

На правах рукописи



ПАРИНОВА ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА

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

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж - 2016

Работа выполнена в ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет"

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
доцент **Турищев Сергей Юрьевич**

Официальные оппоненты: **Тимошенко Виктор Юрьевич**
доктор физико-математических наук,
профессор, Московский государственный
университет, кафедра физики низких
температур и сверхпроводимости,
профессор

Кочур Андрей Григорьевич
доктор физико-математических наук,
профессор, Ростовский государственный
университет путей сообщения, кафедра физики,
профессор

Ведущая организация: ФГБУН Физико-технический
институт имени А.Ф. Иоффе Российской
академии наук, г. Санкт-Петербург

Защита состоится 22 декабря 2016 г. в 15:20 на заседании диссертационного совета Д 212.038.10 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь 1, физический факультет, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте www.science.vsu.ru.

Автореферат разослан 17 ноября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Маршаков В.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Аморфные пленки с нанокластерами кремния представляют собой интересный материал с точки зрения физики, технологии 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 гидrogenизированного аморфного субоксида кремния ($\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$ 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 $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$ являются перспективным материалом для использования в кремниевых тонкопленочных и гетероструктурных солнечных элементах. Данные пленки могут также применяться в качестве пассивирующего слоя в солнечных элементах на гетероструктурах $\alpha\text{-Si}/\text{c-Si}$. Наконец, тонкие пленки $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$ могут быть использованы в качестве прозрачного слоя в аморфных кремниевых солнечных элементах, поскольку они имеют большую ширину запрещенной зоны и разумную светочувствительность.

Отсутствие дальнего порядка в атомной структуре неоднородного материала существенно затрудняет применение к пленкам $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$ 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 $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$ 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. Изучая 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 нанокompозитов на их основе $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ 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.

Методы исследований.

Для исследований электронно-энергетического спектра валентной зоны и зоны проводимости аморфных нанокompозитных пленок $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$, изучения взаимосвязи между атомным и электронным строением этих объектов и проявляемыми ими свойствами, были использованы следующие методы:

- Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (УМРЭС);
- Спектроскопия квантового выхода с использованием синхротронного излучения (КВ);
- Оптические методы спектроскопии поглощения и фотолюминесценции (ФЛ);
- Рентгеновская дифракция;
- Просвечивающая электронная микроскопия.

Объекты исследований.

Пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ и аморфные нанокompозиты на их основе $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$, полученные на подложках кристаллического кремния с использованием различных технологических подходов с вариацией режимов формирования:

- пленки субоксида кремния $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, содержащие нанокластеры кремния (ncI-Si), полученные с помощью модулированной плазмы dc-магнетрона;
- пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, сформированные методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой;
- пленки полуизолирующего поликристаллического кремния SIPOS, нанесенные методом химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении.

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

Задачи исследования:

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 полученных результатов:

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 нанокompозитных пленок показана возможность формирования нанокластеров кремния с размерами ~ 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 нанокompозитных пленках с содержанием нанокластеров кремния около 50% наблюдается край оптического поглощения, положение которого позволяет оценить оптическую ширину запрещенной зоны в ~ 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 значимость.

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 при оптимизации технологии формирования полуизолирующих слоев кремния для пассивирующих слоев высоковольтных приборов.

Научные положения, выносимые на защиту.

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

2. Уменьшение оптической ширины запрещенной зоны в пленках a-SiO_x: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-SiO_x:H.

4. Появление свободных электронных состояний ниже дна зоны проводимости SiO₂ 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 $\geq 8-10$ ат. % происходит формирование преимущественно аморфной фазы кремния вместо нанокристаллической, содержащей включения nc-Si с размером менее 10 нм.

Достоверность результатов работы.

Результаты диссертации получены с применением современных методов анализа электронно-энергетического спектра аморфных наноконкомпозитных пленок a-SiO_x-a-Si:H, в том числе с использованием оборудования центра генерации синхротронного излучения третьего поколения BESSY II, подвергались многократной проверке и обладают высокой воспроизводимостью.

Всестороннее обсуждение результатов исследований со специалистами в области физики и технологии кремниевых наноструктур и физики полупроводников позволили сформулировать выводы из диссертации. Полученные результаты допускают ясное физическое истолкование и опубликованы в рецензируемых научных изданиях.

Таким образом, полученные результаты и выводы, изложенные в диссертации, являются достаточно обоснованными.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Двдцатая 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).

