

Воронежский государственный университет

На правах рукописи

**ТУРИЩЕВ СЕРГЕЙ ЮРЬЕВИЧ**

**ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ  
НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ЕГО  
СОЕДИНЕНИЙ**

01.04.10 – физика полупроводников

**Д и с с е р т а ц и я**  
на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

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

Воронеж – 2014

## Содержание

<b>Введение.....</b>	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 1. Полупроводниковые системы на основе кремния и его соединений, содержащие наноразмерные объекты: формирование, свойства и особенности атомного и электронного строения .....</b>	<b>17</b>
1.1. Пористый кремний.....	17
1.2. Системы, содержащие нанокристаллы/нанокластеры кремния.....	32
1.3. Нанослоистые структуры на основе кремния и его соединений.....	50
1.4. Структуры, содержащие квантовые точки.....	53
1.5. Экспериментальные методы исследования плотности электронных состояний.....	62
1.6. Выводы.....	70
<b>ГЛАВА 2. Методика экспериментальных исследований .....</b>	<b>72</b>
2.1. Методика получения ультрамягких рентгеновских эмиссионных $L_{2,3}$ спектров кремния .....	73
2.2. Методика фазового компьютерного анализа по эмиссионным рентгеновским спектрам.....	79
2.3. Методика получения информации о распределении плотности электронных состояний в зоне проводимости на основе спектров ближней тонкой структуры $L_{2,3}$ края рентгеновского поглощения кремния.....	81
2.4. Технология получения, основные свойства и характеристики изученных полупроводниковых наносистем на основе кремния и его соединений.....	100
<b>ГЛАВА 3. Электронное строение, фазовый состав и фотолюминесценция нанопористого кремния.....</b>	<b>115</b>
3.1. Влияние условий формирования на особенности электронного строения и фазового состава пористого кремния сформированного на подложках p-типа.....	115
3.2. Электронное строение и фазовый состав пористого кремния, сформированного на подложках n-типа.....	124

3.3. Эволюция электронного строения, состава и фотолюминесценции нанопористого кремния в процессе естественного старения в атмосфере....	138
3.4. К вопросу о формировании и окислении поверхностных слоев аморфного кремния.....	149
3.5. Модельные представления о фотолюминесценции нанопористого кремния по данным рентгеновской спектроскопии.....	166
3.6. Выводы.....	171
<b>ГЛАВА 4. Особенности атомного и электронного строения систем, содержащих нанокластеры/нанокристаллы кремния.....</b>	<b>172</b>
4.1. Плотность состояний и особенности формирования в слоях оксидов кремния кластеров и нанокристаллов после ионной имплантации $Si^+$ в матрицу $SiO_2$ .....	172
4.2. Закономерности формирования системы нанокристаллов кремния при термических отжигах пленок субоксида кремния.....	178
4.3. Перестройка энергетического спектра электронов кремния и алюминия в многослойных нанопериодических структурах $Al_2O_3/SiO/Al_2O_3/SiO...Si$ при высокотемпературном отжиге.....	202
4.4. Электронно-энергетическое строение и фазовый состав нанопорошков кремния, полученных распылением кремния мощным электронным пучком.....	214
4.5. Выводы.....	224
<b>ГЛАВА 5. Закономерности и особенности формирования энергетического спектра электронов нанослоев кремния и его соединений.....</b>	<b>226</b>
5.1. Особенности распределения плотности электронных состояний в зоне проводимости нанослоев и квантовых точек твердых растворов $Si_{1-x}Ge_x$ .....	226
5.2. Особенности электронно-энергетического строения нанослоев кремния в структурах "кремний на изоляторе".....	232
5.3. Выводы.....	251
<b>Заключение и выводы .....</b>	<b>252</b>
<b>Литература.....</b>	<b>254</b>

## **Введение.**

### Актуальность темы диссертации.

Материалы, содержащие наноразмерные структуры, привлекают серьёзное внимание в силу своих уникальных физических свойств. Такие объекты должны характеризоваться квазиатомной энергетической структурой электронных состояний с вытекающими из этого особыми оптическими и электрофизическими свойствами, высокой адсорбционной способностью и химической активностью. Поэтому основные закономерности изменения электронного спектра и обусловленные ими физические свойства при переходе к наноразмерным объектам остаются в центре внимания физики наноструктур и являются особенно актуальными. К тому же, специфические особенности взаимодействия между частицами нанометровых размеров и материалом окружающей их матрицы, которая используется для пассивации и стабилизации их свойств, до сих пор мало изучены.

Исследования полупроводниковых систем на основе кремния и его соединений являются особенно перспективными по целому ряду причин. Во-первых, кремний – это основной материал микроэлектроники как в настоящее время, так и в обозримом будущем. Во-вторых, уменьшение размеров элементов полупроводниковых приборов является основной тенденцией в микроэлектронике, что неизбежно привело современные технологии в мир нанозлектроники. Наконец, способность наноматериалов на основе кремния достаточно интенсивно излучать видимый свет при комнатной температуре, в отличие от объемного кристаллического кремния, должно привести к созданию элементов микросхем с возможностью совместной оптической и электрической обработки информации.

В перспективе, интеграция электронных и оптических функций в рамках кремниевой технологии позволит осуществить качественный и заметный количественный скачок в развитии современной электронной техники. Кроме того, поскольку по своим электронным свойствам

нанокристаллы приближаются к отдельным атомам и молекулам, использование устройств на их основе перспективно и в классической электронике. Для процессов переключения или запоминания информации в таких приборах требуется минимальное количество заряда, что повышает быстродействие таких схем, их экономичность и соответственно понижает рассеиваемую мощность, большие значения которой у существующих приборов требуют применения специального охлаждения.

Новые и уникальные оптические и электрофизические свойства, проявляемые наноструктурами на основе кремния и его соединений, определяются особенностями их атомного и электронно-энергетического строения. Поэтому вопросы о контроле вариаций локальной атомной и электронной структуры, возникающие при создании изученных в диссертации объектов, чрезвычайно важны. В связи с этим особый интерес представляют экспериментальные методы, позволяющие получать данные о взаимосвязи локальной атомной структуры и энергетического спектра электронов. Для этого в работе используются методы рентгеновской спектроскопии: ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия и спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения с использованием синхротронного излучения (спектроскопия квантового выхода рентгеновского фотоэффекта). Эти методы обладают всеми необходимыми преимуществами. Являясь неразрушающими, они обладают высокой чувствительностью к локальному окружению атомов данного сорта, в нашем случае кремния, и позволяют получить информацию о распределении локальной парциальной плотности электронных состояний в поверхностных нанослоях исследуемого объекта. Еще одним несомненным преимуществом комплекса используемых методов является тот факт, что длины волн синхротронного излучения в рентгеновском диапазоне могут быть сопоставимы с размерами наночастиц в исследуемых структурах. Поэтому взаимодействие

соразмерных объектов должно приводить к возникновению новых эффектов в нанометровом диапазоне длин волн шкалы электромагнитных колебаний. И наконец, применение в работе современных синхротронных источников излучения позволило экспериментально изучить энергетический спектр электронов кремниевых наноструктур с предельно возможным энергетическим разрешением и достаточно высокой интенсивностью.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НИР Воронежского госуниверситета, Федеральными Целевыми Программами и грантом Президента РФ для поддержки молодых ученых.

#### Методы исследований.

Для изучения закономерностей и особенностей формирования электронно-энергетического спектра валентной зоны и зоны проводимости наноразмерных структур на основе кремния и его соединений, установления связи между электронно-энергетическим строением этих объектов и проявляемыми ими свойствами, использовались следующие основные методы исследований:

- Метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии УМРЭС;
- Метод спектроскопии квантового выхода КВ (ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения).

В качестве дополнительных методов использовались следующие: растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, фотолюминесценция, рентгеновская дифракция, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света.

#### Объекты исследований.

Объектом исследований являлся широкий ряд наноразмерных структур на основе кремния и его соединений с различной стехиометрией, фазовым составом, размерным фактором:

- Нанопористый кремний, содержащий кремний в нанокристаллическом состоянии, сформированный при использовании электрохимического травления и состаренный в естественных условиях в течении различного времени.

- Системы, содержащие нанокластеры/нанокристаллы кремния в матрице оксидов кремния, полученные как ионной имплантацией, так и термическим распадом метастабильной фазы SiO.

- Многослойные нанопериодические структуры (МНС), состоящие из чередующихся слоев (оксид кремния / оксид алюминия)<sub>n</sub>, содержащие кластеры Si.

- Нанопорошки кремния, полученные распылением кремниевой мишени мощным электронным пучком.

- Структуры с нанослоями твердых растворов (ТР) кремний-германий, в том числе содержащие квантовые точки.

- Нанослой растянутого кремния в структурах "кремний на изоляторе" (КНИ).

#### Цель работы.

Установление закономерностей формирования электронно-энергетического спектра систем с наноразмерными неоднородностями из кремния и его соединений, определение особенностей их локальной атомной структуры и фазового состава, а также их взаимосвязь с проявляемыми свойствами.

#### Задачи исследования.

1. Получение данных об особенностях строения валентной зоны и зоны проводимости в полупроводниковых наноразмерных структурах на основе кремния и его соединений методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии (эмиссия и поглощение), в том числе с использованием синхротронного излучения.

2. Определение влияния условий формирования и естественного старения на структуру энергетических зон пористого кремния (ПК), фазового состава его поверхностных слоев. Построение обобщенной модели фотолюминесцентных свойств ПК.

3. Анализ особенностей электронного строения нанослоев аморфного кремния, формируемого обработкой пластин с-Si в низкоэнергетической плазме водорода, гелия и аргона.

4. Определение влияния технологических условий формирования светоизлучающих массивов наночастиц кремния на их электронно-энергетического спектр и локальную атомную структуру при ионной имплантации  $\text{Si}^+$  в матрицу оксида кремния и при термических отжигах тонких слоев субоксида кремния, включая МНС.

5. Определение фазового состава и исследование электронно-энергетического строения нанопорошков кремния, полученных распылением кремниевой мишени мощным электронным пучком.

6. Установление особенностей энергетического спектра в нанослоях твердых растворов кремний-германий на подложках кремния и в напряженных структурах типа "кремний на изоляторе" (КНИ).

Научная новизна полученных результатов:

- Впервые получены экспериментальные данные о характере энергетического распределения электронных состояний в валентной зоне и зоне проводимости для всех исследованных наноразмерных структур на основе кремния и его соединений методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии, в том числе с использованием синхротронного излучения.

- Установлено, что увеличение пористости в ПК приводит к сдвигу дна зоны проводимости и увеличивает ширину запрещенной зоны. Поверхность наноразмерных столбиков ПК покрыта аморфным слоем и субоксидом кремния.



- Показано, что при естественном старении пористого кремния деградация фотолюминесцентных свойств сопровождается окислением слоя аморфного кремния, покрывающего развитую поверхность пористого слоя. Толщина аморфного слоя и скорость его естественного окисления зависят от параметров исходных пластин c-Si, используемых для формирования пористого кремния.

- При низкоэнергетической плазменной обработке пластин кристаллического кремния образуется диоксид кремния, по толщине значительно превосходящий толщину естественным оксида кремния.

- Установлено, что циклический набор дозы имплантации является более эффективным способом формирования массивов нанокристаллов кремния в поверхностных слоях матрицы SiO<sub>2</sub>, чем однократный набор той же общей дозы.

- Обнаружено ориентирующее действие монокристаллической подложки на рост нанокристаллов кремния в матрице оксидной пленки.

- Обнаружены аномальные эффекты взаимодействия синхротронного излучения нанометровых длин волн с системами, содержащими нанокристаллы кремния в диэлектрической матрице или между нанослоями диэлектрика, проявляющиеся в обращении интенсивности вблизи L<sub>2,3</sub> края поглощения кремния.

- Изучено формирование наночастиц кремния в МНС оксид кремния/оксид алюминия при их высокотемпературных отжигах.

- Обнаружено влияние растягивающих напряжений в КНИ структуре на энергетический спектр валентной зоны и зоны проводимости.

- Впервые экспериментально обнаружено явление интерференции синхротронного излучения нанометровых длин волн в структурах кремний на изоляторе в предкраевой области Si L<sub>2,3</sub> спектра квантового выхода.

### Практическая значимость исследований.

Полученные результаты могут быть использованы при оптимизации технологий формирования наноструктур на кремнии с высоким квантовым выходом фотолюминесценции, а также при разработке технологических направлений по созданию квантово - размерных структур. Обнаружение интерференции синхротронного излучения в структурах КНИ в результате образования стоячих волн электромагнитного излучения открывает перспективы создания новых оптических элементов рентгеновского диапазона. Результаты используются в учебно-научном процессе при изучении фундаментальных вопросов электронного строения и физических свойств кремниевых наноструктур в процессе подготовки кадров высшей квалификации – специалистов в области физики полупроводников, физики конденсированного состояния, физического материаловедения.

### Научные положения, выносимые на защиту.

- Влияние пористости на энергетическое положение дна зоны проводимости в пористом кремнии.
- Модель трансформации фотолюминесценции пористого кремния при его естественном старении.
- Ориентированный рост нанокристаллов кремния в матрице оксида кремния структур  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  .
- Инверсия интенсивности спектра квантового выхода рентгеновского фотоэффекта в области главного края поглощения элементарного кремния в результате взаимодействия с наночастицами Si электромагнитного излучения синхротронного источника в области длин волн, сопоставимых с размерами нанокристаллов кремния.
- Формирование более толстого, по сравнению с естественным, оксидного слоя на нанокристаллах порошкообразного кремния, полученного распылением кремниевой мишени мощным электронным пучком.

- Формирование кластеров кремния в поверхностных слоях многослойных нанопериодических структур  $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x)_n/\text{Si}(100)$  при высокотемпературных отжигах.

- Образование провалов интенсивности в спектрах поглощения кремния Si  $L_{2,3}$  в результате эффективного Брэгговского отражения синхротронного излучения в многослойных нанопериодических структурах  $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x)_n/\text{Si}(100)$ .

- Появление хвостов плотности состояний вблизи краев валентной зоны и зоны проводимости нанослоев растянутого кремния и уменьшение энергетического расстояния между двумя главными максимумами плотности s-состояний в валентной зоне.

- Явление интерференции синхротронного излучения перед главным  $L_{2,3}$  краем поглощения кремния в результате формирования стоячей электромагнитной волны в структурах КНИ.

#### Достоверность результатов работы.

Достоверность и надежность результатов работы обеспечивается применением комплексного подхода к анализу электронного строения современными экспериментальными методами, в том числе с использованием ресурсов крупнейших мировых центров коллективного пользования научным аналитическим оборудованием - синхротронных центров США и Германии, а также воспроизводимостью характеристик исследуемых объектов, многократной экспериментальной проверкой результатов измерений, использованием метрологически аттестованной измерительной техники.

#### Публикации и апробация работы.

Основные результаты диссертации опубликованы в 173 научных работах, в том числе в 30 статьях в научных изданиях, рекомендованных ВАК для публикации результатов докторских диссертаций. В работах полностью отражено основное содержание, результаты и выводы,

сформулированные в диссертации. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на более чем пятидесяти научных конференциях, симпозиумах и семинарах посвященных физике и технологии полупроводников, наноструктур, нанотехнологиям, физике поверхности и границ раздела, рентгеновской и электронной спектроскопии и материаловедению в: России, США, Германии, Франции, Японии, Испании, Великобритании, Швеции, Турции, Белоруссии, Бразилии, Австрии, и др.: Материалы исследований в 2003 и в 2011 году входили в сборник "Физика, химия и применение наноструктур" (Physics, chemistry and applications of nanostructures) издательства World Scientific Publishing. Результаты исследований используются в учебном процессе для подготовки специалистов в области физики полупроводников, физики твердого тела, материаловедения и нанотехнологий.

#### Личный вклад автора.

В диссертацию включены результаты исследований, выполненных автором лично или в соавторстве во время его работы в Воронежском государственном университете. Автором была осуществлена постановка целей и задач диссертации, решение которых позволило сформировать положения, выносимые на защиту, отработать экспериментальные методики, позволившие решить эти задачи, сформулированы выводы по представленной работе. Все экспериментальные данные по исследованию электронно-энергетического спектра валентной зоны и зоны проводимости наноразмерных структур на основе кремния и его соединений получены лично автором.

На всех этапах работы исследования проводились совместно с В.А. Тереховым, Э.П. Домашевской. Также в работе принимали участие на различных этапах В.М. Кашкаров, Э.Ю. Мануковский, К.Н. Панков, Д.А. Ховив, А.С. Леньшин, Е.В. Паринава, Д.Е. Спирин, Д.Н. Нестеров, Д.А. Коюда.

### Научные гранты и программы.

Непосредственное отношение к выполнению настоящей работы имеют следующие научно-исследовательские гранты и программы, выполненные под руководством автора. Грант Президента Российской Федерации (МК-4932.2007.2 "Электронное строение нанокompозитных пленочных структур на основе кремния и его соединений". 2007-2008 гг). Грант Федеральной целевой научно технической программы Министерства Образования и Науки РФ (Государственный контракт № 02.444.11.7262 от 28 февраля 2006 г., Тема работ "Исследование электронного строения наноструктур, содержащих квантовые точки и наночастицы". 2006 г). Грант Аналитической ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы" (№ РНП.2.2.2.3.1757, "Влияние процессов эволюции состава поверхностных слоёв на фотолюминесценцию нанопористого кремния". 2006-2007 г). Грант CRDF - Фонда гражданских исследований и развития (США, "The influence of the surface phase composition evolution on photoluminescence in nanoporous silicon" - "Влияние процессов эволюции состава поверхностных слоёв на фотолюминесценцию нанопористого кремния". 2006-2008 гг). Грант Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (Государственный контракт № П413 от 30 июля 2009 г., Тема работ "Получение принципиально новых прецизионных данных по электронно-энергетическому строению, закономерностям его формирования и его особенностям для новых конденсированных материалов на основе кремния, включая микро- и нано образования и кремниевые системы на их основе" 2009 - 2011 гг). Грант Программы Стратегического Развития Воронежского государственного университета "Формирование массивов нанокристаллов и нанокластеров в многослойных нанопериодических светоизлучающих структурах на основе кремния по данным синхротронных исследований" (2012 - 2013 гг).

### Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, содержащего основные результаты и выводы, и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 277 страниц, в том числе 141 рисунок и 20 таблиц. Список литературы содержит 237 библиографических ссылок.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель работы, основные задачи, научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведены литературные данные о полупроводниковых системах на основе кремния и его соединений, содержащих наноразмерные объекты: пористый кремний, системы, содержащие нанокристаллы и нанокластеры кремния, многослойные наноструктуры на основе кремния. Даны характеристики способов их формирования, проявляемых перспективных свойств, приведены результаты ряда исследований электронного строения этих объектов. Излагаются теоретические основы методов ультрамягкой рентгеновской спектроскопии, используемых в работе. Дается обоснование актуальности проводимых в диссертации исследований.

