Получение нанокластеров кремния, ncl-Si, в матрице гидрированного аморфного субокисла кремния, $a-SiO_x:H$ ($0 < x < 2$), с помощью модулированной во времени плазмы магнетрона на постоянном токе / Ю.К. Ундалов, Е.И. Теруков, О.Б. Гусев, И.Н. Трапезникова // *Физика и техника полупроводников.* - 2016. - Т. 50. В. 4. - С. 538 - 548.
45. Couëdel L. Residual dust charges in discharge afterglow / L. Couëdel, M. Mikikian, L. Boufendi, A.A. Samarian // *Physical review E.* - 2006. - V. 74. - P. 026403.
46. Mueller T. Crystalline silicon surface passivation by high-frequency plasma-

enhanced chemical-vapor-deposited nanocomposite silicon suboxides for solar cell applications / T. Mueller, S. Schwertheim, W.R. Fahrner // Journal of Applied Physics. - 2010. - Vol. 107. - P. 014504.

47. Bacioglu A. Deposition of highly photoconductive wide band gap a-SiO_x:H thin films at a high temperature without H₂-dilution / A. Bacioglu, A.O. Kodolbas, O. Oktu // Solar energy materials and solar cells. - 2005. - Vol. 89, N. 1. - P. 49 - 59.

48. Scapellato G.G. Light absorption and conversion in solar cell based on Si:O alloy / G.G. Scapellato, M. Rubino, I. Crupi, S.D. Marco, F. Simone, S. Mirabella // Journal of applied physics. - 2013. - Vol. 114. - P. 053507.

49. Sritharathikhun J. Optimization of an i-a-SiO_x:H absorber layer for thin film silicon solar cell applications / J. Sritharathikhun, S. Inthisang, T. Krajangsang, A. Limmanee, K. Sriprapha // Thin solid films. - 2013. - Vol. 546. - P. 383 - 386.

50. Wong J. High resolution electron microscopic and spectroscopic characterization of semi-insulating polycrystalline silicon and its interface with single-crystal silicon / J. Wong, D.A. Jefferson, T.G. Sparrow, J.M. Thomas, R.H. Milne, A. Howie, E.F. Koch // Applied physics letters. - 1986. - Vol. 48, N. 1. - P. 65 - 67.

51. Турцевич А.С., Наливайко О.Ю., Макаревич И.И., Иванов А.И., Турцевич В.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. - 1996. - № 8. - С. 10.

52. Турцевич А.С., Наливайко О.Ю., Зайцев Д.А., Румак Н.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. - 1996. - № 9. - С. 14.

53. Турцевич А.С., Наливайко О.Ю., Ануфриев Л.П., Лесникова. В.П., Чигирь Г.Г. // Вакуумная техника и технология. - 2006. - Т. 16, № 1. - С. 31.

54. Mimura A., Oohayashi M., Furakami S., Momma N. // IEEE Electron. Device Lett. - 1985. - Vol. EDL-6. - P. 189.

55. Колешко В.М. Поликристаллические пленки полупроводников в микроэлектронике / В.М. Колешко, А.А. Ковалевский // Наука и техника. - 1978. - Минск. - С. 344.

56. Martiand A. Next Generation Photovoltaics / A. Martiand A. Luque // Series in

Optics and Optoelectronics, IOP Publish. Ltd. - 2004. - P. 332.

57. Shimizu-Iwayama T. Optical properties of silicon nanoclusters fabricated by ion implantation / T. Shimizu-Iwayama, N. Kurumado, D.E. Hole, P.D. Townsend // Journal of applied physics. - 1998. - Vol. 83, N. 11. - P. 6018 - 6022.

58. Song H.Z. Strong ultraviolet photoluminescence from silicon oxide films prepared by magnetron sputtering / H.Z. Song, X.M. Bao, N.S. Li, X.L. Wu // Applied physics letters. - 1998. - Vol. 72, N. 3. - P. 356 - 358.