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.

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 Si L_{2,3} спектры 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.

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

Структура и объем 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, прочих аналитических методов, использованных в диссертации. Делается

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

Вторая глава посвящена способам формирования и условиям получения аморфных нанокompозитных пленок $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$, изученных в работе. 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 (t_{on} и t_{off}).

На Рис. 1.а приведены Si $L_{2,3}$ спектры пленок композитов $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$, наиболее заметно отличающихся характером распределения валентных электронов. Для образца №1007 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=10\text{c}/5\text{c}$) распределение валентных электронов характеризуется двумя основными максимумами плотности состояний А и С с хорошо выраженным минимумом между ними и представляет собой нечто среднее между спектрами SiO_2 и $\text{SiO}_{1,3}$. В образце №1009 ($t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=5\text{c}/10\text{c}$) перераспределение особенностей плотности состояний А и С (выравнивание их интенсивностей) свидетельствует об уменьшении степени окисления кремния в композитной плёнке.

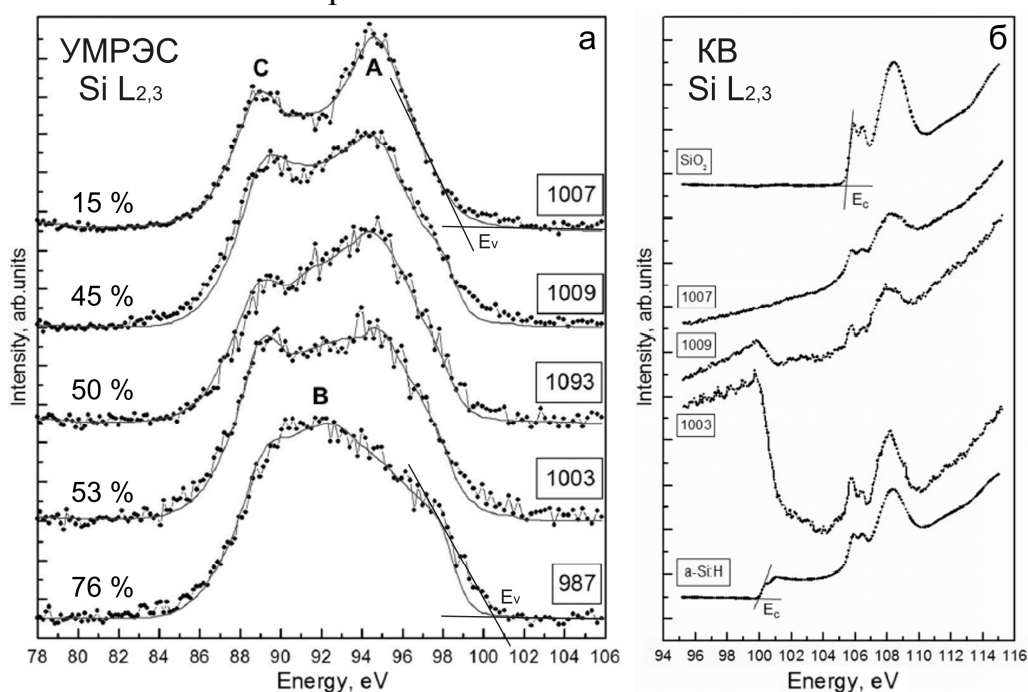


Рис.1. а - УМРЭС Si $L_{2,3}$ спектры аморфных плёнок композитов $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ (глубина анализа 60 нм), точки - экспериментальный спектр, сплошная линия - модельный спектр; б - синхротронные Si $L_{2,3}$ спектры КВ тех же образцов и эталонных образцов SiO_2 и $a\text{-Si:H}$.

Плечо плотности состояний, наблюдаемое для этого образца в области энергий 91-93 эВ на Рис. 1.а, может быть обусловлено существенным ростом содержания кластеров ncl-Si в плёнке, поскольку в этой области находится главный широкий максимум свойственный a-Si:H. 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 (Рис. 1.а) характер Si L_{2,3} спектра, в соответствии с распределением валентных электронов, максимально приближается к таковому в a-Si:H, что говорит о преобладании в этой пленке аморфного кремния. Моделирование экспериментальных спектров позволило количественно оценить состав пленок. При этом близость линий модельных спектров к экспериментальным свидетельствует об адекватности моделирования, и, соответственно, о разумной оценке количественного состава плёнок. Полученные данные по оценке содержания ncl-Si в пленках аморфного субоксида также представлены на Рис. 1.а и подтверждают возможность формирования пленок a-SiO_x-a-Si:H с различным содержанием кластеров аморфного кремния.