Во второй главе изложены методические основы экспериментальных методов, использованных в работе - ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии на модернизированном лабораторном рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500 и спектроскопии квантового выхода рентгеновского фотоэффекта с использованием синхротронного излучения (СИ). Описываются методики и условия получения исследуемых наноструктур на основе кремния и его соединений.

В третьей главе на основе данных рентгеновской эмиссионной спектроскопии и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения с использованием синхротронного излучения рассматривается зависимость электронно-энергетической структуры пористого кремния от условий формирования наноразмерных столбов в пористом слое. Представлены результаты изучения фазового состава. Обсуждается роль оксидных и аморфных слоев, показано, что после аморфизации пластин кристаллического кремния в низкоэнергетической плазме наблюдается увеличение толщины нанослоя  $\text{SiO}_2$ , по сравнению с естественным оксидом необработанных пластин. Даны представления об эволюции электронно-энергетического строения пористого кремния, его фазового состава и фотолюминесценции в процессе естественного старения длительностью до одного года. Обсуждается модель фотолюминесценции пористого кремния на основе сопоставления полученных данных об энергетическом спектре занятых и свободных электронных состояний.

В четвертой главе приведены результаты анализа электронно-энергетического спектра валентной зоны и зоны проводимости для слоев оксидов кремния, содержащих нанокластеры и нанокристаллы ионноимплантированного Si. Показаны преимущества циклического набора полной дозы имплантации при формировании нанокристаллов кремния. Приведены закономерности формирования и особенности распределения плотности состояний слоев оксидов кремния при формировании в них систем нанокристаллов кремния термическими отжигами. Показано расслоение нанослоя  $\text{SiO}_x$  при формировании массивов нанокристаллов Si. Показано формирование нанокластеров кремния преимущественно аморфных, в матрице нанослоев оксидов кремния в многослойных нанопериодических структурах  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Впервые показаны аномальные эффекты взаимодействия систем,

содержащих нанокристаллы/нанокластеры кремния с электромагнитным излучением нанометровых длин волн - эффекты обращенной интенсивности. Даны объяснения наблюдаемым эффектам.

В пятой главе показаны закономерности и особенности формирования электронно-энергетического спектра для структур, содержащих нанослои кремния и его соединений. Для нанослоев твердых растворов кремний-германий, в том числе содержащих квантовые точки, приводятся данные по перестройке ближнего порядка как в нанослое твердого раствора, так и в покрывающем его нанослое естественного оксида. Для нанослоев растянутого кремния структур типа "кремний на изоляторе" показан результат продольного растяжения и уменьшения параметра элементарной ячейки "напряженного" кремниевого слоя. Впервые показан результат образования стоячей электромагнитной волны, который проявляется в виде предкраевого эффекта обращенной интенсивности при регистрации спектров ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения кремния с использованием синхротронного излучения.

В заключении приводятся основные результаты и выводы, полученные в диссертации.



# **ГЛАВА 1. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ: ФОРМИРОВАНИЕ, СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ АТОМНОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ**

Новые материалы на основе кремния, содержащие микро- и наноструктуры, привлекают серьёзное внимание в силу своих уникальных свойств. Они характеризуются квазиатомной структурой энергетического спектра, обуславливающей их особые свойства, перспективные в плане применения в таких современных областях науки, как полупроводниковая опто- и наноэлектроника. Однако, основные закономерности и особенности изменения электронного спектра и физических свойств при переходе к наноразмерным объектам до сих пор детально не исследованы. Требуют изучения и специфические особенности взаимодействия между нанобъектами и материалом окружающей матрицы. Необходимо также отметить, что при процессах формирования и самоорганизации, а также при получении новых свойств перспективных систем, содержащих микро- и наноразмерные структуры на основе кремния для современной нано- и оптоэлектроники, изучение основных закономерностей формирования электронно-энергетического спектра исследуемых объектов играет ключевую роль, позволяющую не только объяснить полученный результат, но и предсказать его, что, безусловно, приводит к оптимизации технологических процессов формирования новых материалов.

## **1.1. Пористый кремний**

Пористый кремний (ПК), как материал, впервые был получен еще в 1956 году А. Улиром [1] и представляет собой монокристаллический кремний (с-Si), в котором в результате химического или электрохимического травления образовалось огромное количество различных по размеру пустот, называемых порами, как правило, произвольной геометрии, то есть поры

образуются под произвольным углом к поверхности кремниевого образца. Толщина стенок между порами варьируется в зависимости от методик получения, в широких пределах достигая и нанометровых размеров. Плотность пор в образцах ПК иногда достигает такой степени, что происходит их перекрытие так, что полученная структура имеет кораллоподобный вид. Первоначально данный материал исследовался учёными с целью получения на его основе толстых диэлектрических слоёв для изоляции в интегральных схемах. Однако, в 1990 году L.T. Canham [1], а затем ряд других европейских авторов сообщили о наблюдении эффективной красно-оранжевой фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния при комнатной температуре, а несколько позже были получены данные о видимой электролюминесценции этого материала [2]. Известны методики получения образцов пористого кремния и с ФЛ в сине – зелёной области спектра [3]. Факт наблюдения видимой фото- и электролюминесценции вызвал огромный интерес исследователей в силу как научной значимости этих открытий, так и потенциального практического использования пористого кремния.

Уже в первой работе [1] L.T. Canham предположил, что эффективная люминесценция пористого кремния обусловлена квантово-размерным эффектом в результате формирования на поверхности кремния тонких столбов, диаметр которых может составлять единицы и десятки нанометров. Эта работа показала принципиальную возможность формирования в рамках кремниевых технологий эффективно люминесцирующих структур при нормальных условиях за счет размерного фактора.

Ещё один достаточно важный параметр, указываемый почти всеми авторами в работах, посвящённых ПК, это средний размер элементов структуры, а также распределение размеров вокруг этого среднего значения. В работе [4] говорится, что пористость в образцах может варьироваться от 2 до 85%, там же показана идеализированная ситуация для трех значений

пористости в случае, когда все квантовые нити образуют регулярную структуру [1].

Несмотря на разнообразие возможных методов формирования пористого кремния, наиболее распространенным способом остается электрохимическое травление пластин кристаллического кремния [1-12]. Для получения пористого кремния используются подложки как n- так и p-типа с удельным сопротивлением от 0.03 до 80 Ом\*см с ориентациями поверхности  $\langle 100 \rangle$  или  $\langle 111 \rangle$  [12], хотя преимущественно используются подложки n-типа. На Рис.1. приведены результаты исследований морфологии и сколов образцов ПК, обладавшего свойством видимой фотолюминесценции, дающие представление о том, как может выглядеть пористый слой, сформированный при помощи процедуры электрохимического травления на подложках различного типа [13, 14].

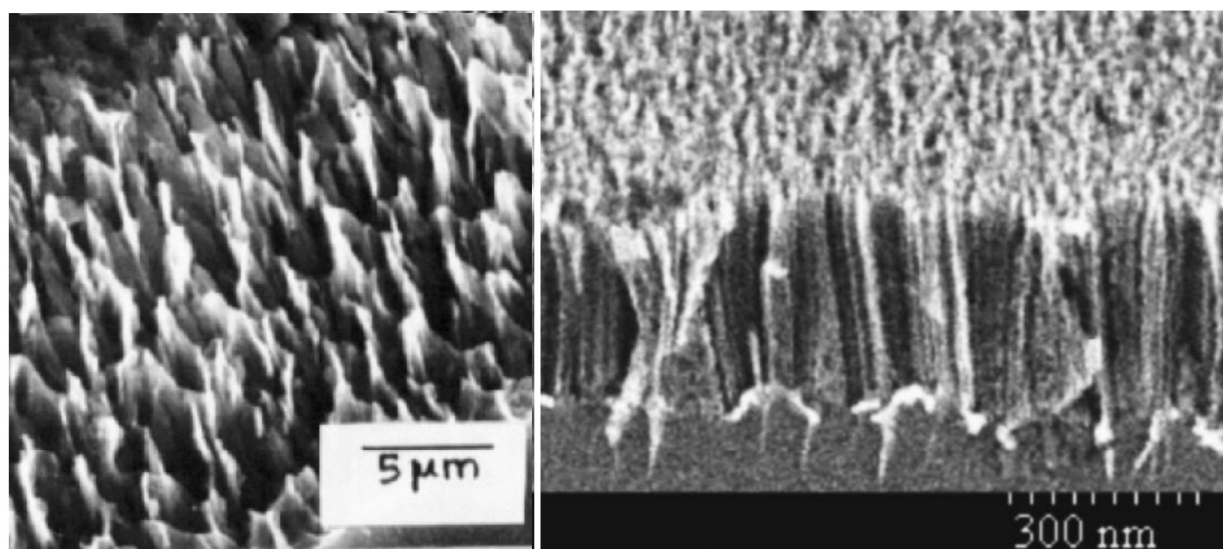


Рис.1. Сколы образцов пористого кремния. Слева поверхность пластины КДБ ( $\sim 10$  Ом\*см) после электрохимического травления [13]. Справа скол пластины  $p^+$  ( $\sim 0,02$  Ом\*см) [14].

Заметим, что у люминесцирующего пористого кремния идеальная картина пор наблюдается редко. Разнообразные исследования рядом методов электронной микроскопии показывают, что пористый слой морфологически

может быть очень разнообразен, т. е. состоять из кристаллического кремния, в самых разнообразных морфологических проявлениях, вплоть до квантоворазмерных особенностей [15, 16].

Отметим также достаточно очевидный факт, заключающийся в том, что пористый кремний с малой пористостью и с пористостью высокой существенно отличаются друг от друга не только структурными свойствами, но также оптическими и электрическими [8, 17, 18].

Теперь рассмотрим характеристики ФЛ пористого кремния, приведя некоторые литературные данные о наблюдаемой фотолюминесценции.

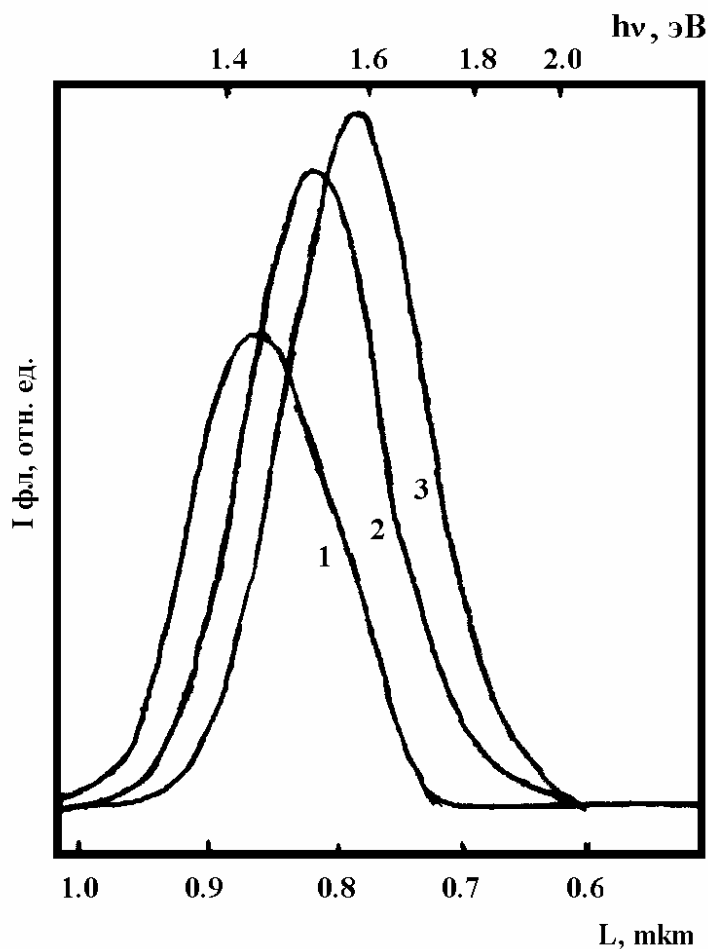


Рис.2. Фотолюминесценция пористого кремния при 300 К после травления подложки в 40% растворе HF [1]. Время травления: 1) - 1ч., 2) - 2ч., 3) - 6ч.

На Рис. 2 представлен спектр ФЛ пористого кремния, полученный при комнатной температуре после травления образца в 40% растворе плавиковой

кислоты при разных временах травления. Спектры излучения находятся в видимой области и, по мере увеличения времени травления образцов, сдвигаются в сторону меньших длин волн, причем, одновременно возрастает интенсивность ФЛ [1].

Существуют и другие данные. Так, например, изменяя пористость, а, соответственно, и средний размер пор и столбов, можно получить излучение в видимой области спектра от красного до зеленого (Рис. 3.) [5, 19].

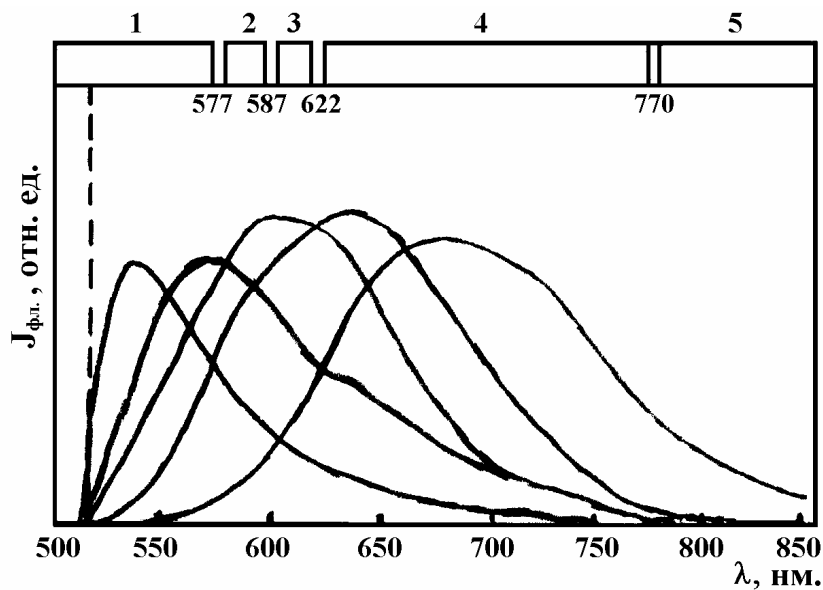


Рис. 3. Спектры ФЛ для нескольких образцов ПК при возбуждении излучением с  $\lambda = 488$  нм. Области спектра: 1 - зеленая, 2 - желтая, 3 - оранжевая, 4 - красная, 5 - инфракрасная.

В работах [17, 19] сообщается даже о наблюдении голубого свечения при возбуждении материала источником УФ излучения. Сообщается [17], что квантовый выход ФЛ при комнатной температуре достигал  $\sim 3\%$ .

Одной из основных задач при изучении ПК является понимание процессов, происходящих в слое пористого кремния при пропускании через него электрического тока или при облучении его лазером, и, соответственно, построение моделей электро- и фотолюминесценции. Рассмотрим некоторые из наиболее распространённых моделей люминесценции ПК, отметив предварительно, что хотя известно множество моделей для объяснения

излучающих (и других) свойств пористого кремния [1 - 4, 9 - 13, 15 – 23], все же, на данный момент, ни одна из них не объясняет всего комплекса проявляемых ПК свойств.

Одной из наиболее ранних и широко используемых моделей люминесценции является квантово-размерная модель, предложенная ещё L.T. Canham [1]. Известно [24, 25], что процесс люминесценции в c-Si имеет низкий выход из-за «непрямой» зонной структуры. В пористом кремнии, согласно данной модели, предполагается, что при уменьшении размеров кристаллических частиц кремния, составляющих ПК, в нем начнут наблюдаться эффекты размерного квантования, которые сказываются на увеличении ширины запрещенной зоны и преобразовании её в прямую, а следовательно, на появлении и голубого сдвига максимума спектра ФЛ, которая должна проявляться при комнатной температуре [20]. Из теоретических предпосылок рассчитана [19] зависимость ширины запрещенной зоны от размера квантовой нити (Рис. 4), что дает хорошее согласие с данными по ФЛ [1].

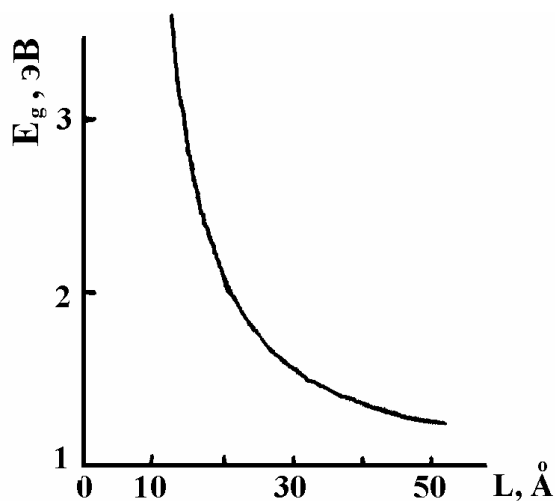


Рис. 4. Зависимость эффективной ширины запрещенной зоны ПК от поперечного размера квантовой нити квадратного сечения для кремния в рамках изотропной модели валентной зоны.

В работе [26] при исследовании ФЛ ПК при низких температурах была найдена периодическая тонкая структура спектра ФЛ с периодом около 50 мЭВ. Авторами предположено, что, когда диаметр квантовых нитей (столбов) кремния становится порядка постоянной решетки, он начинает квантоваться, и для нитей, ориентированных вдоль направления  $\langle 100 \rangle$ , таким квантом длины (для поперечного размера провода) является расстояние  $a/4$ , где  $a$  - постоянная решетки.

Однако, не все известные экспериментальные данные соответствуют этой модели. В пользу квантово-размерного эффекта говорит, например, тот факт, что с увеличением пористости и соответствующим уменьшением размеров квантовых проводов, установленного с помощью просвечивающей электронной микроскопии, наблюдается голубой сдвиг, то есть в сторону больших энергий спектра ФЛ. Против этой модели говорит, например, то, что с увеличением пористости такой сдвиг пика спектра ФЛ существует не всегда [27]. Известно так же, что данные микрофотолюминесценции и микродифракции указывают на то, что светящиеся области – аморфны [17].

Для снятия этих противоречий и объяснения видимой ФЛ ПК авторами [17] предложены модели поверхностной фотолюминесценции и ФЛ на основе  $a\text{-Si:H}$ . Известно, что при пассивации поверхности на воздухе подавляются центры безызлучательной рекомбинации [17]. Связи Si-H в  $a\text{-Si:H}$  дают новые глубокие связанные состояния в валентной зоне, следовательно, увеличивается ширина запрещенной зоны.