59. Ishikawa Y. Fabrication of highly oriented Si:SiO₂ nanoparticles using low energy oxygen ion implantation during Si molecular beam epitaxy / Y. Ishikawa, N. Shibata, S. Fukatsu // Applied physics letters. - 1996. - Vol. 68, N. 16. - P. 2249 - 2251.

60. Philipp H.R. Optical properties of non-crystalline Si, SiO, SiO_x and SiO₂ // Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 1971. - Vol. 32. - P. 1935 - 1945.

61. Nakamura M. Infrared absorption spectra and compositions of evaporated silicon oxides (SiO_x) / M. Nakamura, Y. Mochizuki, K. Usami, Y. Itoh, T. Nozaki. // Solid State Communications. - 1984. - Vol. 50, N. 12. - P. 1079 - 1081.

63. Hollinger G. Effect of heat treatment on chemical and electronic structure of solid SiO : An electron spectroscopy study / G. Hollinger, Y. Jugnet, T.M. Duc. // Solid State Communications. - 1977. - Vol. 22, N. 5. - P. 277 - 280.

62. Holzenkämpfer E. Electron spin resonance and hopping conductivity of a-SiO_x / E. Holzenkämpfer, F.-W. Richter, J. Stuke, U. Voget-Grote // Journal of Non-Crystalline Solids. - 1979. - Vol. 32, N. 1-3. - P. 327 - 338.

64. Carius R. Photoluminescence in the amorphous system SiO_x / R. Carius, R. Fischer, E. Holzenkämpfer, J. Stuke // Journal of applied physics. - 1981. - Vol. 52, N. 6. - P. 4241 - 4243.

65. D. Engemann, R. Fischer, in Proceedings of the Fifth International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, edited by J. Stuke and W. Brenig (Taylor and Francis, London, 1974), p. 947.

66. Nashashibi T.S. Photoluminescence in pure and doped amorphous silicon / T.S. Nashashibi, I.G. Austin, T.M. Seakle // Philosophical Magazine. - 1977 - Vol. 35, N.

3. - P. 831 - 835.

67. Street R.A. Luminescence studies of plasma-deposited hydrogenated silicon / R.A. Street, J.C. Knights, D.K. Biegelsen // Physical Review B. - 1978. - Vol. 18, N. 4. - P. 1880 - 1891.

68. De Boer W.D.A.M. Red spectral shift and enhanced quantum efficiency in phonon-free photoluminescence from silicon nanocrystals / W.D.A.M. de Boer, D. Timmerman, K. Dohnalová, I.N. Yassievich, H. Zhang, W.J. Buma, T. Gregorkiewicz // Nature Nanotechnology - 2010. - Vol. 5. - P. 878 - 884.

69. Allan G. Electronic structure of amorphous silicon nanoclusters / G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo // Physical review letters. - 1997. - Vol. 78, N. 16. - P. 3161 - 3164.

70. Гусев О.Б. Люминесценция аморфных нанокластеров кремния / О.Б. Гусев, Ю.С. Вайнштейн, Ю.К. Ундалов, О.С. Ельцина, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков, О.М. Сресели // Письма в ЖЭТФ. - 2011. - Т. 94, В. 5. - С. 402 - 405.

71. Sreseli O.M. Photocurrent and photoluminescence of amorphous silicon nanoclusters embedded in silicon suboxide matrix / O.M. Sreseli, O.B. Gusev, J.S. Vainshtein, Y.K. Undalov, O.S. Yeltsina, A.A. Sitnikova, E.I. Terukov // Solid State Phenomena. - 2011. - Vol. 178 - 179. - P. 465 - 470.

72. Schuppler S. Dimensions of luminescent oxidized and porous silicon structures / S. Schuppler, S.L. Friedman, M.A. Marcus, D.L. Adler, Y.-H. Xie, F.M. Ross, T.D. Harris, W.L. Brown, Y.J. Chabal, L.E. Brus, P.H. Citrin // Physical review letters. - 1994. - Vol. 72, N. 16. - P. 2648 - 2651.