Существенное изменение состава пленок приводит к радикальной перестройке спектра свободных состояний. На Рис. 1.б приведены Si L_{2,3} спектры КВ образцов плёнок композитов a-SiO_x-a-Si:H. Для образца 1007 с минимальным содержанием ncl-Si (~ 15 mol.%) характер спектра КВ соответствует оксиду кремния, SiO₂, ($h\nu \geq 105$ эВ) с тремя хорошо выраженными особенностями. При этом в области элементарного кремния ($100 < h\nu < 105$ эВ) тонкая структура отсутствует из-за его малой концентрации в поверхностных слоях пленки (глубина анализа ~ 5 нм). При достаточно большой концентрации кремниевых кластеров в области края рентгеновского поглощения элементарного кремния (~100 эВ) наблюдается резкий провал интенсивности спектров для образцов 1009 и 1003, с содержанием ncl-Si (45% - 53%). Нами отмечается, что глубина провала растет с увеличением содержания ncl-Si в образце, а его появление может быть связано с особенностями взаимодействия синхротронного излучения нанометрового диапазона с содержащим нанокластеры образцом.

Для пленок с самым малым (~15%) и средним (~55%) по данным УМРЭС содержанием кластеров кремния в матрице a-SiO_x:H, были проведены исследования спектров поглощения и фотолюминесценции в видимой области. Данные о коэффициенте оптического поглощения (Рис. 2.а) были рассчитаны по спектрам пропускания-поглощения. При относительно малом содержании ncl-Si в видимой области хорошо наблюдается интерференционная структура и рост общего поглощения при $h\nu > 3.5$ эВ. С увеличением содержания ncl-Si до ~ 50% хорошо наблюдается достаточно пологий край в области энергий фотонов 4-6.2 эВ (Рис.2.а), экстраполяция которого дает значение 3.25-3.3 эВ, что свидетельствует о сужении оптической запрещенной зоны в плёнках a-SiO_x:H при большом содержании ncl-Si в результате формирования широкой подзоны выше E_v в SiO₂, обусловленной связями Si-Si.