В пользу этого свидетельствует тот факт, что при обработке поверхности пластин кремния в низкоэнергетической плазме могут проявляться и излучающие свойства. Это было продемонстрировано при исследовании пластин кремния, аморфизированных на поверхности протонами. На Рис. 5 представлена люминесценция образцов пластин Si, обработанных в плазме водорода в течение 2 часов (частота – 13.56 МГц) при 250 С и отожженных при 600 С на воздухе [28]. Авторы [28] показали, что световое излучение

наблюдалось в образцах, гидрогенизированных в плазме водорода, отмечено также наблюдение центров люминесценции в диапазоне 1.7 – 2.2 eV.

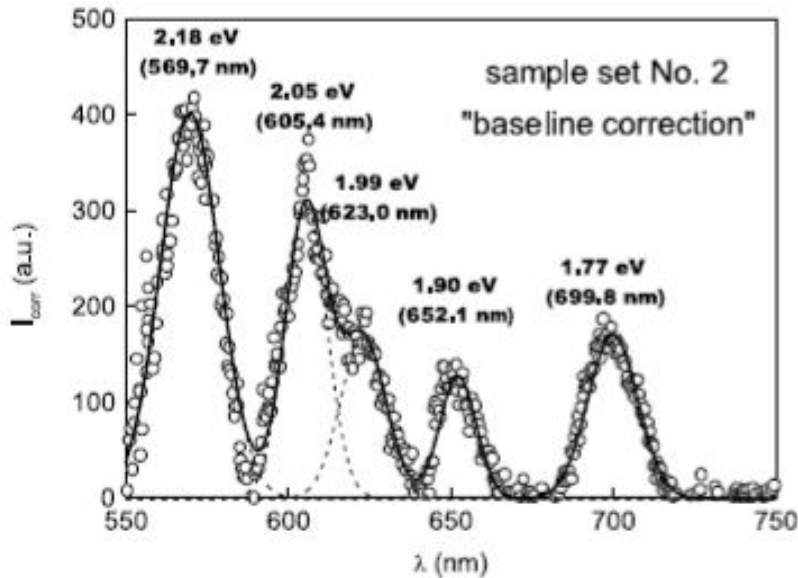


Рис. 5. Спектр люминесценции образцов пластин Si, обработанных в плазме водорода в течение 2 часов (частота – 13.56 МГц) при 250 С и отожженных при 600 С на воздухе.

Наблюдаемое поведение кремния, подвергнутого такой модификации поверхности, может быть связано с природой и эволюцией кремниевых нанокластеров в процессе окисления в атмосфере. По мнению авторов, не только кислород, но также и водород имеет важное значение для наблюдения светового излучения в видимой части спектра, а происхождение излучения может быть объяснено Si-O-H комплексами в структуре толщиной ~ 100 нм, образующейся путем плазменной гидрогенизации [28].

Также в пользу модели ФЛ ПК на основе аморфизации поверхности говорит то, что по мнению авторов [12] десорбция (или адсорбция) SiH<sub>2</sub> на поверхности ПК идет параллельно спаду (нарастанию) интенсивности ФЛ, а также то, что обнаружены молекулярные образования SiH<sub>2</sub>, покрывающие внутреннюю поверхность пористого слоя, которые увеличивают квантовый выход ФЛ [12]. Однако известно, что при отжиге образцов ФЛ падает при меньших температурах, чем происходит выход SiH<sub>2</sub>. Так же известно, что ширина линии ФЛ ПК значительно меньше, чем для SiH<sub>2</sub> [29].



Итак, рассматриваемая модель предполагает люминесценцию как следствие образования в процессе получения пористого кремния, аморфного слоя на поверхности столбов и его гидрирования. Согласно известным данным [см. например 30], аморфный (гидрогенизированный) кремний может обладать излучающими свойствами. В пользу этого говорит и то, что с помощью резерфордовского рассеяния, ПЭМ, фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской дифракции в ПК наблюдается значительное содержание аморфной фазы [см. например 17], которая возникает при пористости  $> 60\%$ , и то, что у пористого кремния наблюдаются спектры фотолюминесценции, подобные спектрам ФЛ a-Si:H.

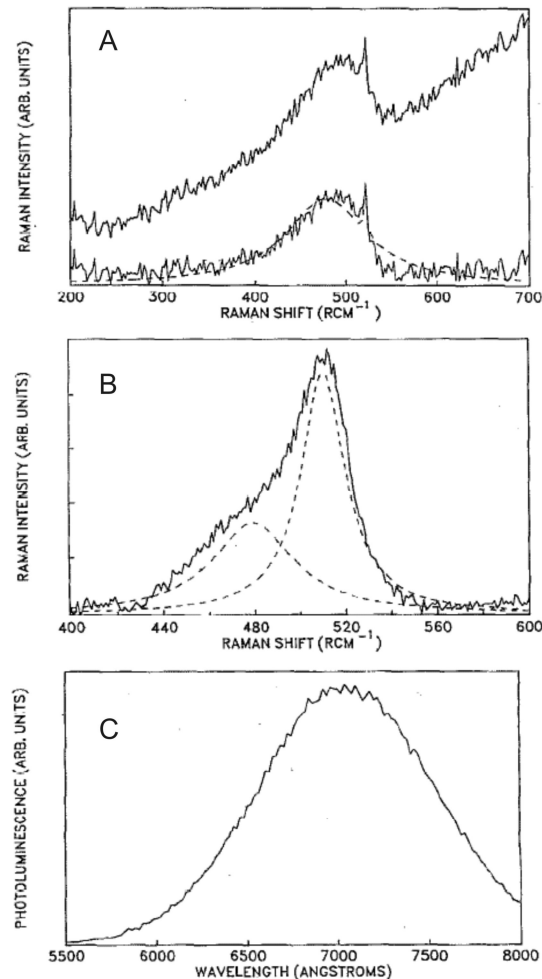


Рис. 6. А и В: микро-Рамановский спектр, показывающий вклад аморфной ( $\sim 479 \text{ RCM}^{-1}$ ) и микрокристаллической составляющей ( $\sim 510 \text{ RCM}^{-1}$ ), включая разложение Лоренцианами. С: фотолюминесценция области поверхности образца, с которой регистрировался спектр В [31].

Авторами [31] методом микро-Рамановской спектроскопии приведены прямые доказательства наличия фазы аморфного кремния в пористом кремнии, обладающим видимой фотолюминесценцией (Рис. 6). Сопоставляя полученные результаты микро-Рамановских исследований с данными по ФЛ, авторы высказывают предположение о том, что причина излучающих свойств в видимом диапазоне ПК может быть связана с наличием аморфного кремния, а также встраиванием в него водорода и кислорода [31].

С другой стороны показано, что ФЛ возможна и без присутствия водорода в ПК [18]. Также против такого объяснения говорит факт отсутствия аморфной фазы в некоторых образцах ПК, дающих видимую фотолюминесценцию [18].

Следующая "модель молекулярной электроники" опирается на наличие, так называемых, поверхностных Si-O-H связей в ПК, которые существуют в силикसेне [17, 32]. Предполагается, что силиксен покрывает остающиеся после травления кремниевые столбики, совокупность которых представляет собой весьма развитую поверхность большой площади. Эту модель подтверждает то, что существует много параллелей между особенностями ФЛ силиксена и особенностями ФЛ в ПК. А в качестве довода против можно привести факт исчезновения фотолюминесценции пористого кремния при отжиге при 400°C [8], хотя при таких температурах силиксен все еще должен люминесцировать и то, что ФЛ также проявляется у отдельных образцов ПК, не содержащих атомы водорода.

Рассмотрим ещё одну модель – модель фотолюминесценции из-за наличия границ Si-SiO<sub>2</sub>. Поскольку ПК обладает развитой поверхностью, которая пассивирована как группами OH, так и кислородом, то предполагается, что за возникновение ФЛ ответственна граница Si-SiO<sub>x</sub> насыщенная дефектами [18, 23]. За эту модель говорят факты существования ФЛ в дефектном SiO<sub>x</sub> слое и то, что фотолюминесценция наблюдается в SiO<sub>2</sub>, в который имплантированы атомы Si. Также известно, что увеличение концентрации SiO<sub>x</sub> в ПК, например, при выдержке на воздухе, приводит к

увеличению интенсивности ФЛ. Однако, значительное увеличение концентрации оксида  $\text{SiO}_2$  при термическом окислении приводит к исчезновению ФЛ, хотя граница  $\text{Si-SiO}_2$  остается.

Представлены были лишь наиболее известные и распространённые из большого числа моделей ФЛ ПК, существующих на сегодняшний день. Отметим, что представленные выше модели люминесценции ПК далеко не являются полными. Как правило, они не полностью описывают процессы, происходящие при люминесценции пористого кремния и ее трансформацию.

Отдельно необходимо отметить одну из существенных проблем, в связи с которой не удастся полностью эффективно использовать люминесцентные свойства пористого кремния. Эта проблема заключается в известной нестабильности свойств ПК во времени, их значительной деградации и подверженности внешним факторам. В самом деле, старение материала со столь развитой поверхностью, эволюция его состава и свойств в связи с этим, являются опорным пунктом в понимании и применении свойств ПК. В первую очередь, вопрос эволюции ПК со временем старения на атмосфере или в стимулированных условиях (освещение, окисление) приводит к изменению люминесцентных свойств этого материала. Рядом авторов [33 - 36] исследовался пористый кремний, полученный электрохимическим травлением при разных условиях и изменениях его люминесцентных свойств со временем (Рис.7 и 8). Рассматривая проблему стабильности ФЛ свойств в целом, авторы сходятся к тому, что свойства эти не стабильны, интенсивность ФЛ значительно уменьшается со временем и, как правило, это сопровождается "синим" сдвигом максимума ФЛ [29, 32].

В общем, авторы [33 - 36] приходят к выводу о том, что причиной такого поведения может служить как естественное окисление [34, 35] с образованиями дополнительных центров люминесценции, так и наличие излучательных переходов в кремниевых наностолбиках, составляющих пористый слой [36].

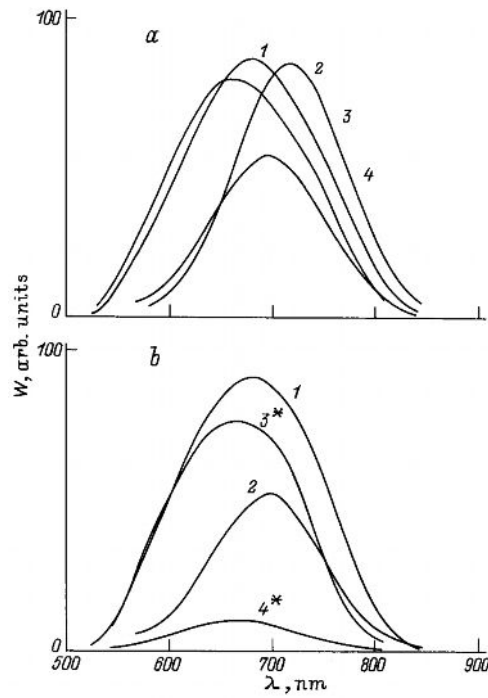


Рис. 7. Спектры ФЛ образцов PS при выдерживании на воздухе (а) и в вакууме (б), измеренные сразу после изготовления (1 и 2), через 7 дней (3 и 4) и через 10 дней (3\* и 4\*), при возбуждении  $\lambda_{\text{exc}}=490$  нм (кривые 2, 4 и 4\*) и  $\lambda_{\text{exc}}=337$  нм (кривые 1, 3 и 3\*) ( $I_{\text{трвл}} = 50$  мА/см<sup>2</sup>) [35].

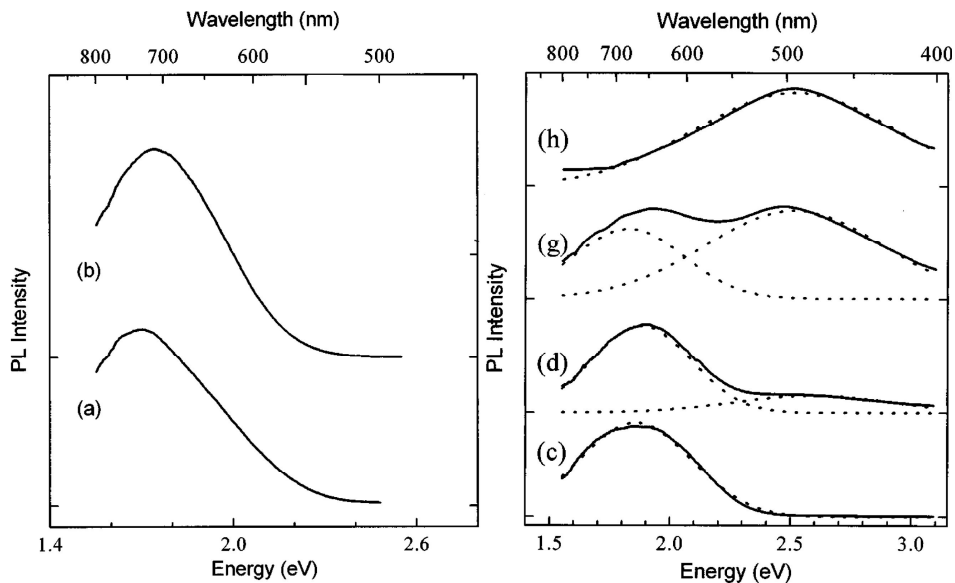


Рис. 8. Спектры ФЛ пористого кремния. Слева свежеприготовленные образцы: (а) - анодирование при освещении лампой 50 мВт/см<sup>2</sup>, (б) - анодирование при освещении  $\text{Ar}^+$  488 нм лазером 50 мВт/см<sup>2</sup>. Справа образцы с выдержкой на атмосфере при комнатной температуре в течение 21 месяца: (с) - анодирование при освещении лампой 50 мВт/см<sup>2</sup>, (д) - анодирование при освещении  $\text{Ar}^+$  488 нм лазером 2 мВт/см<sup>2</sup>, (г) - 10 мВт/см<sup>2</sup> (h) - 150 мВт/см<sup>2</sup> [36].

Необходимо отметить, что методы рентгеновской и электронной спектроскопии, обладающие высокой чувствительностью к атомному и электронному строению поверхности, локальному окружению атомов заданного сорта, являются полезным инструментом для изучения вопроса состава и структуры такого сложного объекта как пористый кремний.

Особенности атомного и электронного строения поверхностных слоев ПК были изучены в ряде работ [6 - 8, 37 - 42]. Исследовались как свежеполученные образцы, так и выдержанные на атмосфере в течение относительно небольшого срока (до двух недель), сохраняя при этом, как правило, люминесцентные свойства (Рис. 9 и 10).

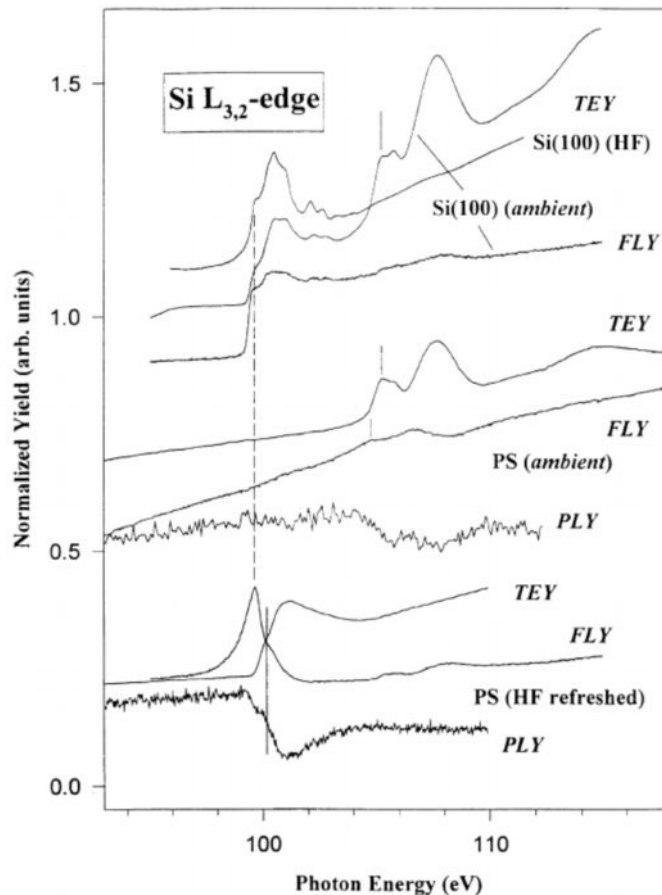


Рис. 9. Si  $L_{2,3}$  края поглощения монокристаллического кремния (сверху), пористого кремния (средняя часть), и ПК, освеженного в HF (нижние три спектра), зарегистрированные как в режимах полного выхода электронов (TEY), так и в режиме выхода флуоресценции (FLY). Приведены также спектры выхода фотолюминесценции [40].

Методами рентгеновской и электронной спектроскопии авторами показано наличие субоксидов кремния в составе пористого слоя, подтверждая гипотезу о возможной причастности люминесцентных центров в слоях оксида/субоксида кремния к излучающим свойствам этого материала.

Авторы работы [40] показали роль поверхности в формировании фотолюминесцентных свойств, а также факт, что нанобъекты, такие как нанокристаллы и иные включения в пористый слой (размером до нескольких нанометров), столбики, составляющие пористый слой, ответственны за ФЛ пористого кремния и ее поведение, в особенности за длинноволновый сдвиг при освежении поверхности ПК плавиковой кислотой (Рис. 10) [40].

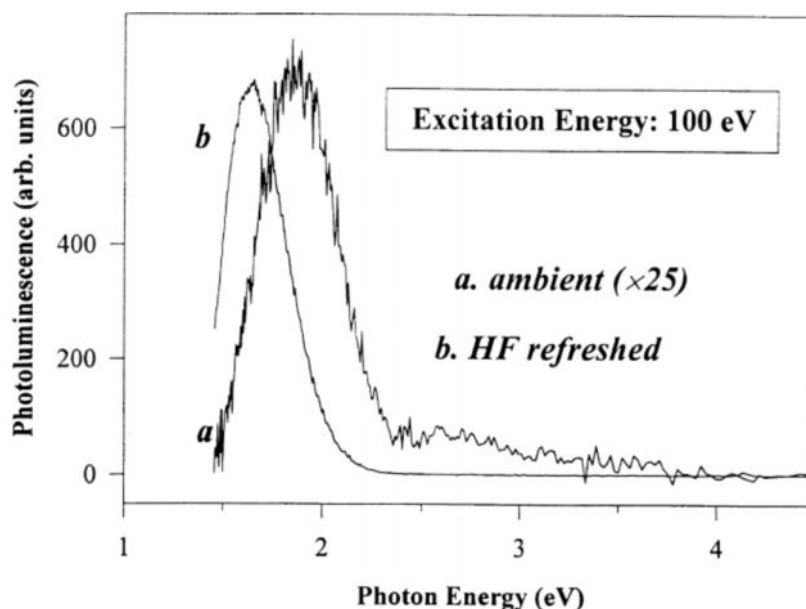


Рис. 10. Люминесценция ПК, покрытого естественным оксидом и освеженного в HF (с удаленным, согласно данным спектроскопии рентгеновского поглощения, естественным оксидом) [40].