73. Schuppler S. Size, shape, and composition of luminescent species in oxidized Si nanocrystals and H-passivated porous Si / S. Schuppler, S.L. Friedman, M.A. Marcus, D.L. Adler, Y.-H. Xie, F.M. Ross, Y.J. Chabal, T.D. Harris, L.E. Brus, W.L. Brown, E.E. Chaban, P.F. Szajowski, S.B. Christman, P.H. Citrin // Physical review B. - 1995. - Vol. 52, N. 7. - P. 4910 - 4925.

74. Valakh M.Ya. Optical and electron paramagnetic resonance study of light-emitting Si^+ ion implanted silicon dioxide layers / M.Ya. Valakh, V.A. Yukhimchuk, V.Ya. Bratus', A.A. Konchits, P.L.F. Hemment, T. Komoda // Journal of applied

physics. - 1999. - Vol. 85, N. 1. - P. 168 - 173.

75. Zhu J.G. Growth of Ge, Si, and SiGe nanocrystals in SiO₂ matrices / J.G. Zhu, C.W. White, J.D. Budai, S.P. Withrow, Y. Chen // Journal of applied physics. - 1995. - Vol. 78, N. 7. - P. 4386 - 4389.

76. Каганович Э.Б. Спектры фотолюминесценции нанокристаллов кремния / Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, И.Р. Базылюк, С.В. Свечников // Физика и техника полупроводников. – 2003. - Т. 37, № 3. - С. 353-357.

77. Pavesi L. Will silicon be the photonic material of the third millenium? // Journal of physics: condensed matter. - 2003. - Vol. 15, N. 26. - P. R1169 - R1196.

78. Fiory A.T. Light emission from silicon: some perspectives and applications / A.T. Fiory, N.M. Ravindra // Journal of electronic materials. - 2003. - Vol. 32, N. 10. - P. 1043 - 1051.

79. Iwayama T.S. Visible photoluminescence in Si⁺-implanted thermal oxide films on crystalline Si / T.S. Iwayama, S. Nakao, K. Saitoh // Applied physics letters. - 1994. - Vol. 65, N. 14. - P. 1814 - 1816.

80. T. Roschac, J. Wojdcik, D. Comedi, M.J. Flynn, E.A. Irving, O.H.Y. Zalloum, P. Mascher. PV 2005 Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films and Other Emerging Dielectrics VIII, ed. by R.E. Sah, M.J. Deen, J. Zhang, J. Yota and Y. Kamakura (2005) p. 136.

81. Khomenkova L. Nature of visible luminescence and its excitation in Si–SiO_x systems / L. Khomenkova, N. Korsunska, V. Yukhimchuk, B. Jumayev, T. Torchynska, A.V. Hernandez, A. Many, Y. Goldstein, E. Savir, J. Jedzejewski // Journal of Luminescence. - 2003. - Vol. 102 - 103. - P. 705 - 711.

82. Антонова И.В. Сопоставление электрических свойств и фотолюминесценции в зависимости от состава слоев SiO_x, содержащих нанокристаллы кремния / И.В. Антонова, М.Б. Гуляев, З.Ш. Яновицкая, В.А. Володин, Д.В. Марин, М.Д. Ефремов, Y. Goldstein, J. Jedzejewski // Физика и техника полупроводников. – 2006. - Т. 40, № 10. - С. 1229-1235.

83. Molinary M. Visible photoluminescence in amorphous SiO_x thin films prepared

by silicon evaporation under a molecular oxygen atmosphere / M. Molinary, H. Rinnert, H. Vergnat // Applied physics letters. - 2003. - Vol. 82, N. 22. - P. 3877 - 3879.

84. Zacharias M. Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO₂ superlattice approach / M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Blasing // Applied physics letters. - 2002. - Vol. 80, N. 4. - P. 661 - 663.