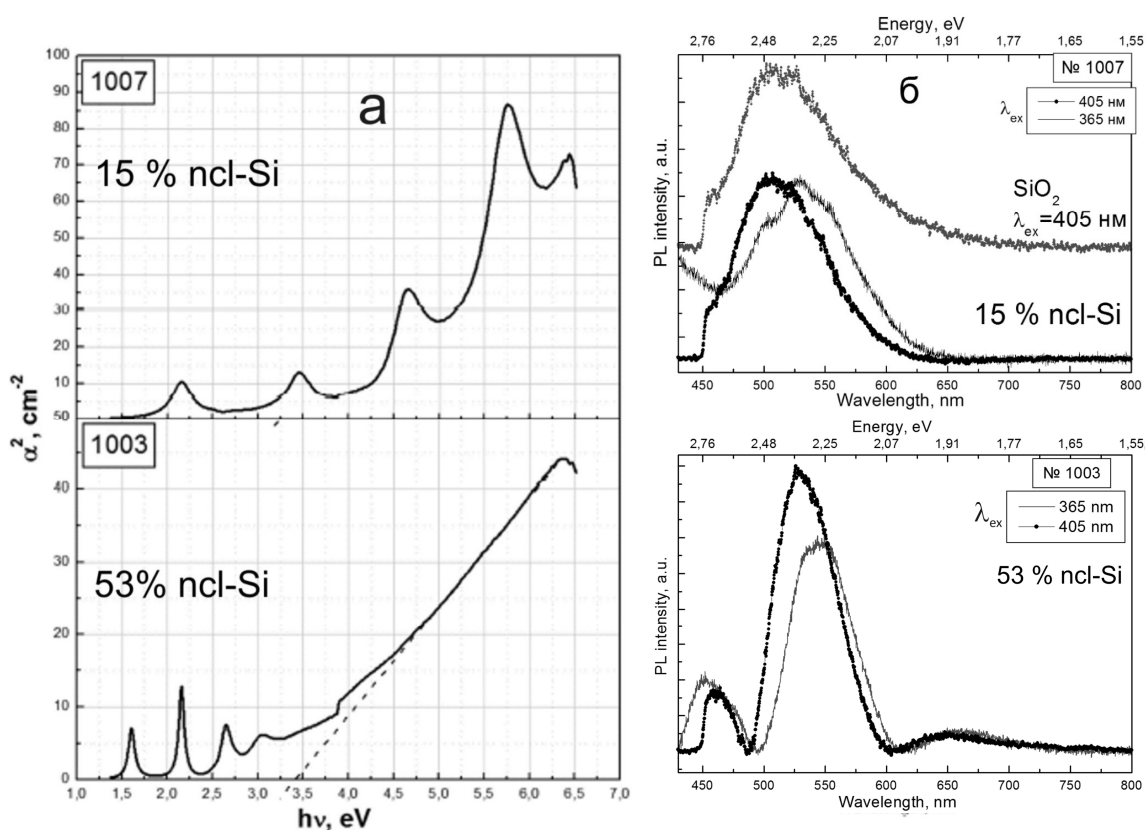


Рис. 2. а - Спектры оптического поглощения, б - спектры фотолюминесценции образцов аморфных плёнок композитов а-SiO_x-а-Si:H с различным содержанием ncl-Si.

Наличие кластеров кремния в оксиде должно привести в спектрах фотолюминесценции к появлению максимумов, положение которых зависит от размеров этих кластеров. Спектры ФЛ для аморфных композитов а-SiO_x-а-Si:H подтверждают наличие в изученных пленках ncl-Si (Рис. 2.б). Использование в качестве источников лазеров с различной длиной волны (365 нм и 405 нм) не влияет на положение основных особенностей спектров ФЛ. При этом структура спектра ФЛ для образца с малым содержанием кластеров (№ 1007) при $\lambda < 600$ нм хорошо согласуется со спектром оксидной пленки SiO₂/Si, а в образце с большим содержанием ncl-Si наблюдается длинноволновая полоса с $\lambda_{\text{max}} \sim 660$ нм ($h\nu < 1.9$ эВ), обусловленная этими кластерами. Использование известных экспериментальных зависимостей энергии максимумов ФЛ от размера нанокластеров кремния позволяет оценить их размер в пленке с 53% содержанием ncl-Si, который составляет ~ 3 -5 нм.

Показано, что валентная зона композитных пленок а-SiO_x-а-Si:H представляет собой суперпозицию валентных состояний оксидов кремния различной степени окисления и валентных состояний кластеров аморфного кремния (моделирование данных УМРЭС). С учетом известных значений энергии связи основных Si 2p-уровней относительно уровня Ферми в оксидной фазе и фазе аморфного кремния на Рис. 3 приведено сопоставление в единой шкале энергетического распределения электронных состояний кремния, участвующих в формировании валентных зон кластеров ncl-Si и диоксида

кремния - основных структурных единиц композитной пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H}$. Согласно Рис. 3 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 ($E_v \sim 6$ эВ) в области $E_{cb}=2\div 6$ эВ, обусловленных связями Si-Si.