Авторы [37 - 39] впервые методами рентгеновской и электронной спектроскопии показали наличие фазы субоксида кремния в поверхности ПК, и ее влияние на свойства этого материала. В поверхностных слоях ПК впервые обнаружен оксид  $\text{SiO}_x$  с малой степенью окисления (Рис. 11), который не наблюдается на поверхности монокристаллического кремния при

его взаимодействии с различными окислителями, а также при термических отжигах в кислородсодержащих средах.

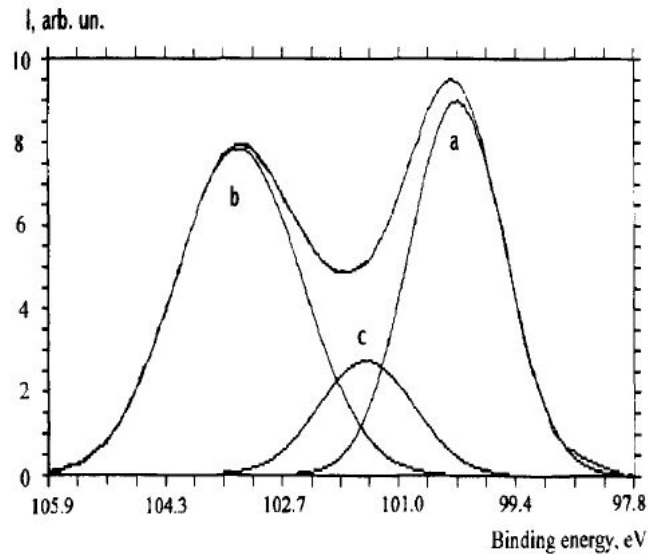


Рис. 11. Si 2p рентгеновский фотоэлектронный спектр "свежеполученного" образца пористого кремния и его разложение на компоненты: (а) кремний, (b) диоксид кремния, (с) субоксид кремния [37].

Образование этого оксида можно интерпретировать как возникновение дефектного слоя Si-SiO, либо Si-OH на поверхности столбиков, образующих структуру ПК. Исчезновение указанных фаз при отжиге ПК совпадает с гашением фотолюминесценции в этом материале [37, 38]. Показано, что в пористом кремнии непосредственно после получения значительное количество атомов кремния содержится в разупорядоченной фазе на поверхности пор. При выдержке на воздухе происходит окисление, в первую очередь, именно этого нарушенного слоя.

Тем не менее, в представленных и других известных работах отсутствует анализ эволюции атомного и электронного строения как при изменении в пористости материала, так и в процессе естественного старения такого сложного по составу и структуре материала как пористый кремний. Наличие таких результатов, безусловно, позволило бы глубже понять и более детально объяснить люминесцентные свойства и их эволюцию.

## 1.2. Системы, содержащие нанокристаллы/нанокластеры кремния

На сегодняшний день наиболее перспективным путём, позволяющим улучшить люминесцентные свойства кремния, является его наноструктурирование [43]. Формирование и исследование пористого кремния показало принципиальную возможность получения фотолюминесцентных свойств кремниевых структур при комнатной температуре за счет создания наноразмерных образований (столбиков). В то же время, общая стабильность фотолюминесценции этой системы не обеспечивается в силу взаимодействия с атмосферой.

Формирование массивов нанокристаллов/нанокластеров кремния может привести к значительному увеличению эффективности ФЛ. Кроме того, массивы наночастиц кремния более стабильны с точки зрения деградиационных процессов при сравнении с нестабильностью поверхностных слоев пористого кремния. Сегодня известно большое количество методов формирования наночастиц кремния как в свободном состоянии, так и погруженных в различные матрицы. В зависимости от осаждаемого вещества, состава распыляемых мишеней или исходной газовой среды, структуры получаемых объектов, эти методы можно условно разделить на две группы. Первая группа методов основана на осаждении или распылении кремния (с возможным последующим окислением). Вторым подходом заключается в формировании слоев оксида кремния с последующей их модификацией. Свойства систем, содержащих наночастицы Si, сходны со свойствами пористого кремния, в первую очередь, за счет реализации видимой фотолюминесценции, поэтому в большинстве работ проводится с ним прямая параллель. Для обоих типов структур также характерна фотоиндуцированная деградация люминесцентных свойств [44-46].

Существенный стимул в развитии способов формирования систем с наночастицами (нанокристаллами) кремния оказывает возможность реализации излучающих свойств в рамках кремниевых технологий, их простота, гибкость и относительная дешевизна [47]. Большое количество



экспериментальных работ посвящено изучению свойств сформированных нанокристаллов кремния как в свободном состоянии, так и в диэлектрических матрицах, препятствующих срастанию нанокристаллов при термическом отжиге, а также их взаимодействию с атмосферой.

Среди методов формирования "свободных" нанопорошков кремния как в виде взвесей, так и осаждаемых на различные поверхности, известны жидкофазные подходы, включая мицеллообразование [48], синтез из высокотемпературных пересыщенных растворов [49], окисление металлических силицидов [50], восстановление галогенидов кремния [51]. Однако, эти методы показали себя как трудоемкие и малопроизводительные. Подходы, применяемые на основе синтеза из газовой фазы [52-54] путем лазерного разложения силана или дисилана, лазерный пиролиз с использованием мощного ИК лазера [55], более оптимальны, однако, могут приводить к агломерации частиц. Это, в свою очередь, может приводить к исчезновению квантово-размерных свойств, либо уменьшению их вклада [56].

Широкое распространение получил метод газофазного осаждения, использующий лазерный пиролиз [46] или высокочастотное разложение [47] силана  $\text{SiH}_4$ . При разложении силана осаждение кремния происходит в виде достаточно крупных частиц, формирующихся при конденсации кремния в среде продуктов распада  $\text{SiH}_4$ . Если ставится задача получить нанопорошок кремния, то используются специальные фильтры или подложки с плохой адгезией. Применение лазерного пиролиза также позволяет синтезировать наночастицы кремния сферической формы [46] диаметром менее 13 нм, покрытые аморфной оксидной оболочкой. Ядра, как правило, имеют кристаллическую структуру (Рис. 12, [47]), но могут быть и чисто аморфными [57]. НК Si в осажденном слое чаще всего также имеют сферическую форму и случайно ориентированы.

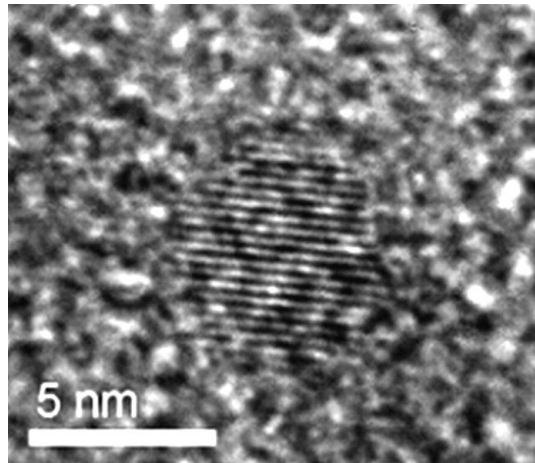


Рис. 12. Частица нанопорошка кремния. Изображение получено методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [47].

Интенсивная ФЛ при 1,65 эВ (750 нм) с большим временем спада наблюдалась в [46] лишь в образцах Si, подвергнутых окислению, которое сопровождается кислородной пассивацией безызлучательных дефектов на поверхности нанокристаллов. Спектры фотолюминесценции, по данным авторов [46], для различных по размеру образцов нанокристаллов кремния представлены на Рис. 13.

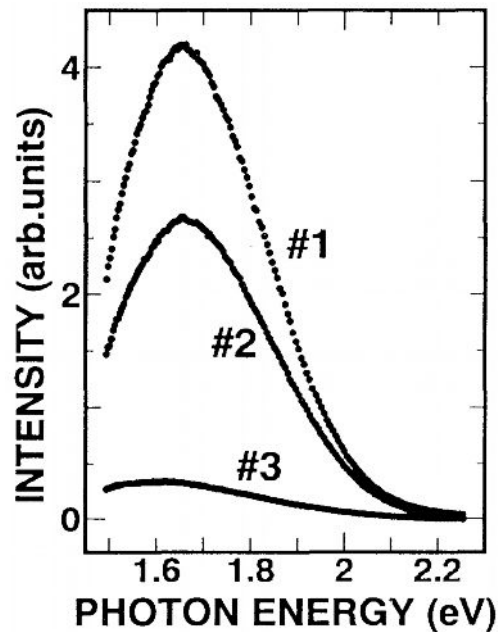


Рис.13. Спектры фотолюминесценции трёх образцов нанокристаллов Si, полученные при комнатной температуре возбуждением 335-нм лазером. Средний диаметр частиц: #1 – 7 нм, #2 – 10 нм, #3 – 13.3 нм.

Положение максимума ФЛ в этой и последующих работах тех же авторов не зависело [45, 46, 58] или зависело очень слабо [59] от размера НК. Несмотря на сходство с пористым кремнием (в плане проявления фотолюминесцентных свойств), рядом авторов отмечалась большая степень структурного разупорядочения в этих системах как на уровне объема НК (вклад фононов кремниевой решетки на спектрах резонансной ФЛ практически не выявлялся), так и границ раздела. В качестве механизма «красной» люминесценции была предложена модель рекомбинации возбужденных в НК электронно-дырочных пар, захваченных на уровнях в хвостах плотности состояний разупорядоченной поверхности [46, 58] или в дефектной оболочке  $\text{SiO}_x$  [57]. В общем, результаты весьма противоречивы, так как отмечается наличие быстрой зона-зонной рекомбинации в нанокристаллах в области 400-500 нм (2.5-3.1 эВ) [59], и в то же время делается вывод, что влияние границы раздела наиболее выражено для нанокристаллов малых размеров, когда основные энергетические состояния, участвующие в поглощении света, находятся выше интерфейсных уровней (подразумевается механизм непрямой рекомбинации через состояния на границе раздела), а нанокристаллы больших размеров вносят вклад в наблюдаемую квантово-размерную ФЛ при 1,65 эВ (750 нм) [59]. Гипотетическая интерпретация «красной» ФЛ, основанная на рекомбинации носителей, захваченных на дефектных состояниях в НК Si и на интерфейсе, также была предложена в работе [60].

Один из примеров исследований, посвященных изучению электронного строения структур с нанокристаллами кремния - работа [61]. На Рис. 14 приведены схематические изображения различных по размеру нанокристаллов кремния: самых малых (very small ~ 1.5 нм), малых (small ~ 3.5 нм), средних (medium ~ 5 нм) и больших (large ~ 10 нм), указаны слои оксидов, покрывающие эти нанокристаллы. В данной работе нанокристаллы были сформированы в процессе пиролиза дисилана  $\text{Si}_2\text{H}_6$  при 700-1000 С.

Было проведено сопоставление электронного строения наночастиц кремния путем регистрации спектров рентгеновского поглощения XANES (X-ray absorption near edge structure) вблизи К краев кремния, в том числе с образцами пористого кремния, полученного в отсутствие окисления, и имевшими видимую фотолюминесценцию.

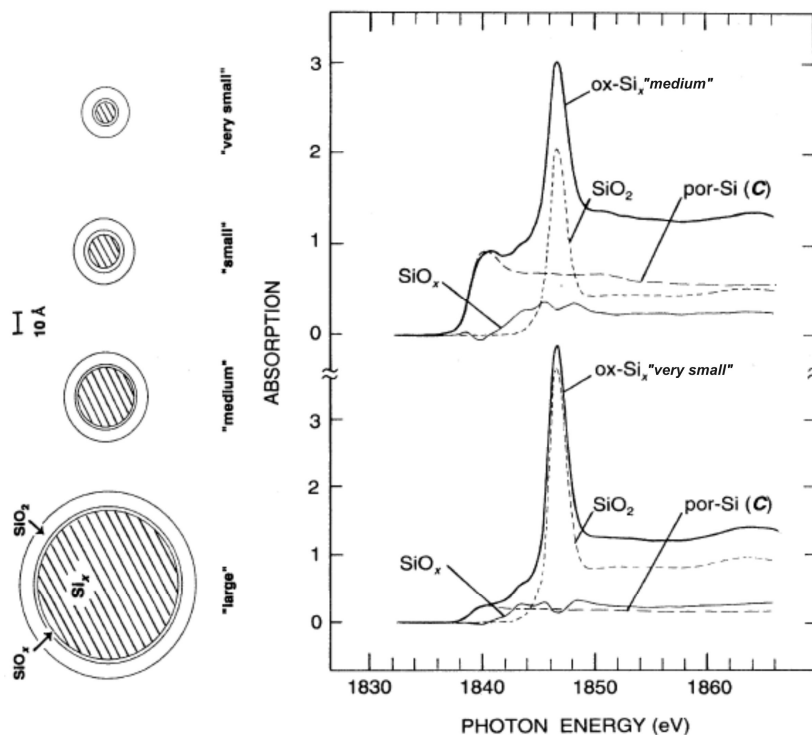


Рис.14. Слева: схематическое изображение различных по размеру окисленных нанокристаллов кремния. Справа: XANES Si К спектры нанокристаллов кремния средних (medium) и самых малых (very small) диаметров, совместно с указанием вклада кремния (в виде эталона пористого кремния), его субоксида и диоксида [61].

Авторы, сопоставляя данные по ФЛ образцов пористого кремния и нанокристаллов кремния с информацией по их электронному строению, согласно данным XANES исследований и ряда подтверждающих методов, приходят к выводу, что за излучающие свойства ответственны частицы кремния, имеющие локальную кристаллическую структуру и средний характеристический диаметр менее 1.5 нм, подтверждая вклад квантово-

размерного эффекта, однако поверхность которых пассивирована как водородом, так и кислородом.

Отдельные работы, посвященные изучению систем, содержащих наночастицы кремния, показывают в общем применимость методов рентгеновской и электронной спектроскопии для анализа как фазового состава, так и структуры поверхностных слоев наночастиц кремния [61], сделаны попытки интерпретации люминесцентных свойств [См. например 61 - 65]. В работе [63] с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS - X-ray photoelectron spectroscopy) была установлена корреляция между размером нанокристаллов и сдвигом потолка валентной зоны в область низких энергий. На Рис. 15 приведены XPS спектры вблизи потолка валентной зоны для объемного кремния и квантовых точек Si, осажденных при различных температурах.

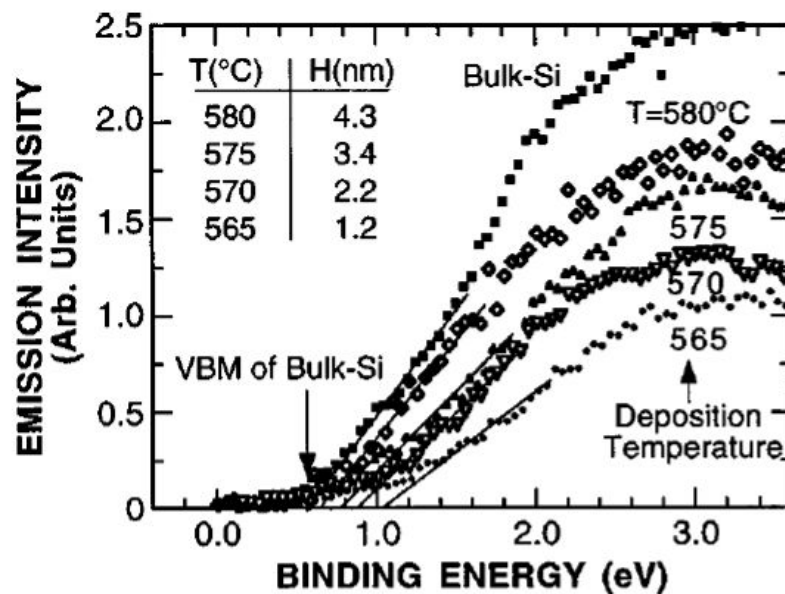


Рис. 15. Положение потолка валентной зоны по данным XPS согласно работе [63] для нанокристаллов различных размеров. Показано значение для объемного (bulk) кремния и осажденных квантовых точек Si различного размера (H) при различных температурах [63].

Нетрудно заметить сдвиг потолка валентной зоны в случае осажденных квантовых точек. Авторы связывают сдвиг потолка валентной зоны с

квантово-размерным эффектом, и показывают корреляцию полученных экспериментальных данных с теоретическими расчетами, такими как, например, в работе [64]. Более того, авторы [63] подчеркивают, что для получения аналогичных результатов для дна зоны проводимости, необходимо привлекать метод спектроскопии края рентгеновского поглощения, который используется как один из основных, в диссертации.

С помощью масс-спектрометрического сепарирования различных по массе и размеру кластеров кремния была подтверждена квантово-размерная модель ФЛ для широкого диапазона размеров НК (3-8 нм) [65]. На Рис. 16, а пик ФЛ сдвигается согласно известной теоретической зависимости для пористого кремния [66]. Найденное несоответствие при малых размерах НК было объяснено на основе т.н. интерфейсной модели [67].

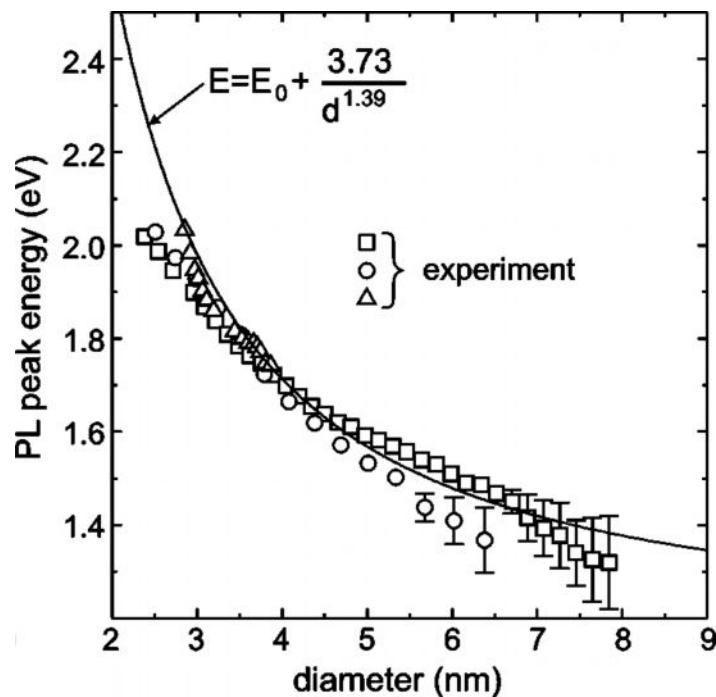


Рис. 16. Зависимость между средним размером НК и максимумом фотолюминесценции [65]. Точки - результаты экспериментальных измерений. Кривая - теоретический расчёт [66].