85. Лисовский И.П. Фазово-структурные превращения в пленках SiO_x в процессе вакуумных термообработок / И.П. Лисовский, И.З. Индутный, Б.Н. Гненный, П.М. Литвин, Д.О. Мазунов, А.С. Оберемок, Н.В. Сопинский, П.Е. Шепелявый // Физика и техника полупроводников. - 2003. - Т. 37, В. 1. - С. 98 - 103.

86. Heitmann J. Silicon nanocrystals: size matters / J. Heitmann, F. Müller, M. Zacharias, U. Gösele // Advanced materials. - 2005. - Vol. 17, N. 7. - P. 795 - 803.

87. Indutnyy I.Z. Visible photoluminescence from annealed porous SiO_x films / I.Z. Indutnyy, I.Yu. Maidanchuk, V.I. Min'ko, P.E. Shepelyavyi, V.A. Dan'ko // Journal of optoelectronics and advanced materials. - 2005. - Vol. 7, N. 3. - P. 1231 - 1236.

88. Индутный И.З. Видимая фотолюминесценция селективно травленных пористых nc-Si-SiO_x-структур / И.З. Индутный, Е.В. Михайловская, П.Е. Шепелявый, В.А. Данько // Физика и техника полупроводников. – 2010. - Т. 44, № 2. - С. 218-222.

89. Ежевский А.А. Фотолюминесценция нанокристаллического кремния, полученного методом имплантации ионов инертных газов / А.А. Ежевский, М.Ю. Лебедев, С.В. Морозов // Физика твердого тела. – 2005. - Т. 47, № 1. - С. 22-25.

90. А.А. Ежевский, А.Ф. Хохлов, Г.А. Максимов, Д.О. Филатов, М.Ю. Лебедев, Вестн. Нижегород. ун-та. Физика твердого тела. - 2000. - В. 1, 3. - С. 221.

91. Mutti P. Room-temperature visible luminescence from silicon nanocrystals in silicon implanted SiO₂ layers / P. Mutti, G. Ghislotti, S. Bertoni, J. Bonoldi, G.F. Cerofolini, J.Meda, E. Grilli, M. Guzzi // Applied physics letters. - 1995. - Vol. 66, N. 7. - P. 851 - 853.

92. Качурин Г.А. Влияние дозы и режима отжига на формирование центров люминесценции в SiO_2 , имплантированном ионами Si / Г.А. Качурин, А.Ф. Лейер, К.С. Журавлев, И.Е. Тыщенко, А.К. Гутаковский, В.А. Володин, В. Скорупа, Р.А. Янков // Физика и техника полупроводников. - 1998. - Т. 32, № 11. - С. 1371 - 1377.
93. Withrow S.P. Effects of hydrogen in the annealing environment on photoluminescence from Si nanoparticles in SiO_2 / S.P. Withrow, C.W. White, A. Meldrum, J.D. Budai, D.M. Hembree, Jr., J.C. Barbour // Journal of applied physics. - 1999. - Vol. 86, N. 1. - P. 396 - 401.
94. Kanemitsu Y. Visible photoluminescence from oxidized Si nanometer-sized spheres: Exciton confinement on a spherical shell / Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi, K. Takeda // Physical Review B. – 1993. – V.48, №7. – P.4883-4886.
95. Ledoux G. Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement / G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois, C. Reynaud // Applied physics letters. – 2002. –V.80, №25. – P.4834 - 4836.
96. Ehbrecht M. Photoluminescence and resonant Raman spectra of silicon films produced by size-selected cluster beam deposition / M. Ehbrecht, B. Kohn, F. Huisken, M. A. Laguna, V. Paillard // Physical Review B. - 1997. - Vol. 56, № 11. - P. 6558 - 6964.
97. Ehbrecht M. Gas-phase characterization of silicon nanoclusters produced by laser pyrolysis of silane / M. Ehbrecht, F. Huisken // Physical Review B. - 1999. - Vol. 59, № 4. - P. 2975 - 2985.
98. Delerue C. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon / C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo // Physical Review B. – 1993. – V.48, №15. – P.11024 - 11036.
99. Rinnert H. Evidence of light-emitting amorphous silicon clusters confined in a silicon oxide matrix / H. Rinnert, M. Vergnat, A. Burneau // J. Appl. Phys. – 2001. – V.89, №1. – P.237 - 243.
100. Качурин Г.А. Формирование кремниевых нанокристаллов в слоях SiO_2 при имплантации ионов Si с промежуточными отжигами / Г.А. Качурин, В.А. Володин, Д.И. Тетельбаум, Д.В. Марин, А.Ф. Лейер, А.К. Гутаковский, А.Г.