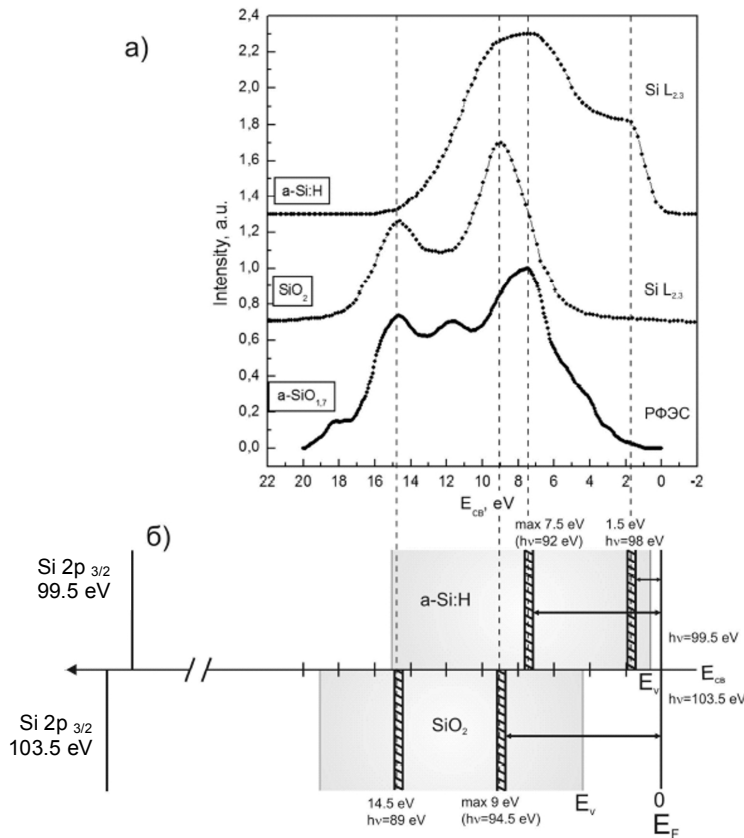


Рис. 3. а - Плотность Si 3s - состояний ($\text{Si } L_{2,3}$ - спектр) в $a\text{-Si:H}$ и SiO_2 и полная плотность состояний (РФЭС) в $a\text{-SiO}_{1.7}$; б - схематическое изображение валентных зон и основного уровня $\text{Si } 2p_{3/2}$ кластеров $a\text{-Si:H}$ и SiO_2 относительно уровня Ферми, принятого за "0".

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 (Рис. 2).

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 при вариации в температуре подложки. 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. Распределения плотности валентных состояний для образцов, полученных при температурах от 30 до 415°C, зарегистрированные для 10 нм слоя поверхности, показали, что все пленки на поверхности покрыты слоем оксида, близкого по характеру энергетического распределения локальной плотности $3s$ -состояний к $\text{SiO}_{0.47}$. В то же время синхротронные данные спектроскопии КВ, более чувствительные как с точки зрения энергетического разрешения, так и к поверхности (глубина анализа ~ 5 нм), показали помимо вклада субоксида в композицию поверхности присутствие в заметном количестве элементарного кремния без упорядочения в структурной сетке атомов (тонкой структуры края).

Увеличение глубины анализа до 60 нм (Рис. 4.а) и 120 нм существенно меняет характер УМРЭС Si L_{2,3} - спектра, и, следовательно, фазовый состав пленок. Были зарегистрированы спектры близкие к Si L_{2,3} - спектру эталона a-Si:H, что свидетельствует о том, что на этой глубине в пленке преобладает фаза аморфного кремния. В то же время преимущественно завышенная интенсивность в области ~ 94-95 эВ Si L_{2,3} - УМРЭС спектров свидетельствует о наличии фазы оксида кремния. Рост интенсивности в этой области спектра при высоких температурах подложки 340 и 415°C свидетельствует об увеличении содержания оксида в этих пленках.