В ряде работ, используя для получения свободных нанокристаллов Si методы термического [68], лазерного [69, 70] или электронного [71] испарения элементарного Si, авторы говорят о том, что в общем случае осажденный слой состоит из ядер НК Si,

окруженных нестехиометрической оксидной оболочкой (после выдержки на воздухе или термической обработки) и при нанесении на подложку, содержит пустоты. Ширина оптической щели для нанокристаллов Si, полученных такими способами, увеличивается с уменьшением их размера с соответствующим сдвигом максимума излучения в видимую область [61], а люминесценция покрывает весь видимый диапазон спектра при изменении размера НК от 1 до 4 нм [69, 70]. Наблюдаемая ФЛ связывается с квантово-размерным эффектом, а в работе [70] дополнительно отмечены механизмы быстрой рекомбинации электронно-дырочных пар в видимой области спектра (2-3 эВ) и медленной экситонной рекомбинации при 1,6-1,7 эВ, стимулированной эффектом диэлектрического усиления. Окисление НК приводит не только к уменьшению их размера и соответствующему «голубому» сдвигу ФЛ, но и появлению дополнительных пиков ФЛ в области длин волн 300-600 нм, отождествленных с излучательными центрами в оксиде. Увеличение энергии рекомбинации и соответствующее смещение максимума люминесценции в видимый диапазон при образовании нанокристаллов коррелирует с данными XANES и XPS авторов работы [68], представленными на Рис. 17 и демонстрирующими увеличение ширины запрещенной зоны при переходе к нанокластерам.

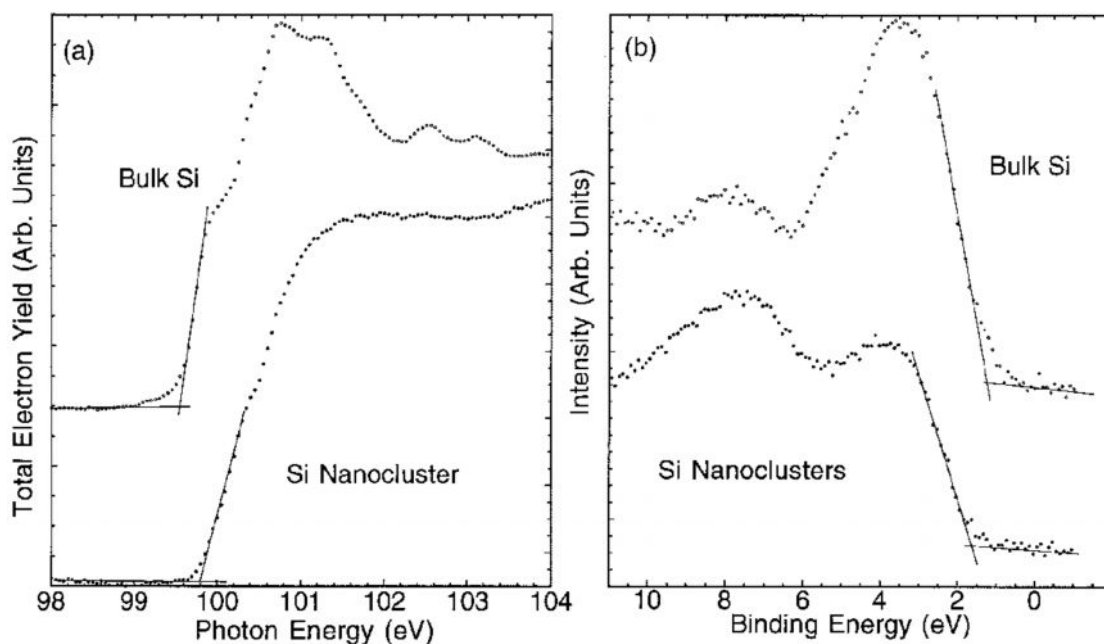


Рис. 17. (a) XANES Si  $L_{2,3}$ -спектры объёмного кристаллического кремния и нанокластеров Si, осажденных на окисленный германий со средним размером 1.6 nm. (b) XPS-спектры тех же образцов [68].

Таким образом, люминесцентные свойства "свободных" нанокристаллов кремния, как покрытых оксидной оболочкой и полученных путем окисления пористого кремния, так и методом осаждения кремния с последующим окислением, и рядом других способов [44 - 59], носят неоднозначный характер. Как и для случая пористого кремния, с одной стороны, авторы сводят наблюдаемые излучательные свойства к квантово-размерному эффекту, с другой стороны, очевидно влияние аморфизации и окисления поверхности НК на ФЛ свойства, что требует, как правило, более детального изучения. Именно процесс окисления нанокристаллов кремния, в ряде случаев необходимый для обнаружения интенсивной видимой ФЛ, может определять люминесценцию, а конкретный механизм излучательной рекомбинации, прежде всего, зависит от характера кислородной пассивации поверхности нанокристаллов [например 61 и др.].

Перейдем к рассмотрению систем, содержащих погруженные наночастицы кремния. Для формирования таких систем могут быть использованы различные способы осаждения плёнок субоксидов, в которых за счет образования избыточного кремния при отжигах могут формироваться наночастицы Si [72]. Также имплантация избыточного кремния в диэлектрическую матрицу приводит к формированию систем с погруженными наночастицами Si [73, 74].

Метод осаждения слоев  $\text{SiO}_x$  с последующим высокотемпературным отжигом для формирования нанокристаллов или нанокластеров Si может обеспечивать контролируемое изменение свойств системы  $\text{SiO}_2\text{:НК-Si}$ , стабильность её свойств во времени и более воспроизводимые результаты, чем формирование "свободных" частиц. Независимо от конкретного метода осаждения, в основе подхода лежит нанесение пленок нестехиометрического оксида  $\text{SiO}_x$ , где  $x$  может изменяться от 0 до 2.

Авторы [75] формировали пленки оксида кремния сораспылением композитной мишени Si и  $\text{SiO}_2$  с целью формирования массивов наночастиц кремния и их последующих комплексных исследований. Исследования



методами *in-situ* просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показало [76], что диффузионно-лимитированный рост аморфных включений Si начинается при температуре 700°C, при больших температурах отжига рост включений сопровождается процессом кристаллизации, но при этом кристаллическая фаза Si крайне неустойчива, а стабильные нанокристаллы кремния формируются лишь при 1100°C. Последний факт подтверждает предположение о сильной зависимости температуры кристаллизации  $\alpha$ -Si от размера включения [75].

Осажденные и подвергнутые отжигу пленки  $\text{SiO}_x$  характеризуются серией выраженных пиков ФЛ в области 300-600 нм (2,1-4,1 эВ) [77-79], которые обусловлены излучательными дефектами в субоксиде, хотя в более ранних работах эти пики, по-видимому, ошибочно отождествлялись с НК Si [77, 78], несмотря на то, что сами нанокристаллы в использованном интервале температур отжига менее 900° С идентифицированы не были. Интересные результаты были получены в работах [72, 73, 80, 81], в которых было обнаружено, что аморфные нанокластеры Si, присутствующие в исходных слоях  $\text{SiO}_x$  и обеспечивающие рамановское рассеяние при 460-490  $\text{см}^{-1}$ , ответственны за интенсивную ФЛ в области 1,8-2 эВ (620-690 нм). При увеличении температуры отжига до 900°C и объемной доли кремния происходит увеличение размера нанокластеров и характерный «красный» сдвиг ФЛ, что позволило авторам связать эту ФЛ с квантово-размерным эффектом в аморфных кластерах Si. Отжиг при температурах более 900°C приводит к кристаллизации кластеров Si, а ФЛ наблюдается при меньших энергиях вплоть до 1,6 эВ (770 нм). Дополнительная информация о связи ФЛ со структурой слоев  $\text{SiO}_x$  и включений Si дана в работе [82], в которой показано, что длина волны излучения плавно сдвигается от 450 до 900 нм в зависимости от температуры отжига в интервале 100-1100°C при последовательной трансформации одиночных кислородо-дефицитных дефектных центров в

цепочки, кольца из атомов Si, аморфные кластеры и НК Si. Несколько позже мы вернемся к этой работе.

Пик ФЛ, связанной с НК Si (которую следует отличать от ФЛ некристаллических кластеров, синтезируемых при температурах менее 900 °С), сдвигается от 2 до 1,6 эВ (620-770 нм) при увеличении среднего размера НК от ~ 2 до ~ 5 нм [75, 81].

В работе [83] было проведено детальное исследование люминесцентных свойств пленок оксида с НК Si со средним размером, изменяющимся в интервале 4-9 нм. Положение пика ФЛ, обусловленной рекомбинацией экситонов, ограниченных в наночастицах Si, закономерно изменялось соответственно от 1,5 до 1,18 эВ (830-1050 нм), а время спада ФЛ (в миллисекундном диапазоне) возрастало с увеличением размера НК. Таким образом, с учетом предыдущих исследований был перекрыт весь диапазон энергий, в котором за счет квантово-размерного эффекта может изменяться оптическая щель от ~ 1.1 эВ до 2.0 эВ при переходе от массивного к наноразмерному кремнию.

Вместе с тем, несмотря на большой объём выполненных исследований, вопрос о вкладе оксидных дефектов в наблюдаемую люминесценцию структур SiO/Si остаётся открытым. Также открытыми остаются и вопросы корректной диагностики порядка в сетке атомов кремния в формирующихся при отжиге образованиях, эффективной температуре их образования с наблюдаемыми излучательными свойствами, учитывая возможный вклад аморфной фазы, а также соотношения размеров частиц с длиной волны при их контролируемом росте. Отметим, что для ответа на эти вопросы уместно было бы применение методов рентгеновской спектроскопии, о преимуществах которых будет сказано ниже в этой главе, чувствительных как к структуре и фазовому составу изучаемых объектов, так и к особенностям их электронного строения.

Эффективным способом контролируемо формировать массивы, содержащие наночастицы кремния заданного размера, является создание многослойных нанопериодических структур (МНС). Получаемые

сверхрешетки или сверхструктуры, в которых одним из чередующихся нанослоев является субоксид кремния, позволяют выращивать нанокристаллы и нанокластеры внутри слоев, путем их модификации, не затрагивающей "прослойки". Это происходит за счет того, что при температуре отжига, для которой с одной стороны идет эффективное формирование наночастиц Si в слоях субоксида, ограничивающие нанослои иного материала, как правило, диэлектрика, не претерпевают фазовых изменений. При таком способе формирования почти исключены процессы взаимного проникновения материала одного нанослоя в другой, и частицы будут иметь вполне определенные размеры. В то же время варьирование толщин слоев может позволить контролировать размер этих наночастиц [84-87].

На Рис. 18. показаны изображения массивов наночастиц кремния, полученные в работе [84] методом высокоразрешающей просвечивающей микроскопии. Видно, что рост частиц ограничен наличием промежуточного слоя.

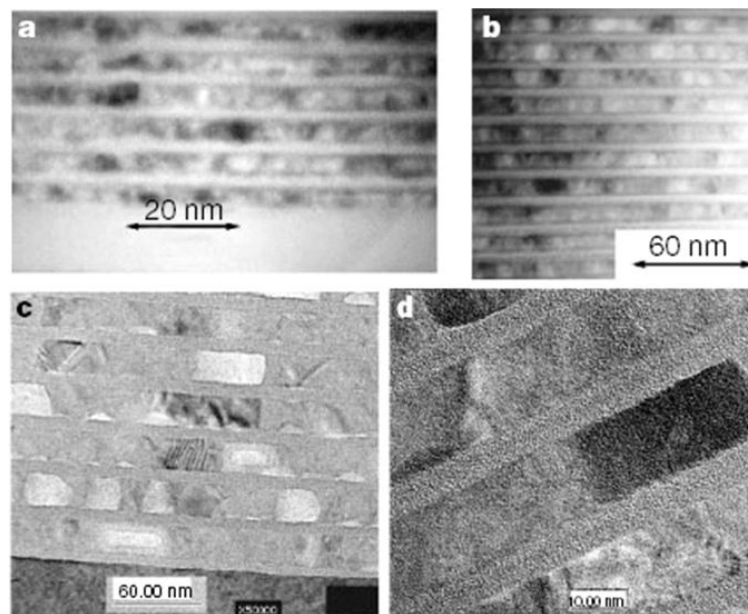


Рис. 18. Высокорастворяющая просвечивающая микроскопия многослойной структуры Si/SiO<sub>2</sub> после отжига при 1050 С. Толщина слоев кремния: а – 4.2 нм., б – 8.5 нм., в – 20 нм., д – 50 нм. [84].

В работе [88] показаны возможные фазовые превращения при отжиге таких структур. Показано, что формирование нанокристаллов включает: стадию зародышеобразования (нуклеацию), стадию пост-нуклеации (рост включений), стадию созревания (коалесценцию).

В качестве промежуточных слоев, ограничивающих рост нанокластеров или нанокристаллов, формирующихся при термических отжигах, как правило, выбираются оксиды  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ . Авторы [82] приводят данные по интенсивной фотолюминесценции многослойных нанопериодических структур  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$  (Рис. 19) при их термических отжигах до 1100 С, при этом толщины слоев, указанные на рисунке ( $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2=4\text{nm}/3\text{nm}$ ), остаются неизменными.

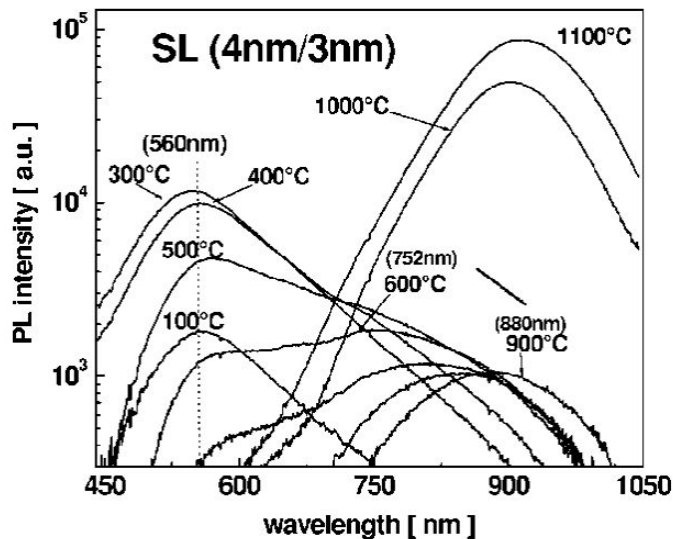


Рис. 19. Спектры фотолюминесценции для многослойных нанопериодических структур  $\alpha\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ . Показаны температуры отжига МНС для каждого спектра ФЛ [82].

Изначально, вплоть до температур отжига  $\sim 500$  С, наблюдается полоса ФЛ с пиком при  $\sim 560$  нм (2.2 эВ), которую авторы связывают с зародышеобразованием в слое  $\text{SiO}_x$ . Далее с ростом температуры появляется вторая полоса ФЛ в области длин волн  $\sim 750$  нм (1.65 эВ), что по мнению авторов соответствует образованию нанокластеров Si [82] и коррелирует с данными [89, 90] по температуре образования и ФЛ кластеров кремния. И

наконец, при температурах отжига МНС выше 900 С авторы наблюдают смещение пика ФЛ до  $\sim 900$  нм (1.4 эВ), что связывается с кристаллизацией сформированных аморфных кластеров в НК Si (Рис. 19).

Здесь нужно отметить, что наблюдаемый в [82] разброс в положении пиков ФЛ (и соответствующих размерах частиц) при фиксированном соотношении толщин слоев не укладывается в понимание роли слоя диоксида кремния как ограничивающего рост наночастиц при термическом распаде слоев субоксида. Более того, кристаллизация в сформированных частицах при температурах выше 900 С противоречит данным [65, 66], где указанная длина волны ФЛ не соответствует ожидаемым размерам излучающих НК Si, которые при ФЛ с 1.4 эВ должны быть существенно больше и составлять  $\sim 7$  нм.

Еще один пример - работа [91], в которой методом плазмохимического осаждения из газовой фазы между слоями  $\text{SiO}_2$  наносился слой кремния, изначально аморфный по данным ПЭМ. МНС после формирования подвергалась in-situ отжигам с целью формирования нанокристаллов кремния. Была традиционно изучена температурная зависимость изменения размеров нанозерен кремния, образующихся в такой многослойной структуре [91]. Она представлена на Рис.20.

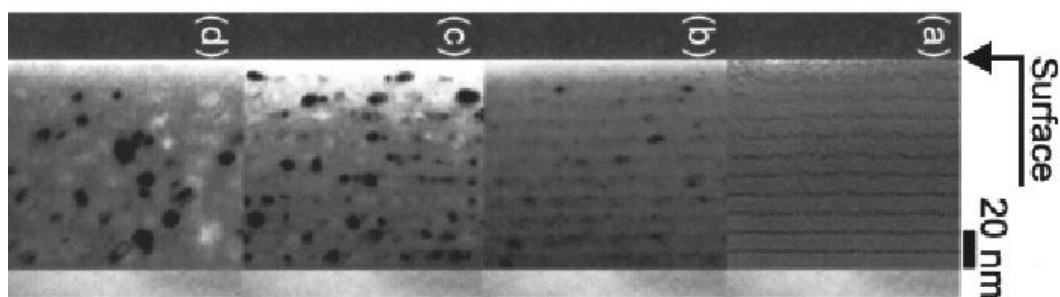


Рис. 20. 10-периодная многослойная структура Si/SiO<sub>2</sub> с  $D_{\text{Si}}=2,6$  нм и  $D_{\text{SiO}_2}=8,5$  нм: а) без отжига; б)  $T_{\text{отжига}} = 1100^\circ\text{C}$ ; в)  $T_{\text{отжига}} = 1200^\circ\text{C}$ ; д)  $T_{\text{отжига}} = 1250^\circ\text{C}$  [91].

Температура отжига изменяется от 1100 °С (изображение б) до 1250 °С (изображение д). Отчетливо видно, что с ростом температуры отжига

происходит увеличение размеров нанозерен Si. Примечательно то, что, несмотря на формирование наночастиц кремния, слоистая структура остается видимой, даже если толщина слоев изменяется. Вместе с ростом размеров включений происходит увеличение толщины слоев Si, в то время как толщина слоев SiO<sub>2</sub> уменьшается. Этот эффект возможно объясняется тем, что кристаллизация кремния предполагает формирование преимущественно сферических зерен, которые при росте могут достигать диаметр больше, чем толщина слоя Si. Только после 1250 °C изначально упорядоченная структура разрушается вследствие формирования нанозерен кремния слишком больших размеров.