Черков, А.Н. Михайлов // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т.39, №5. – С. 582 – 586.

101. Khriachtchev L. Optical gain in Si/SiO₂ lattice: Experimental evidence with nanosecond pulses / L. Khriachtchev, M. Räsänen, S. Novikov, J. Sinkkonen // Applied physics letters. – 2001. – V.79, №9. – P.1249-1251.

102. Nesheva D. Raman scattering and photoluminescence from Si nanoparticles in annealed SiO_x thin films / D. Nesheva, C. Raptis, A. Perakis, I. Bineva, Z. Aneva, Z. Levi, S. Alexandrova, H. Hofmeister // Journal of applied physics. – 2002. – V.92, №8. – P.4678-4683.

103. Yi L.X. Si rings, Si clusters, and Si nanocrystals - different states of ultrathin SiO_x layers / L.X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, M. Zacharias // Applied physics letters. – 2002. – V.81, №22. – P.4248-4250.

104. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. - М.: Мир, 2006. - 683 с.

105. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: Пер. с англ. - М.: Мир, 1982. - 328с.

106. S.H. Nefner, Photoelectron Spectroscopy. Principles and Applications. Springer, 2003. -662 с.

107. Зимкина Т.М. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия / Т.М. Зимкина, В.А. Фомичёв// Изд-во ЛГУ. – 1971. – Ленинград. – С. 132.

108. Tombouliau D.H. Absorption and Emission Spectra of Silicon and Germanium in the Soft X-Ray Region/ D.H. Tombouliau, D.E. Bedo // Physical Review – 1956. - V. 104. – P. 590 – 597.

109. Физика гидрогенизированного аморфного кремния: Вып. 2. Электронные и колебательные свойства: Пер. с англ./ Под ред. Дж. Джоунопулоса, Дж. Люковски. - М.: Мир, 1988. - 448 с., ил.

110. Немошкаленко В.А. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии/ В.А. Немошкаленко, В.Г. Алешин // Наукова думка. – 1974. – Киев. – С. 376.

124. Брытов И.А. Рентгеноспектральное исследование электронного строения

окислов кремния и алюминия / И.А. Брытов, Ю.Н. Ромащенко // Физика твердого тела. - 1978. - Т. 20, № 3. - С. 664 - 672.

111. Wiech G. Electronic structure of amorphous $\text{SiO}_x\text{:H}$ alloy films by X-ray emission spectroscopy: Si K, Si L, and O K emission bands / G. Wiech, H.-O. Feldhutter, and A. Simunek // Physical Review B. - 1993. - V. 47, № 12. - P. 6981-6989.

112. Румш М.А. К вопросу о применении вторично-электронных умножителей для изучения мягких рентгеновских спектров / М.А. Румш, А.П. Лукирский, В.Н. Щемелев // Изв. АН СССР. Сер. Физ. - 1961. - Т. 25, № 8. - С. 1060-1065.

113. Gudat W. Close similarity between photoelectric yield and photoabsorption spectra in the soft X-ray range / W. Gudat, C. Kunz // Physical review letters. - 1972. - V. 29, № 3. - P. 169 - 172.

114. Zatsepin D.A. Soft X-ray emission spectroscopy of low-dimensional SiO_2/Si interfaces after Si^+ ion implantation and ion beam mixing / D.A. Zatsepin, S. Kaschieva, M. Zier, B. Schmidt, H.-J. Fitting // Phys. Status Solidi A. – 2010. – V.207, №3. – P.743-747.