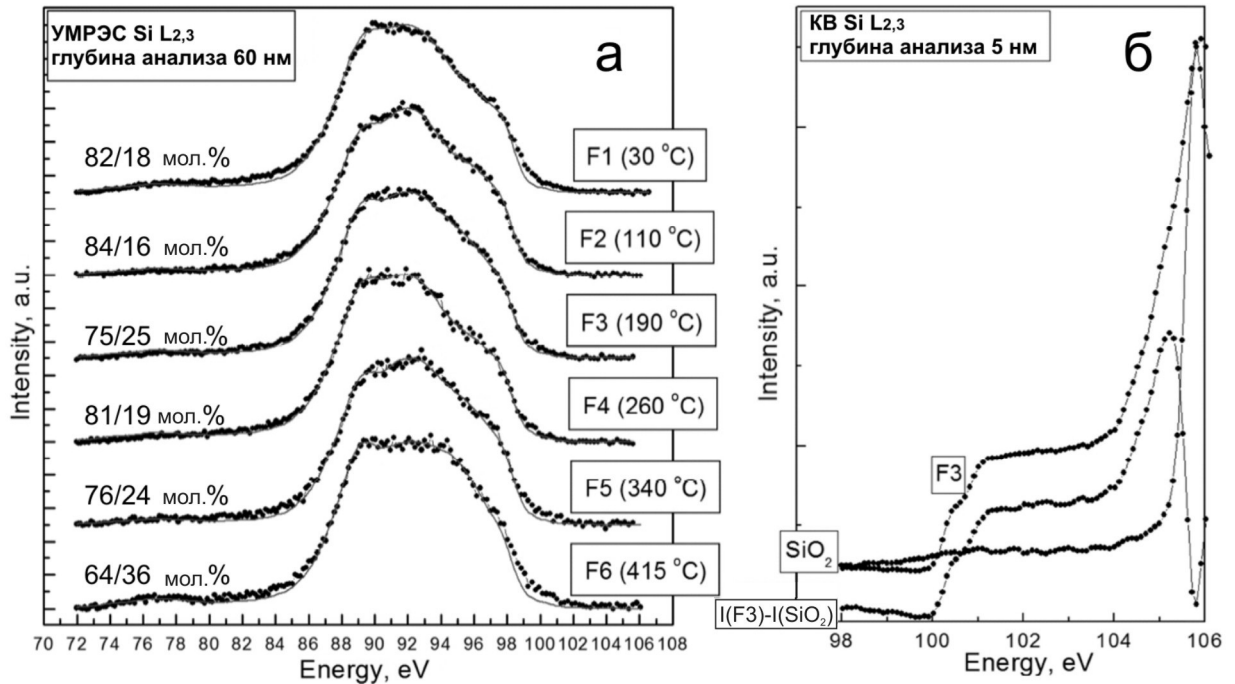


Рис. 4. Si L_{2,3} спектры УМРЭС (а) и КВ (б) изученных образцов в зависимости от температуры подложки. Точки - экспериментальные спектры, сплошная линия - модельные спектры. Для спектров УМРЭС даны соотношения фаз a-Si:H и SiO_x. Для спектров КВ приведен разностный спектр образца, полученного при 190°C, и эталона SiO₂ (I(F3)-I(SiO₂)).

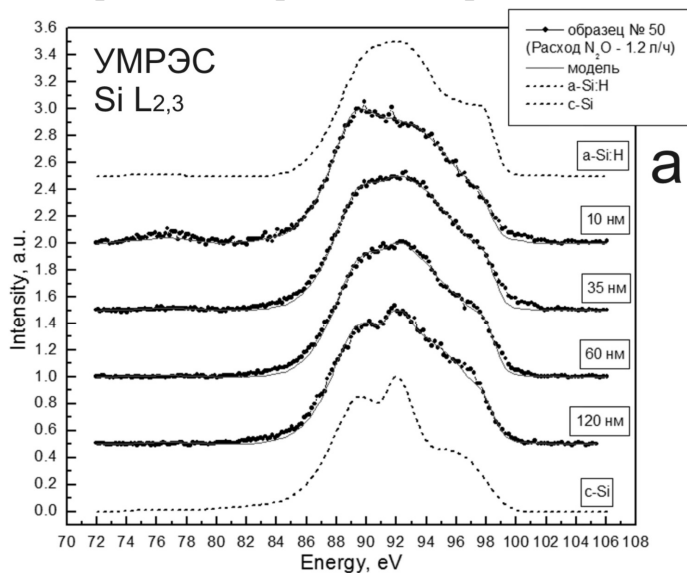
Данные по составу пленок (слева от спектров содержание a-Si:H и a-SiO_x), полученные по результатам моделирования спектров, включая различные субоксиды, показывают рост содержания оксидов до 36 мол. %, а хорошее совпадение модельных (линии) и экспериментальных (точки) спектров говорит о корректности оценки фазового состава пленок с ростом температуры подложки.

На представленном на Рис. 4.б спектре свободных состояний в пленке F3 в сопоставлении с SiO₂ кроме сглаженной структуры в области 100-102 эВ, обусловленной наличием аморфного кремния в пленке, отмечается затягивание Si L_{2,3} спектра КВ в низкоэнергетическую область ~ 104 эВ. Это затягивание обусловлено наличием в оксиде различных степеней окисления атомов кремния. Такая трансформация в распределении плотности свободных состояний в зоне проводимости пленок a-SiO_x-a-Si:H по данным Si L_{2,3} - спектров КВ обусловлена наложением сигнала от различных кремний-

кислородных конфигураций в этих плёнках. Более того, на достаточно пологом крае можно обнаружить слабо выраженное плечо. Разностный спектр $I(F3)-I(SiO_2)$ здесь явно указывает на появление дополнительного максимума при $E \approx 105.2$ эВ (Рис.4.б). Подобное затягивание края поглощения и появление дополнительной низкоэнергетической структуры может означать опускание дна зоны проводимости в нанофазе субоксида по сравнению с SiO_2 и уменьшение оптической ширины запрещённой зоны.