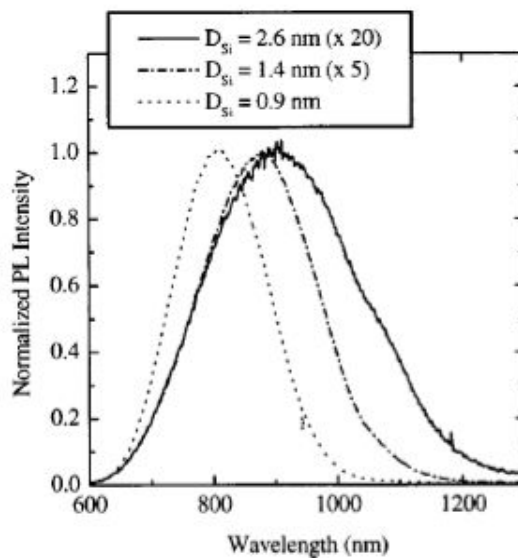


Рис. 21. Спектр ФЛ Si/SiO<sub>2</sub> для разных толщин слоев Si. T<sub>отжига</sub>=1200 °C [91].

На Рис. 21. приведены ФЛ данные в зависимости от размеров наночастиц (толщины формирующего нанослоя аморфного кремния) после отжига при 1200 °C. Отчетливо видно, что ширина полосы люминесценции становится уже с уменьшением толщины слоя Si. Таким образом, авторы статьи показали, что при одной и той же температуре отжига средний радиус кремниевых наночастиц увеличивается с ростом толщины слоя Si, что открывает дополнительные возможности управления размером частиц и, соответственно, их излучающими свойствами. На Рис. 22. представлены

данные по размерному распределению нанозерен кремния в слоях Si/SiO<sub>2</sub> согласно [91]. Максимальная интенсивность фотолюминесценции наблюдалась для более мелких наночастиц. Это хорошо согласуется с результатами, полученными авторами [92], которые пришли к выводу, что источниками фотолюминесценции являются именно квантоворазмерные кристаллы кремния, а, например, не кремниевые кластеры.

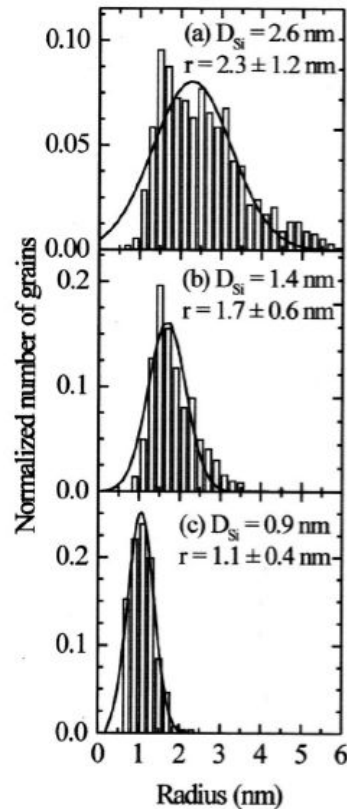


Рис. 22. Распределение по размерам нанозерен Si в слоях Si/SiO<sub>2</sub>, отожженных при 1200 °С в течение 1 ч. [91].

Однако здесь необходимо еще раз подчеркнуть неоднозначность в определении факта формирования нанокристаллов, которая видна при рассмотрении фотолюминесцентных свойств. Также, в связи с ростом среднего размера наночастиц при увеличении температуры отжига, можно ожидать, что положение максимума спектра фотолюминесценции будет иметь температурную зависимость для фиксированной толщины слоев. Рис. 23 наглядно демонстрирует это предположение. Экспериментальные спектры были сняты для одного и того же образца с толщиной слоя Si, равной 0,9 нм.

Видно, что максимум спектра фотолюминесценции смещается от 760 нм при температуре отжига 1100 °С до 860 нм при  $T_{\text{отжига}}=1250$  °С.

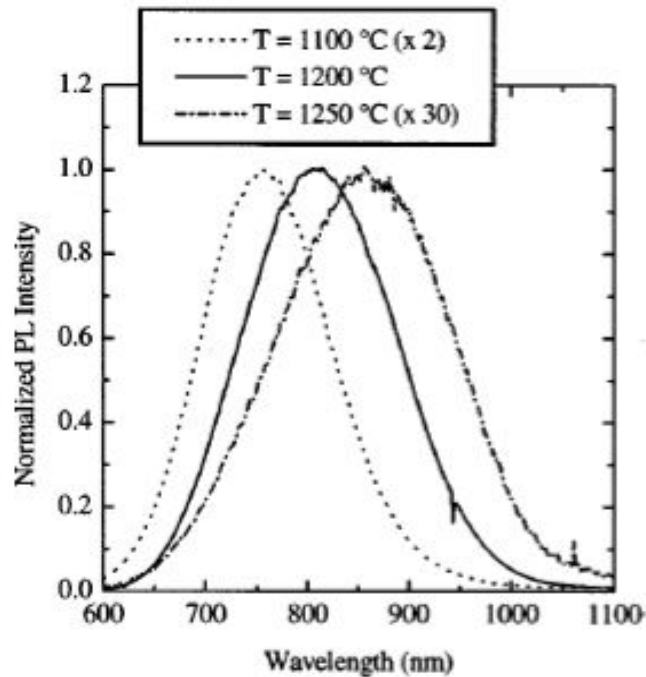


Рис. 23. Спектры фотолюминесценции Si/SiO<sub>2</sub> для  $D_{\text{Si}}=0,9$  нм при разных температурах отжига [91].

Однако, эти данные по зависимости положения пика ФЛ от размеров наночастиц кремния, не находят подтверждения в работах, рассмотренных выше (см. например [65, 66] и Рис. 16), в которых положение пика видимой ФЛ при тех же размерах частиц иное. Одним из объяснений здесь может являться наличие аморфной оболочки, покрывающей НК или включения кластеров именно аморфного кремния, формирование которых возможно при температурных отжигах.

Одним из выходов в определении упорядоченности образований кремния является применение методов рентгеновской и электронной спектроскопии. Эти методы дают прямую информацию не только о структуре изучаемых объектов, локальном окружении атомов кремния в них, но и об электронном строении изучаемых слоев и их фазовом составе. Так, авторы [74] методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии показывают образование в матрице SiO<sub>2</sub> преципитатов



кремния после ионной имплантации. Авторы [72] показывают сдвиги в положении как потолка валентной зоны, так и в положении дна зоны проводимости, подтверждающие увеличение ширины запрещённой зоны как за счёт сдвига потолка валентной зоны, так и дна зоны проводимости с уменьшением размеров НК Si (Рис. 24) согласно [72].

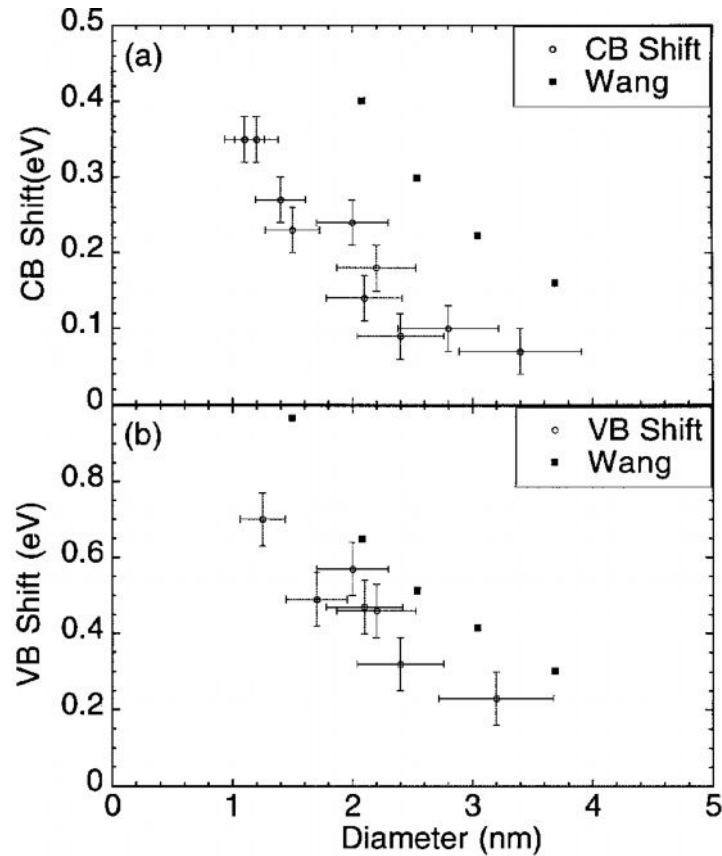


Рис. 24. Сдвиг дна зоны проводимости (a) и потолка валентной зоны (b) как функция диаметра нанокристаллов. Заполненные точки – теоретический расчёт сдвигов для пассивированных водородом сферических квантовых точек [72].

Таким образом, становится очевидным, что свойства систем, содержащих нанокристаллы или кластеры кремния, зависят от ряда факторов, таких как размеры частиц, их внутренняя упорядоченность, тип и структура окружающей матрицы, границы раздела частица-матрица. Кроме того, перечисленное также, безусловно, находится в сильной зависимости от применяемой технологии формирования. Для анализа фазового состава,

структуры и электронного строения полученных систем, содержащих нанокристаллы кремния, безусловно, нужны неразрушающие методы рентгеновской и электронной спектроскопии, чувствительные к локальному окружению атомов заданного сорта (в данном случае - кремния), а также чувствительные к поверхности и границам раздела.

### **1.3. Нанослоистые структуры на основе кремния и его соединений**

Еще одна большая группа нанослоистых структур на основе кремния и его соединений - структуры типа "кремний-на-изоляторе" или КНИ. Особый интерес вызывают структуры, содержащие нанослои "напряжённого" или, как его ещё называют, "растянутого" кремния (strained silicon), то есть слои, с перестройкой локальной структуры. Известно, что напряженный слой кристаллического кремния заметно увеличивает подвижность носителей заряда [94]. Поэтому современные структуры, разрабатываемые в рамках использования МОП технологии, могут существенно увеличить скорость срабатывания при замене тонких кремниевых слоев нанослоями напряженного Si [95]. Следовательно изучение вопросов влияния напряжений в тонких слоях кристаллического кремния на их электронное строение достаточно актуально.

К настоящему времени разработано и активно используется более десятка различных методов получения структур типа КНИ. Наиболее популярными являются технологические маршруты изготовления структур КНИ, использующие: рекристаллизацию слоя кремния [96]; формирование изолирующего слоя с помощью прокисления пористого кремния; имплантацию ионов водорода [97]; молекулярно-лучевую эпитаксию на пористом кремнии; латеральное эпитаксиальное зарастивание [98]; имплантацию ионов кислорода (азота) в кремниевую подложку [99, 100]; сращивание (связывание) кремниевых пластин с последующим формированием тонкого (и/или толстого) изолированного слоя кремния [101]. Существует множество других методов изготовления структур КНИ, которые,

не получив широкого распространения, тем не менее являются интересными и используются для разработки специализированных схем, микромеханических устройств и датчиков [102].

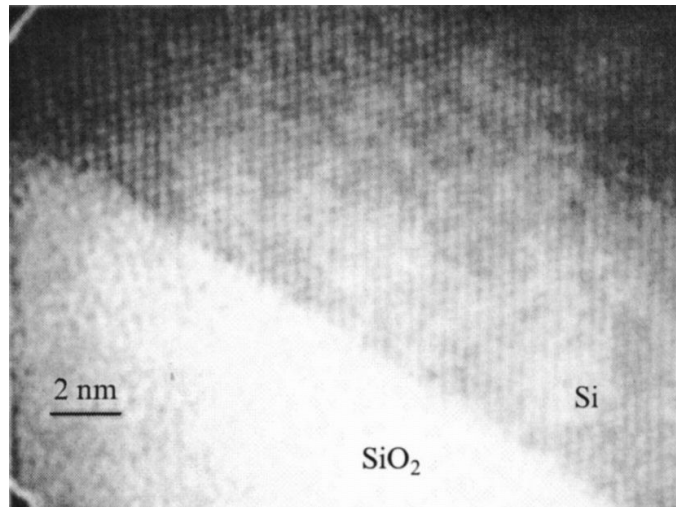


Рис. 25. Сечение структуры кремний-на-изоляторе (на снимке интерфейс между отсеченным слоем кремния и скрытым диэлектриком), подложка внизу [103].

На настоящий момент известны работы, посвященные изучению вопросов проводимости структур КНИ [104], особенностей фотолюминесценции в структурах КНИ [105], исследованию поверхности и межфазных границ в структурах КНИ [106], состояниям на границе в структурах КНИ [107]. Говоря о перестройке локальной атомной структуры и об изменениях в электронном строении напряженных слоев кремния структур КНИ, можно говорить о применимости методов рентгеновской спектроскопии для анализа этих изменений, так как существующие напряжения, безусловно, будут оказывать влияние на электронный спектр нанослоев напряженного Si, что продемонстрировано авторами [108, 109].

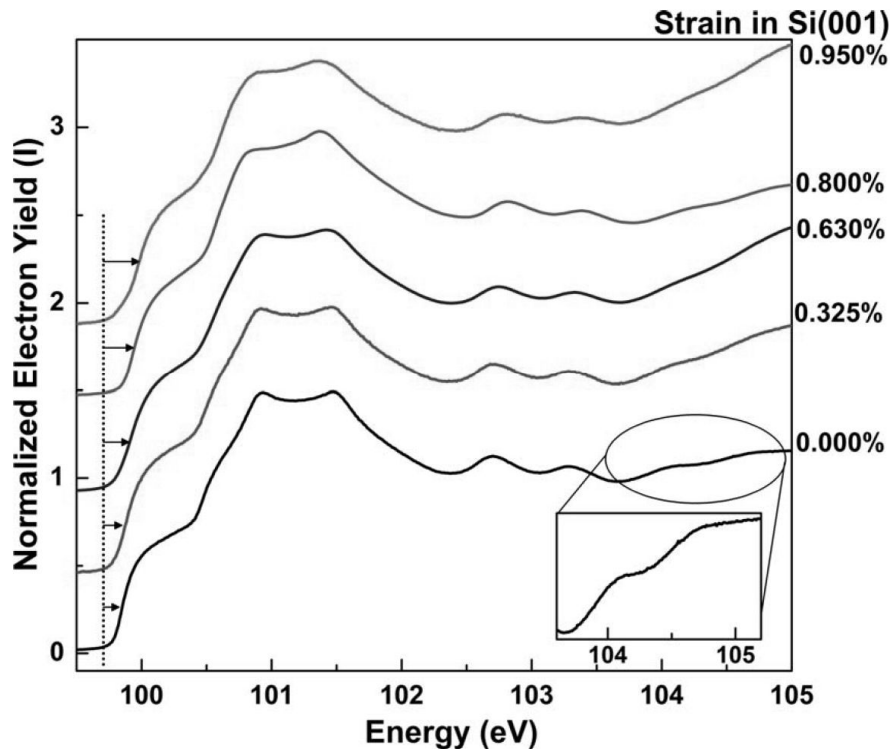


Рис. 26. Изменения в положении дна зоны проводимости по данным спектроскопии рентгеновского поглощения XANES в напряженных структурах КНИ в зависимости от напряжений [109]. Слева отложены значения напряжений двухосного растяжения в Si (001). Стрелками показано смещение  $E_c$  [109].

Изучение напряженных структур КНИ методом спектроскопии поглощения XANES показывает влияние напряжений на особенности электронного строения вблизи дна зоны проводимости [108, 109]. На Рис. 26 показан сдвиг в положении дна зоны проводимости при увеличении в напряжении структуры КНИ. По мнению авторов, данный метод может применяться для оценки влияния напряжений слоя Si на перестройку зонного спектра [108, 109]. Авторы предлагают использовать полученные результаты для анализа подвижности носителей заряда и квантово-размерных эффектов в изученных тонких напряженных слоях Si [108].

#### 1.4. Структуры, содержащие квантовые точки

Методы анализа и контроля электронно-энергетического строения также применимы и для изучения напряженных структур твердых растворов SiGe, а также наноструктур на их основе. Очевидно, что внедрение атомов германия, разница в параметре решетки кремния и германия, будут вызывать напряжения в формируемых эпитаксиальными способами гетероструктурах с целью реализации излучающих свойств. Перестройка электронного спектра из-за возникающих напряжений, изменения в свойствах поверхности, границах раздела гетероструктур на основе твердых растворов (ТР) кремний-германий может быть изучена методами рентгеновской спектроскопии.

Преимущества технологий эпитаксиального роста, таких как молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), делают возможным прецизионное изготовление двумерных слоистых структур, таких, как например, гетероструктуры, квантовые ямы, структуры со сверхрешётками [110]. Долгое время предпринимались попытки создания квантовых точек (КТ) и приборов на их основе при помощи «традиционных способов», таких, например, как селективное травление структур с квантовыми ямами, рост на профилированных подложках, сколах, конденсация в стеклянных матрицах. При этом приборно-ориентированные структуры так и не были созданы. Однако ситуация радикально изменилась в связи с использованием эффектов самоорганизации полупроводниковых наноструктур в гетероэпитаксиальных полупроводниковых системах [111].

Интерес к структурам, содержащим квантовые точки Ge в Si, сильно возрос по той причине, что они представляют собой один из способов создания оптоэлектронных устройств непосредственно на кремнии, который оптически неактивен. Как отмечено выше, создание структур с размерами меньше, чем длина волны электрона, позволяет получить достаточно высокую интенсивность фотолюминесценции. Германий является наиболее подходящим элементом для получения таких структур, потому что он

обладает такой же кристаллической структурой, а параметр решётки меньше кремниевой на 4%. Из-за такого рассогласования в параметре решётки эпитаксиальный рост Ge на Si делает возможным формирование островков нанометровых размеров [112]. Рост гетероэпитаксиального смачивающего слоя возможен благодаря деформации эпитаксиального слоя, при наличии "когерентного напряжения", до определённого предела – 3 – 5 монослоёв для Ge-Si. За пределами этих ограничений энергия системы может понижаться с образованием трёхмерных островков. Эти квантовые точки представляют собой нанокристаллы, в определённых пределах без дислокаций и дефектов [110, 112].