115. Baranov E.A. Synthesis of Amorphous Silicon Films With High Growth Rate by Gas-Jet Electron Beam Plasma Chemical Vapor Deposition Method / E.A. Baranov, S.Y. Khmel, A.O. Zamchiy // IEEE T. Plasma Sci. – 2014. – Vol. 42, № 10. – P. 2794-2795.

116. Baranov E.A. Solid-phase crystallization of high growth rate amorphous silicon films deposited by gas-jet electron beam plasma CVD method / E.A. Baranov, S.Ya. Khmel, A.O. Zamchiy, I.V. Cheskovskaya, M.R. Sharafutdinov // Can. J. Phys. – 2014. – Vol. 92. – P. 723-727.

117. Энциклопедия технологии полупроводниковых материалов. Том II. Технологические процессы. Под ред. Джексона К.А.и Шретера. В. Перевод с англ.под ред. Домашевской. Э.П. Воронеж АНО Изд-во «Водолей» 2011 г., 919с.

118. Vasquez R.P., Madhukar A.//J.Appl. Phys. 1986 № 60. P.234.

119. Terekhov V.A. Determination of the phase composition of the surface layers in porous silicon using ultrasoft X-ray emission spectroscopy and X-ray photoelectron

spectroscopy techniques/ V.A. Terekhov, V.M. Kashkarov, E.Yu. Manukovskii, A.V. Shchukarev, E.P. Domashevskaya// J. Electron Spectr. and Rel. Phen. – 2001. – V. 114-116. – P. 895 – 900.

120. Спектрометр-монохроматор рентгеновский РСМ-500. / Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – Л.: НПО «Буревестник», 1970.

121. Шулаков А.С. Глубина генерации ультрамягкого рентгеновского излучения в SiO₂ и поверхность / А.С. Шулаков, А.П. Степанов // Физ. Хим. Тех. – 1988. – №.10 – С. 146–148.

122. Тростянский С.Н. Электронное строение ионно-имплантированного и гидрированного кремния: дисс. : к-та физ.-мат. наук. / Тростянский С.Н. – Воронеж. 1990.

123. Машин А.И. Исследование электронной структуры аморфного кремния и силицина методом рентгеновской спектроскопии / А.И. Машин, А.Ф. Хохлов, Э.П. Домашевская, В.А. Терехов, Н.И. Машин // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т.35, №8. – С. 995 - 1000.

125. Терехов В.А. Локализованные состояния кристаллических и аморфных полупроводников по данным ультрамягкой рентгеновской спектроскопии / В.А. Терехов, Э.П. Домашевская // Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая. – 1985. – Т. 49, № 8. – С. 1531 – 1534.

126. Stohr J. NEXAFS spectroscopy / J. Stohr. - Berlin: Springer, 1996. – 403 p.

127. Koningsberger D. C. X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES / D. C. Koningsberger, R. Prins. - York: John Wiley and Sons, 1987. - 688 p.

128. Bunker G. Introduction to XAFS / G. Bunker. - York: Cambridge University Press, 2010. - 260 p.

129. Михайлин В. В. Синхротронное излучение / В. В. Михайлин, И.М. Тернов. - М. : Знание, 1988. - 64 с.

130. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ / Г.В. Фетисов. - М. : Физматлит, 2007. - 672 с.