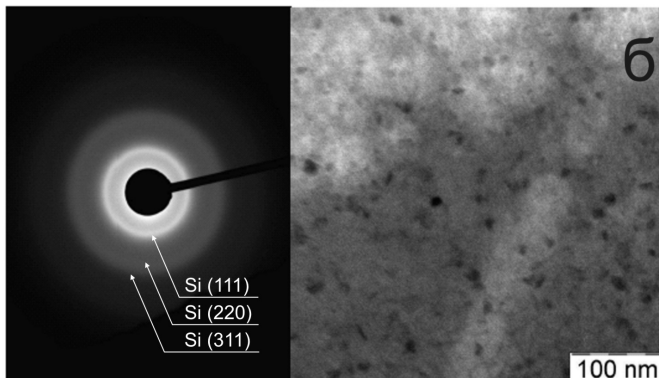
Пятая глава посвящена исследованиям особенностей формирования пленок полуизолирующего поликристаллического кремния, легированного кислородом (SIPOS - seminsulating polycrystalline silicon), сформированных методом химического осаждения из газовой фазы. Для случая малого содержания кислорода (менее 10 ат.%) характерной для распределения плотности электронных состояний пленки является тонкая структура близкая к упорядоченному (кристаллическому) кремнию, с некоторыми отклонениями в распределении основных спектральных особенностей, свидетельствующих, тем не менее, о небольшом вкладе в фазовый состав аморфного кремния и субоксидов кремния (особенно в поверхностных 10 нм слоях). Методом рентгеновской дифракции показано, что размеры кристаллитов Si нелегированной пленки SIPOS составляют ~ 70 нм, по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) $\sim 40-60$ нм.

Однако введение различных количеств закиси азота в рабочую смесь газов с целью легирования пленок кислородом приводит к существенной перестройке их электронного строения и фазового состава. Слои SIPOS, формируемые в



а

присутствии N_2O , образуют композит, преимущественно состоящий из аморфного кремния и его оксидов (Рис.5.а). Тем не менее, при малой скорости роста может возникать упорядочение в локальном окружении атомов кремния формируемой пленки (Рис.5) проявляемое в тонкой структуре $Si L_{2,3}$ спектров УМРЭС на глубине анализируемого слоя 120 нм. В то же время для этих образцов основной фазой остается фаза аморфного кремния (Рис.5.а).



б

Рис. 5. а - $Si L_{2,3}$ УМРЭС спектры образца SIPOS/Si (111), полученного при расходе закиси азота 1.2 л/ч, эталонного a-Si:H (вверху) и c-Si (внизу); б - данные ПЭМ: микродифракция и изображение того же образца.

Наблюдаемые особенности перестройки плотности состояний валентной зоны дают основание предполагать формирование наночастиц упорядоченного кремния малых размеров и в малом количестве. Эти наночастицы не дают эффективного отражения при исследовании методом рентгеновской дифракции, но вносят вклад в спектр электронных состояний валентной зоны (Рис. 5.а).

Это предположение подтверждается данными электронно-микроскопических исследований (Рис. 5.б), согласно которым в объеме образца наблюдаются включения с размерами ~ 7 нм. При этом наблюдается заметное размытие картины микродифракции электронов (Рис. 5.б), несмотря на которое можно достаточно уверенно провести расчет межплоскостного расстояния, дающий значение 3.13 \AA , что соответствует плоскости (111) кремния.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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 зоны до ~ 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. 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. Паринава, 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.

2. 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. Паринова, Н.А. Румянцева, Д.С. Усольцева, Ю.Л. Фоменко, С.В. Беленко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования - 2015. - № 12. - С. 24-33.

3. Терехов В.А. Состав и оптические свойства аморфных пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ с нанокластерами кремния / В.А. Терехов, Е.И. Теруков, Ю.К. Ундалов, Е.В. Паринова, Д.Е. Спириин, П.В. Середин, Д.А. Минаков, Э.П. Домашевская // Физика и техника полупроводников - 2016. - Т.50, В.2. - С.212-217.

4. 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. Спириин, 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.

5. Паринова Е.В. Диагностика аморфных пленок $\text{SiO}_x\text{:Si}$ методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии / Е.В. Паринова, А.С. Садчиков, В.А. Терехов // Двадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ-20, Ижевск, 27 марта - 3 апреля 2014 г., Материалы конференции ВНКСФ-20 и тезисы докладов - стр. 321-322.