В основе современной технологии формирования квантовых точек лежит процесс кристаллизации по механизму Странского – Крастанова. При осаждении тонкой эпитаксиальной плёнки на подложку с иным параметром кристаллической решётки её свободная энергия  $\Delta F = -\Delta F_v + \Delta F_s + \Delta F_{el}$ , где  $\Delta F_v$  изменение свободной энергии в результате перехода системы в более выгодное энергетическое состояние,  $\Delta F_s$  – изменение свободной энергии в результате формирования поверхности кластера,  $\Delta F_{el}$  – изменение свободной энергии из-за упругой деформации кластера и окружающей матрицы. Стоит отметить, что вклад поверхности наиболее значителен и увеличивается с уменьшением размера кластера. Влияние же упругой деформации возрастает по мере увеличения размеров кластера [112]. Кроме того, свободная энергия зависит от толщины плёнки и геометрии её поверхности. Если в процессе роста плёнки её поверхность остаётся плоской, то энергия поверхности  $F_s$  не изменяется, а энергия упругой деформации  $F_{el}$  линейно возрастает. Однако, при достижении определенной критической толщины плёнки такая ситуация становится энергетически не выгодной. Минимуму свободной энергии системы будет соответствовать формирование на поверхности роста трёхмерных островков (Рис. 27) [112].

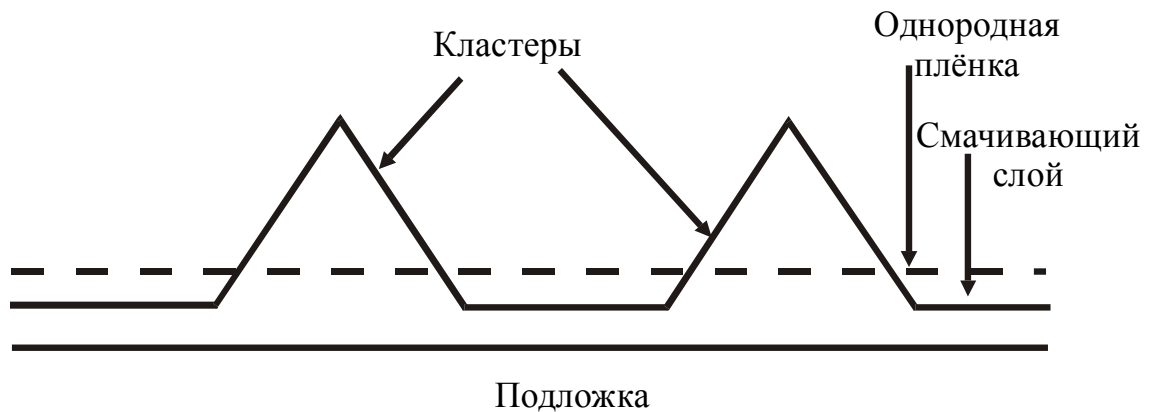
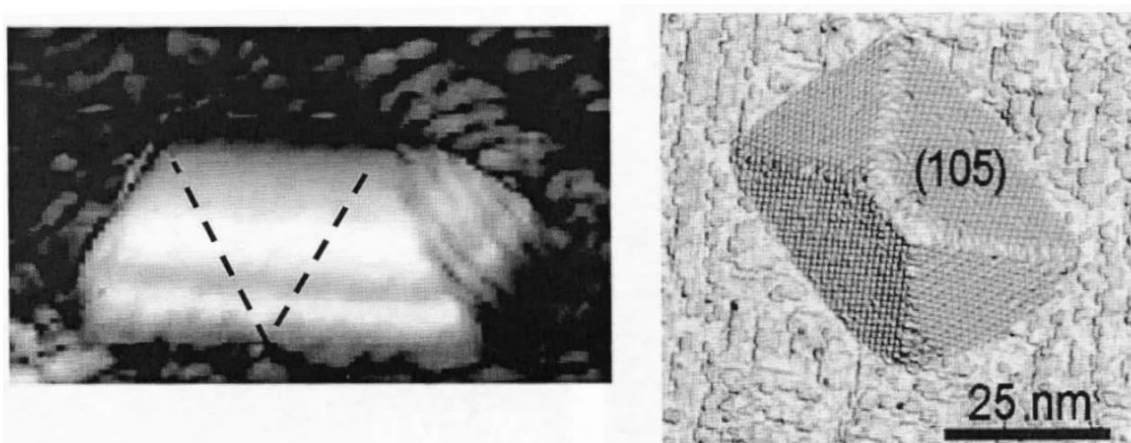


Рис. 27. Образование кластеров по механизму Странского – Крастанова в результате трансформации эпитаксиальной плёнки, выращенной на подложке с отличающимся параметром решётки. Штриховая линия – однородная плёнка, сплошная линия – трёхмерные островки и тонкий смачивающий слой [112].

Основание этих островков, прилегающее к подложке, сильно деформировано. Однако, по мере удаления от границы с подложкой упругая деформация уменьшается. Таким образом, уменьшение энергии деформации является основной движущей силой кластерообразования [112].

Перейдем к рассмотрению структур с наноструктурами твердого раствора (ТР) SiGe. В большинстве случаев гетероструктуры с наноструктурами GeSi/Si получают методом самоформирования в процессе эпитаксиального наращивания слоя Ge на подложку Si. Формирование островков при этом происходит по механизму Странского – Крастанова [112, 113] из-за различия в параметрах решетки Ge (0.565) и Si (0.543).

После начала образования островков каждый зародыш растет самостоятельно, принимая огранку, которая определяется минимумом свободной энергии системы «подложка – смачивающий слой – островки». Для каждого данного объема островков характерна своя, соответствующая минимуму свободной энергии, форма, (а также расстояние между островками в плоскости подложки).



а)

б)

Рис. 28. СТМ изображения hut-островка Ge на поверхности смачивающего слоя Ge(001) (реконструкция  $2 \times 1$ ) на подложке Si(001) с атомным разрешением: а – вид сбоку, б – вид сверху [113].

Сразу после перехода от слоевого роста к трехмерному зародышеобразованию образуются островки с прямоугольным основанием (hut-островки) (Рис. 28) [113]. Кроме того, формируются пирамидальные (pyramid) островки. Пирамидальные и hut-островки являются упруго напряженными, указанная огранка соответствует минимуму свободной энергии в системе островок-подложка с учетом поверхностной и упругой энергии. С увеличением толщины слоя германия размеры островков растут от  $\sim 15 \div 20$  нм, при этом сохраняется их форма, в частности, аспектное соотношение  $\approx 1 : 10$ . Также увеличивается и упругая энергия системы островки – смачивающий слой – подложка [113].

Очевидно, что при формировании такого рода гетероструктур существенно меняется и электронно-энергетическое строение. Так, в случае эпитаксиального роста твердого раствора  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  на подложках Si растущая псевдоморфно пленка сжата в плоскости подложки и, следовательно, для минимизации упругой энергии в слое, растянута в перпендикулярном направлении. Деформацию такого типа можно представить как суперпозицию всестороннего сжатия и одноосного растяжения по оси  $z$ . При всестороннем сжатии/растяжении меняются  $E_g$  и энергетические зазоры между различными долинами зоны проводимости. Также необходимо



отметить, что изменения в зонном спектре при переходе от кремния к ТР должны возникать из-за изменения состава.

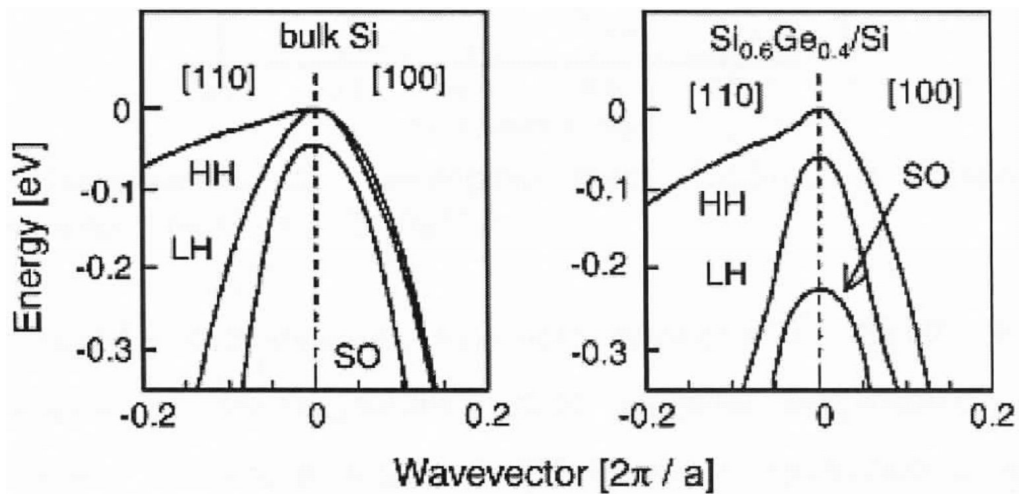


Рис. 29. Структура валентной зоны объемного Si (а) и напряженного твердого раствора  $\text{Ge}_{0,4}\text{Si}_{0,6}/\text{Si}(001)$  (б) [113].

В упруго напряженных гетероструктурах  $\text{GeSi}/\text{Si}$ , ввиду наличия одноосного растяжения по оси  $z$ , симметрия кристаллической решетки понижается, что приводит к снятию вырождения зон легких и тяжелых дырок в точке  $\Gamma_8$  (Рис. 29.). Меняются также энергия спин-орбитального расщепления. Кроме того, при одноосном сжатии нарушается эквивалентность  $\Delta$ -долин. В ненапряженных ТР  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  при  $x < 0,85$  глобальный минимум зоны проводимости соответствует  $\Delta$ -долинам, а при  $x > 0,85$  - L-долинам. В связи с этим, зависимость  $E_g$   $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  от  $x$  имеет излом при  $x \approx 0,85$  (Рис. 30).

В гетероструктурах с самоформирующимися наноструктурами ТР, в отличие от однородных эпитаксиальных слоев  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ , поле упругих напряжений является неоднородным в плоскости подложки [113]. В таких структурах имеет место локальное растяжение приповерхностного слоя подложки и закрывающего слоя Si (при наличии последнего) в области подошвы и вершины островка, соответственно. В результате в указанных областях снимается 6-кратное вырождение  $\Delta$ -долин в Si и образуются 2- и 4-кратно вырожденные  $\Delta$ -долины. Двукратно вырожденные  $\Delta_2$  долины

расположены вдоль направлений  $[001]$  и  $[00\bar{1}]$ , они лежат ниже по энергии  $\Delta_4$ -долин, образуя минимум зоны проводимости  $[113]$ .

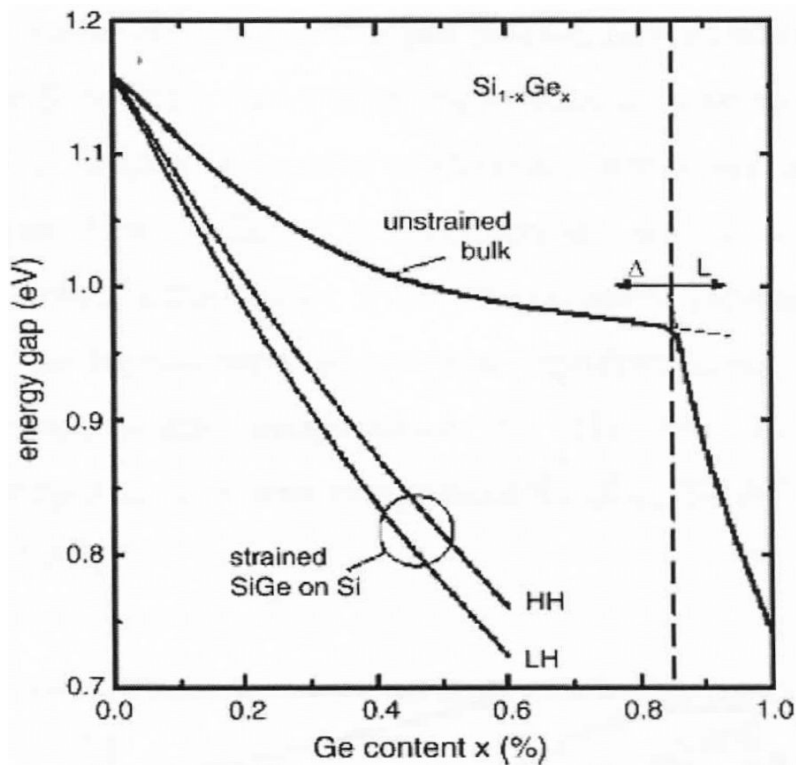


Рис. 30. Зависимость  $E_g$  ненапряженного  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  и напряженного псевдоморфного слоя  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$  от  $x$  [113].

Таким образом, зонная структура напряженных гетероструктур с nanoостровками  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$  качественно имеет вид, показанный на вставке Рис. 31. Основным межзонным оптическим переходом в них является переход из состояний вблизи потолка зоны тяжелых дырок в  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  в электронные состояния вблизи дна  $\Delta_2$  долин в Si. Находящиеся в этих состояниях электроны и дырки пространственно разделены потенциальными барьерами на гетерогранице Si и GeSi, но амплитуды огибающих волновых функций как электронов, так и дырок в соответствующих барьерах конечной высоты отличны от нуля. Следовательно, имеет место перекрытие огибающих, а значит, отлична от нуля вероятность межзонных переходов, связанных с туннелированием в прямом пространстве. Такие переходы называют пространственно непрямыми [113]. Из Рис. 31 можно оценить

энергии таких переходов в наноструктурах  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$  для различных значений  $x$  (при 4,2К).

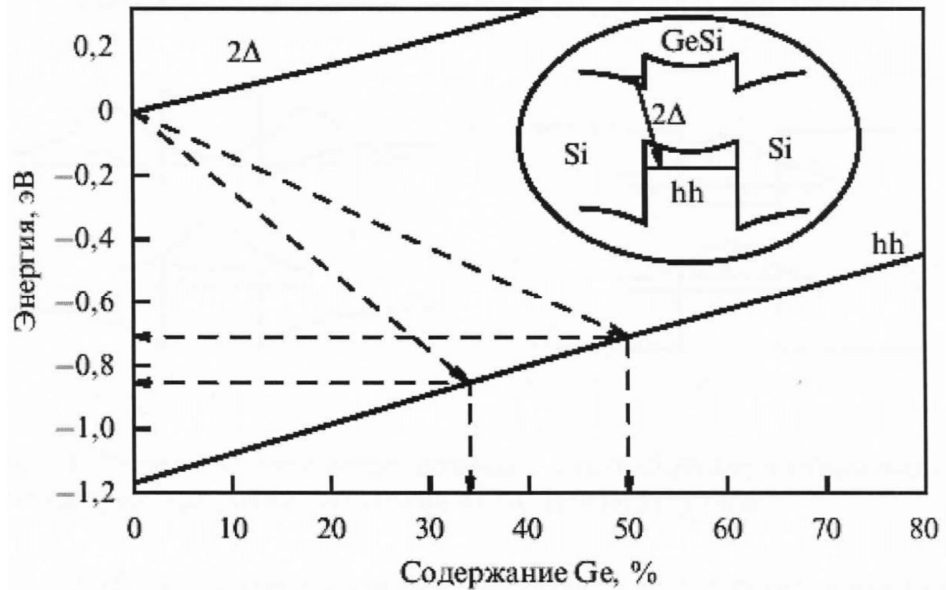


Рис. 31. Зависимость энергии минимума  $\Delta_2$  в Si и потолка зоны тяжелых дырок ( $hh$ , без учета эффекта размерного квантования) в гетероструктурах с самоформирующимися наноструктурами  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$  от  $x$  (4,2К) [113, 114].

Стрелками на Рис. 31 показана область энергий, в которой экспериментально наблюдалась фотолюминесценция в гетероструктурах с самоформирующимися наноструктурами  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ , и соответствующий диапазон значений  $x$ . На вставке показана зонная диаграмма наноструктуры  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$  и схема пространственно-непрямых излучательных оптических переходов в нем.

Теперь рассмотрим оптические свойства структур с наноструктурами GeSi. Как уже отмечалось выше, основным фактором, препятствующим реализации лазера на Si, является непрямозонность последнего. В результате, интенсивность фотолюминесценции в Si значительно меньше, чем в прямозонных полупроводниках типа  $\text{A}^3\text{B}^5$ .

В начале 90-х годов XX века большие надежды возлагались на потенциальную возможность осуществления квазипрямых переходов в островках GeSi/Si, связанную с эффектом размерного квантования для

электронов в потенциальных ямах вблизи границ островка [115]. Как уже упоминалось выше, образование таких ям возможно, во-первых, благодаря упругим напряжениям, и, во-вторых, благодаря насыщению островка дырками [116]. В [117] сообщалось об экспериментальном наблюдении квазипрямых излучательных переходов в островках GeSi/Si. Для повышения квантовой эффективности фотолюминесценции в островках GeSi/Si необходимо увеличить перекрытие огибающих электронов и дырок, т.е. решить их проблему локализации вблизи границ островков. В работах [113, 117] отмечалось, что интенсивность фотолюминесценции при 300К выше в структурах, в которых островки были сформированы или зарастивались при  $T_g = 450 - 550$  °С. Это связывается с тем, что, во-первых, увеличение содержания Ge в островках при понижении  $T_g$  вызывает рост разрыва валентных зон GeSi и окружающей его матрицы Si  $\Delta E_v$ , что приводит к увеличению глубины потенциальной ямы для дырок в островках; во-вторых, рост  $x$  в материале островка при понижении  $T_g$  обуславливает большую величину упругих напряжений в структурах с зарастившими островками. Теоретические расчеты зонной диаграммы структур показывают [118], что именно величиной упругих напряжений определяется глубина потенциальной ямы для электронов в Si на гетерогранице II рода. Таким образом, увеличение содержания Ge в островках при понижении  $T_g$  приводит к лучшей локализации носителей заряда обоих знаков. Кроме того, при уменьшении  $T_g$  уменьшаются размеры островков и увеличивается их поверхностная плотность [119]. Очевидно, что интенсивность фотолюминесценции в островках GeSi/Si в значительной степени определяется поверхностной плотностью островков, так что в структурах, сформированных при меньшей  $T_g$ , имеется значительно большее количество центров излучательной рекомбинации.