131. Sham T.K. Edge-jump inversion in the Si L_{3,2}-edge optical XAFS of porous

- silicon / T.K. Sham, I. Coulthard // *J. Synchrotron Rad.* - 1999. - V. 6. P. 215 - 216.
132. Influence of Strain on the Conduction Band Structure of Strained Silicon Nanomembranes / C. Euaruksakul [et. al] // *Phys. Rev. Lett.* - 2008. - V.101, - P. 147403.
133. Euaruksakul C. Influence of Strain on the Conduction Band Structure of Strained Silicon Nanomembranes / C. Euaruksakul, Z.W. Li, F. Zheng, F.J. Himpsel, C.S. Ritz, B. Tanto, D.E. Savage, X.S. Liu, M.G. Lagally // *Physical Review Letters.* - 2008. - V.101. - P. 147403.
134. <http://www.lightsources.org>
135. <http://www.helmholtz-berlin.de>
136. <http://www.src.wisc.edu>
137. <http://www.bessy.de/rglab//index.html>
138. Fedoseenko S.I. Development and present status of the Russian – German soft X-ray beamline at BESSY II / S.I. Fedoseenko, I.E. Iossifov, S.A. Gorovikov et. al. // *Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. A.* – 2001. – №. 470. P. 84–88.
139. Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродски .- М. : Мир, 1982.- 419 с.
140. Брытов И.А. Рентгеноспектральное исследование кристаллических и стеклообразных силикатов / И.А. Брытов, Ю.П. Диков, К.И. Конашенков, Ю.Н. Ромащенко, Е.И. Дебольский // *Докл. АН СССР (химия).* - 1978. - Т. 240, №5. - С. 1111-1114.
141. Брытов И.А. Рентгеноспектральное исследование силикатных и алюмосиликатных минералов / И.А. Брытов, Ю.П. Диков, Ю.Н. Ромащенко, С.П. Долин, Е.И. Дебольский // *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* - 1976. - Т.40, № 2. С. 413-419.
142. Kasrai M. Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L- and K-edge absorption spectroscopy / M. Kasrai, W.N. Lennard, R.W. Brunner, G.M. Bancroft, J.A. Bardwell, K.H. Tan // *Applied Surface Science.* - 1996. - V. 99. p. 303 - 312.
143. Турищев С.Ю. Особенности электронно-энергетического строения наноразмерных структур на основе кремния и фосфидов типа АЗВ5 / С.Ю.

- Турищев// Дисс.: к-та физ.-мат. наук. – 2003. – Воронеж.
144. И.Н. Сарычева О.О. Янушевич, Д.А. Минаков. РФ Патент №: 2464549. - 2011. - С. 1 - 6.
145. Терехов В.А. Особенности электронного строения и фазового состава аморфных пленок композитов $(\text{SiO}_2)_x/(\text{a-Si:H})_{x-1}$ по данным рентгеноспектральных исследований / В.А. Терехов, Е.В. Паринаова, Э.П. Домашевская, А.С. Садчиков, Е.И. Теруков, Ю.К. Ундалов, Б.В. Сеньковский, С.Ю. Турищев // Письма в ЖТФ - 2015. - Т.41, В.20. - С. 82-88.
146. Терехов В.А. Синхротронные исследования особенностей электронной и атомной структуры поверхностных слоев пленок оксида кремния, содержащих нанокристаллы кремния / В.А. Терехов, С.Ю. Турищев, К.Н. Панков, И.Е. Занин, Э.П. Домашевская, Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Д.Е. Николичев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2011. - № 10. - С. 46 - 55.
147. Terekhov V.A. X-ray absorption near-edge structure anomalous behaviour in structures with buried layers containing silicon nanocrystals / V.A. Terekhov, D.I. Tetelbaum, D.E. Spirin, K.N. Pankov, A.N. Mikhailov, A.I. Belov, A.V. Ershov, S.Yu. Turishchev // J. Synchrotron Rad. - 2014. - V. 21. - P. 209 – 214.
148. Терехов В.А. Состав и оптические свойства аморфных пленок $\text{a-SiO}_x\text{H}$ с нанокластерами кремния / В.А. Терехов, Е.И. Теруков, Ю.К. Ундалов, Е.В. Паринаова, Д.Е. Спириин, П.В. Середин, Д.А. Минаков, Э.П. Домашевская // ФТП - 2016. - Т.50, В.2. - С.212 - 217.
149. Lanoo M. A cluster plus effective medium tight-binding study of SiO_x systems / M. Lanoo, G. Allan // Solid State Communications. - 1978. - Vol. 28. P. 733-739.
150. Barranco A. Chemical stability of species in thin films / A. Barranco, J. A. Mejías, J. P. Espinós, A. Caballero, A. R. González- Elipe, F. Yubero // J. Vac. Sci. Technol. A. - 2001. - Vol. 19, N. 1. - P. 136 - 144.
151. Barranco A. Electronic state characterization of SiO_x thin films prepared by evaporation / A. Barranco, F. Yubero, J.P. Espinós, P. Groening, A.R. González-Elipe // Journal Of Applied Physics. - 2005. - Vol. 97. - P. 113714.