6. Садчиков А.С. Определение степени окисления кремния и содержания кластеров кремния в пленках SiO_x методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии / А.С.Садчиков, Е.В. Паринова // Тезисы на XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов - 2014».- Москва, 2014. - С. 219-220.

7. Садчиков А.С. Исследование фазового состава аморфных пленок $\text{SiO}_x\text{:Si}$ методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии / А.С. Садчиков, Е.В. Паринова // Микроэлектроника и информатика – 2014. 21-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов: Тезисы докладов. – М.: МИЭТ, 2014. – 280 с., стр. 48. ISBN 978-5-7256-0754-3.

8. Терехов В.А. Определение степени окисления кремния и содержания кластеров аморфного кремния в пленках SiO_x методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии / В.А. Терехов, Е.В. Паринова, А.С. Садчиков, А.В. Анисимов, Ю.К. Ундалов, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков // Сборник трудов IX Международной конференции "Аморфные и микрокристаллические полупроводники", 7-10 июля, 2014 г., г. Санкт-Петербург, стр. 14-15.

9. Терехов В.А. Определение степени окисления кремния и содержания кластеров кремния в пленках SiO_x методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии / В.А. Терехов, Е.В. Паринова, Ю.К. Ундалов, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков // Тезисы докладов X Конференции по актуальным

проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний – 2014», Иркутск, 7 – 12 июля 2014, с.164.

10. Terekhov V.A. Phase composition and optical properties of amorphous SiO_x films with Si nanoclusters / V.A. Terekhov, E.V. Parinova, P.V. Seredin, Yu.K. Undalov, I.N. Trapeznikova, E.I. Terukov // Book: Physics, chemistry and applications of nanostructures. Reviews and short notes to Nanomeeting-2015. Proceedings of the International Conference. 2015 World Scientific Publishing, ISBN-978-981-4696-51-7, Minsk, Belarus, 26-29 May 2015, P. 121-123.

11. Паринова Е.В. Электронное строение и фазовый состав аморфных пленок SiO_x / Е.В. Паринова, А.С. Садчиков, С.Ю. Турищев // Микроэлектроника и информатика – 2015. 22-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов. Зеленоград, 22 - 24 апреля 2015 г.: Тезисы докладов. – М.: МИЭТ, 2015. – 380 с., стр. 50.

12. Домашевская Э.П. Неразрушающий послойный анализ атомного и электронного строения химически осажденного кремния методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии и рентгеновской дифракции / Э.П. Домашевская, В.А. Терехов, С.Ю. Турищев, А.С. Прижимов, А.Н. Харин, Е.В. Паринова, Н.А. Румянцева, Д.С. Усольцева, Ю.Л. Фоменко, С.В. Беленко // Матер. VII Всерос. Конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах «ФАГРАН-2015», Изд-во «Научная книга», Воронеж, 10 - 13 ноября 2015, с.338-339.

13. Терехов В.А. Электронное строение и фазовый состав пленок a-SiO_x:H, сформированных газоструйным химическим осаждением с активацией электронно-пучковой плазмой / В.А. Терехов, Е.В. Паринова, Д.Е. Спириин, С.Я. Хмель, Б.В. Сеньковский, С.Ю. Турищев // Матер. VII Всерос. Конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах «ФАГРАН-2015», Изд-во «Научная книга», Воронеж, 10 – 13 ноября 2015, с.406-407.

14. Паринова Е.В. Исследование электронного строения, фазового состава и оптических свойств аморфных пленок композитов (SiO₂)_x(a-Si:H)_{x-1} / Е.В. Паринова, В.А. Терехов, С.Ю. Турищев // Тезисы докладов 17-й всероссийской молодежной конференции "Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника", Изд-во Политехнического университета, Санкт-Петербург, 23-27 ноября 2015, с.136.

15. Терехов В.А. Особенности электронного строения и фазового состава аморфных пленок a-SiO_x:H, синтезированных методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой / В.А. Терехов, Е.В. Паринова, Д.Е. Спириин, С.Я. Хмель, Е.А. Баранов, А.О. Замчий, Б.В. Сеньковский, С.Ю. Турищев // Сборник трудов X Международной конференции "Аморфные и микрокристаллические полупроводники", 4-7 июля, 2016 г., г. Санкт-Петербург, стр. 78-79.

Работы [1-4] опубликованы в периодических изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов диссертации.