152. Баранов Е.А. Синтез тонких пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой / Е.А. Баранов, А.О. Замчий, С.Я. Хмель // Письма в журнал технической физики. - 2015. - Т. 41, В. 20, С. 89-95.
153. Терехов В.А. Исследование локальной электронной и атомной структуры в аморфных сплавах $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$ методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии / В.А. Терехов, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова, В.М. Кашкаров, О.В. Курило, С.Ю. Турищев, А.Б. Голоденко, Э.П. Домашевская // Физика и техника полупроводников. - 2005. - Т.39, №7, С. 863 – 867.
154. Turishchev S.Yu. Surface modification and oxidation of Si wafers after low energy plasma treatment in hydrogen, helium and argon / S.Yu. Turishchev, V.A. Terekhov, E.V. Parinova, O.V. Korolik, A.V. Mazanik, A.K. Fedotov // Materials Science in Semiconductor Processing. - 2013. - V. 16, I. 6, P. 1377 – 1381.
155. Терехов В.А. Синхротронные исследования электронного строения нанокристаллов кремния в матрице SiO_2 / В.А. Терехов, С.Ю. Турищев, В.М. Кашкаров, Э.П. Домашевская, А.Н. Михайлов, Д.И. Тетельбаум // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2007. - N. 1. - С. 61 – 65.
156. Van Buuren T. Changes in the electronic properties of si nanocrystals as a function of particle size / T. van Buuren, L.N. Dinh, L.L. Chase, W.J. Siekhaus, L.J. Terminello // Physical review letters. - 1998. - V.80, №17. - P.3803 - 3806.
157. Терехов В.А. Исследования атомного и электронного строения аморфных плёнок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, синтезированных методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой / В.А. Терехов, Е.В. Паринова, Д.Е. Спирин, С.Я. Хмель, Е.А. Баранов, А.О. Замчий, Б.В. Сеньковский, С.Ю. Турищев // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2015. - Т. 17, №4. - С. 542 - 551.
158. Himpsel F.J. Microscopic structure of the SiO_2/Si interface / F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff, G. Hollinger // Physical Review B. - 1988. - Vol. 38, № 9, 3. 6084-6096.

159. Hollinger G. Probing the transition layer at the SiO₂-Si interface using core level photoemission / G. Hollinger, F.J. Himpsel // Applied Physics Letters. - 1984. - Vol. 44, № 1. - P. 93-95.
160. Домашевская Э.П. Атомное и электронное строение аморфных и нанокристаллических слоев полуизолирующего кремния, полученных методом химического осаждения при низком давлении / Э.П. Домашевская, В.А. Терехов, С.Ю. Турищев, А.С. Прижимов, А.Н. Харин, Е.В. Паринаова, Н.А. Румянцева, Д.С. Усольцева, Ю.Л. Фоменко, С.В. Беленко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования - 2015. - № 12. - С. 24-33.
161. Аморфные полупроводники и приборы на их основе: Пер. с англ. / Под ред. Хамакавы Й. - М.: Металлургия, 1986, 376 с.
162. Terekhov V.A. Density of states and photoconductivity of hydrogenated amorphous silicon / V.A. Terekhov, S.N. Trostyanskii, E.P. Domashevskaya, O.A. Golikova, M.M. Mezdrogina, K.L. Sorokina, M.M. Kazanin // Physica status solidi b. - 1986. - Vol. 138, N. 2. - P. 647-654.
163. JCPDS - International Centre for Diffraction Data. 2001. №77-2107.
164. Ковба Л.М. Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1976, 232 с.