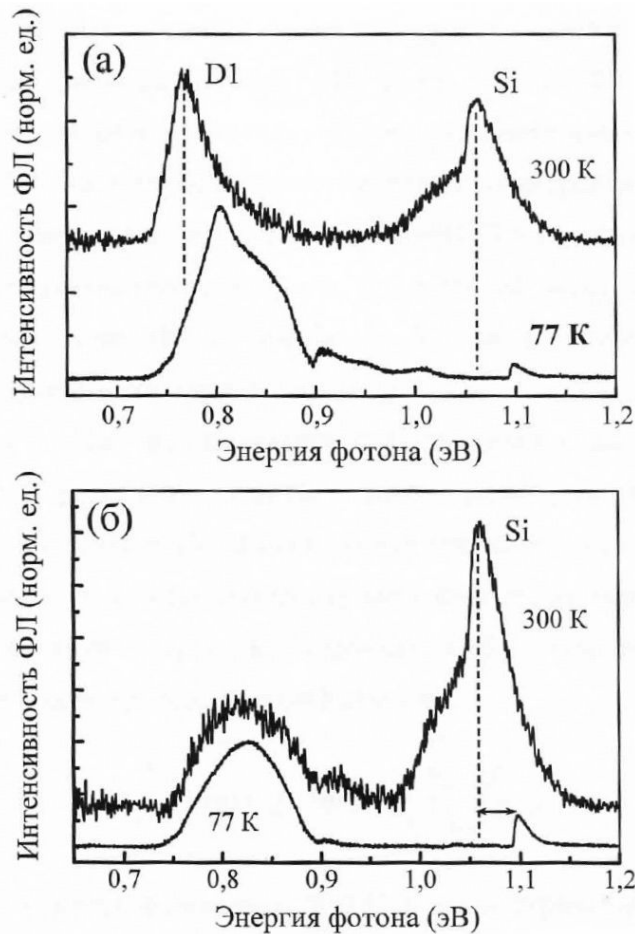


Рис. 32. Спектры ФЛ с релаксированным слоем  $\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{0,8}/\text{Si}$  (а) и с наноструктурами  $\text{GeSi}/\text{Si}$ , выращенными при  $T_g = 700\text{ °C}$  (б), при 77 К и 300 К [119].

В [120] продемонстрировано увеличение на порядок интенсивности фотолюминесценции при 77К в гетероструктурах с наноструктурами  $\text{GeSi}$ , заключенными между напряженными  $\text{Si}$  слоями, по сравнению с островками  $\text{GeSi}$ , сформированными на  $\text{Si}(001)$  подложках. Увеличение интенсивности фотолюминесценции связывается с эффективной локализацией электронов в напряженных  $\text{Si}$  слоях на гетерограницах островков. Спектры фотолюминесценции  $\text{GeSi}$  структур, снятые при различных температурах, обнаруживают различный характер температурного сдвига линий фотолюминесценции от островков и от дислокаций (Рис. 32 а и б). Линии фотолюминесценции, связанные с рекомбинацией свободного экситона в  $\text{Si}$  и с рекомбинацией на дислокациях (линия D1 на Рис. 32), при увеличении температуры измерения с 77К до 300К смещаются в область меньших

энергий на 36 мэВ. Данное смещение вызвано температурным уменьшением ширины запрещенной зоны в Si. В то же время, положение линии фотолюминесценции в островках слабо зависит от температуры.

Таким образом, можно заключить, что системы, содержащие наноразмерные образования кремний-германий, являются перспективными для создания светоизлучающих устройств в рамках кремниевых технологий. Однако, вопросы стабилизации и улучшения излучающих свойств остаются открытыми до настоящего времени. Эти вопросы неразрывно связаны как с совершенствованием технологии формирования, так и с пониманием процессов перестройки зонного спектра, протекающих в напряженных системах кремний-германий. Кроме того, вопрос роли нанослоев кремния, закрывающих напряженный слой TP содержащий КТ, на свойства системы в целом также представляет научный и практический интерес.

В заключении хотелось бы подчеркнуть следующее. Изучение вопросов реализации светоизлучательных свойств в рамках кремниевых технологий неразрывно связано с пониманием процессов перестройки электронного спектра при происходящих изменениях в локальном окружении атомов Si. Также, при отработке технологии формирования излучающих кремниевых наноструктур чрезвычайно важны вопросы анализа и контроля фазового состава и структуры. Здесь безусловно востребованы неразрушающие методы рентгеновской и электронной спектроскопии, дающие представления об атомной и электронном строении, чувствительные к локальному окружению атомов заданного сорта (в данном случае - кремния), а также чувствительные к поверхности и границам раздела.

### **1.5. Экспериментальные методы исследования плотности электронных состояний**

Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия активно используется в вопросах изучения электронной структуры неупорядоченных систем и систем пониженной размерности. Этот метод является существенным

дополнением к методам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеноэлектронной спектроскопии, так как в отличие от последних, позволяет получить прямую информацию о локальной парциальной плотности электронных состояний в поверхностных и приповерхностных слоях образца на глубине от единиц до сотен нанометров.

В данном разделе приведем теоретические основы двух методов - ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения в применении к исследованию структуры валентной зоны и зоны проводимости полупроводниковых наноразмерных структур на основе кремния и его соединений.

#### *Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия.*

Рентгеновские эмиссионные полосы (РЭП) возникают вследствие заполнения вакансии внутреннего уровня электроном валентной зоны. Так как внутренний уровень в твёрдом теле энергетически локализован, рентгеновская эмиссионная полоса отражает распределение электронных состояний в валентной зоне. На Рис. 33 приведено схематичное изображение образования рентгеновской эмиссионной полосы в кремнии.

Получаемое экспериментально распределение интенсивности РЭП достаточно хорошо описывается одноэлектронным приближением [121, 122]. При этом начальное и конечное состояние перехода (вакансия на внутреннем уровне и вакансия в валентной зоне) характеризуются соответственно атомной волновой функцией основного электрона  $\psi_c$  и волновой функцией валентного электрона  $\psi_k$ . Интенсивность РЭП в одноэлектронном приближении записывается в виде:

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

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  $\psi_k$  в валентной зоне

на основной уровень с волновой функцией  $\psi_c$ ,  $H$  – оператор возмущения электромагнитного поля,  $k$  – совокупность квантовых чисел, характеризующих собственные значения энергии  $E_k$  и собственные волновые функции  $\psi_k$ . Энергия  $E$  связана с энергией излучаемого рентгеновского фотона соотношением  $E = E_c - h\nu$ .

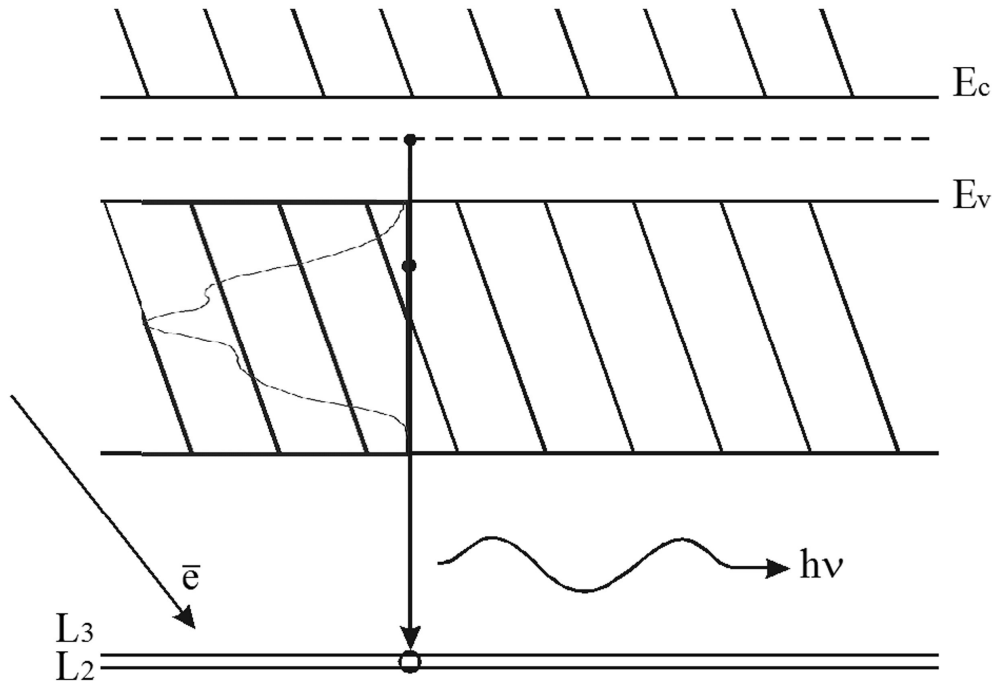


Рис. 33. Схематическое изображение образование рентгеновской эмиссионной полосы в кремнии.

Известно, что плотность электронных состояний  $N(E)$  может быть записана следующим образом:

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

где  $\Omega$  - объем.

Из сопоставления (1) и (2) видно, что  $I(E)$ , интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы, должна иметь те же особенности, что и плотность состояний, с точностью до матричного элемента вероятности перехода



электрона из валентной зоны на внутренний уровень с эмиссией рентгеновского фотона с данной частотой  $\nu$ .

При этом в общем случае  $M_{ck}$  зависит от энергии, и с учётом сильной локализации волновой функции внутреннего уровня вблизи ядра, определяющим для значения данного матричного элемента, является поведение волновой функции  $\psi_k$  валентного электрона около атомного остова излучающего атома [121]. В этой области  $\psi_k$  ведёт себя подобно атомным волновым функциям и может быть разложена в ряд по ним:

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

Волновые функции внутренних электронов атома (остовные волновые функции), как и в случае свободных атомов можно представить в виде:

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

При подстановке (4), (5) в выражение для вероятности перехода интеграл разбивается на сумму интегралов, каждый из которых включает остовную волновую функцию и одну из сферических гармоник от волновой функции валентного электрона. Согласно дипольным правилам отбора для изолированного атома в электромагнитном поле, отличными от нуля будут лишь те интегралы, у которых состояния валентных и остовных электронов отличаются по  $\ell$  на единицу. Для твердого тела в силу пространственной локализации волновой функции  $\psi_c$  вблизи ядра область интегрирования  $M_{ck}$  будет определяться областью существования  $\psi_c$ , и поэтому размеры этой области существенно меньше длины волны мягкого рентгеновского фотона, так что для мягких и ультрамягких рентгеновских спектров дипольное приближение можно считать справедливым. Полная плотность состояний представляется суммой парциальных плотностей:

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

Следовательно, с учетом дипольного приближения и формулы (1) имеем:

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

Следовательно, интенсивность эмиссионной полосы рентгеновского спектра отражает парциальную по  $\ell$  плотность состояний, где  $\ell$  орбитальное квантовое число для начального основного состояния.

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

$$I_k(E) \sim v^3 N_p(E) P_{s,p}^2(E) \quad (6')$$

А для  $L_{2,3}$  эмиссионных полос:

$$I_{L_{2,3}}(E) \sim v^3 [N_s(E) P_{p,s}^2(E) + N_d(E) P_{p,d}^2(E)] \quad (6'')$$

Ясно, что рентгеновские эмиссионные полосы элементов разных серий находятся в различных энергетических областях. Также ясно, что изучение РЭП, отражающих электронные переходы на внутренние уровни различной симметрии и последующее совмещение их в единой энергетической шкале, позволяет нам определить характер электронных состояний и их распределение в валентной зоне с учётом типа симметрии.

Кроме справедливости дипольного приближения, пространственная локализация основного уровня  $\psi_c$  приводит к высокой чувствительности матричного элемента к пространственному поведению волновой функции валентного электрона  $\psi_k$  относительно излучающего атома. То есть матричный элемент не равен нулю, если волновая функция  $\psi_k$  имеет

заметный вклад вблизи области существования  $\psi_c$ . Следовательно, интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы отражает только те электронные состояния, которые имеют заметную электронную плотность вблизи излучающего атома, то есть локальную плотность состояний.

*Спектроскопия ближней тонкой структуры каря рентгеновского поглощения.*

Известно, что распределение плотности незанятых состояний в зоне проводимости можно исследовать по спектрам рентгеновского поглощения [122]. В настоящей работе сведения о распределении состояний в зоне проводимости получены на основе спектральной зависимости квантового выхода внешнего фотоэффекта рентгеновских лучей  $\chi(\lambda)$ , так как  $\chi(\lambda)$  пропорционален коэффициенту поглощения  $\mu(\lambda)$ , во всяком, случае вблизи краёв поглощения [122, 123], то есть спектральный ход участков спектра квантового выхода фотокатода подобен спектральному ходу поглощения материала фотокатода. А спектр поглощения вблизи края согласно [122] отражает плотность состояний в зоне проводимости:

$$\mu(E) \sim \sum_f |M_{fc}|^2 \delta(E - E_f); \quad (7)$$

$$\text{где } M_{fc} = \int \psi_f^* H' \psi_c d\tau;$$

$\psi_f$  - волновая функция электрона в зоне проводимости.

Пропорциональность  $\chi(\lambda)$  величине  $\mu(\lambda)$  следует из соображений, детально описанных М.А. Румшем в работе [123]. Рассматривая процесс выхода электрона из микрообъема фотокатода при регистрации мягких рентгеновских спектров (с использованием вторичноэлектронных умножителей) и принимая во внимание тот факт, что фотоны, поглощаемые в каждом микрообъёме фотокатода, приводят к появлению в этом микрообъёме подвижных электронов, было показано, что квантовый выход есть:

$$\chi = \frac{[1 - R(\theta)]hc}{4E\lambda} \frac{\mu}{\sin \theta} \quad (8)$$

где под квантовым выходом  $\chi$  мы понимаем отношение числа ежесекундно вылетевших электронов к числу ежесекундно падающих квантов рентгеновского излучения. Здесь  $\theta$  - угол скольжения, а  $R(\theta)$  - коэффициент отражения от внешней границы фотокатода (который при самых малых  $\theta$  становится отличным от нуля и стремится к единице при дальнейшем уменьшении  $\theta$ , что соответствует полному внешнему отражению). При достаточно больших значениях  $\theta$ ,  $R(\theta)$  стремится к нулю, и квантовый выход  $\chi$  пропорционален  $\mu$ .

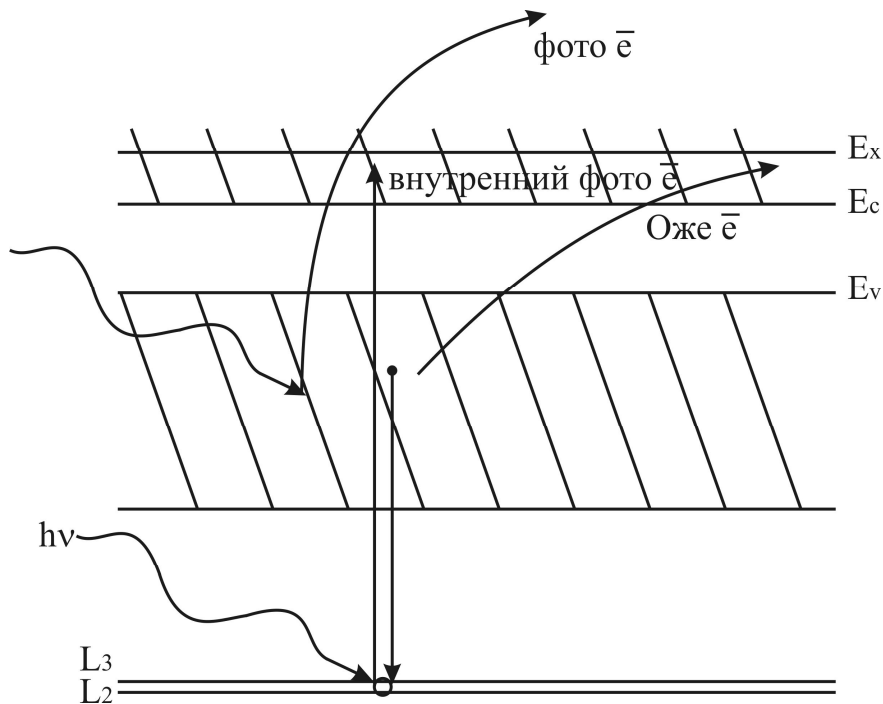


Рис.34. Схематическое изображение процессов, приводящих к появлению квантового выхода.

Для  $\theta$  порядка  $15^\circ - 20^\circ$ , в исследуемой нами области длин волн, с достаточной точностью можно считать, что  $\chi \sim \mu$ . С длинноволновой стороны от края поглощения ( $h\nu < E_c - E_{L_3}$ ) квантовый выход определяется выходом фотоэлектронов (Рис. 34), а коротковолновой – выходом Оже-электронов и фотоэлектронов.

На основании изложенного можно сделать вывод о том, что исследование спектра квантового выхода, в данном случае, даёт такую же информацию, как и изучение спектра поглощения.

Такой способ изучения спектров поглощения освобождает экспериментатора от ряда методических трудностей, в частности – от необходимости подготовки вещества в виде тонкого слоя, так как фотокатод может быть массивным и иметь очень несовершенную рабочую поверхность. Кроме того, что очень немаловажно, при данной методике сохраняется химический состав и структура вещества.

## 1.6. Выводы

Анализ материалов, представленных выше, позволяет сделать следующие выводы.

Пористый кремний представляет собой сложный объект для исследования, обладающий перспективным свойством фотолюминесценции при комнатной температуре. В то же время, проблема стабильности свойств пористого кремния, в том числе его фотолюминесценции, является одной из наиболее актуальных. На сегодняшний день существует множество объяснений ФЛ ПК, однако, в силу разнообразия методов получения пористого кремния и его исследования, ни одна из моделей не объясняет полностью всех свойств, проявляемых этим материалом. В связи с этим, представляется очевидной задача исследования зависимости состава пористого слоя и его электронно-энергетической структуры, от условий его формирования и естественного старения для выяснения причин деградации его фотолюминесцентных свойств, выяснения роли оксидных фаз и аморфного кремния в изменении фотолюминесценции при старении.

Системы, содержащие нанокристаллы/нанокластеры кремния, как в виде свободных частиц (нанопорошков), так и погруженных в различные матрицы, представляют собой перспективный функциональный материал, обладающий рядом свойств для использования в устройствах опто- и наноэлектроники. Несомненно, что проявляемые этими материалами фотолюминесцентные свойства связаны с размером этих частиц. В то же время имеются существенные противоречия в данных о структурном совершенстве и значениях энергии максимума фотолюминесценции свободных частиц и находящихся в матрице диэлектрика, а также частиц в многослойных нанопериодических структурах.

Использование при диагностике кремниевых наноструктур ультрамягкого рентгеновского излучения позволяет получить высокое энергетическое разрешение по сравнению с более жестким рентгеновским диапазоном. В то

же время длина волны этого излучения ( $\sim 10$  нм) сопоставима с размерами элементов наноструктур, что может привести в результате интерференции или дифракции к значительному искажению получаемых рентгеновских спектров. Этот факт детально никем не анализировался.

При создании наноструктур возникает проблема рассогласования параметров решеток граничащих элементов и, соответственно, наличия упругих напряжений между ними, которые приводят к появлению растягивающих или сжимающих сил, действующих на нанослой. Однако лишь ограниченное количество экспериментальных работ посвящено изучению влияния упругих сил на спектр свободных и занятых электронных состояний.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной работе в качестве методов исследования электронно-энергетического спектра валентной зоны и зоны проводимости, использовались два основных метода - метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и метод спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения отражающих распределение локальной парциальной плотности занятых и свободных электронных состояний соответственно. В дальнейшем мы будем использовать следующие обозначения, принятые в современной научной печати, в том числе международной.

Ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры мы обозначим УМРЭС. В зарубежной литературе принятым является обозначение USXES (Ultrasoft X-ray Emission Spectra) или XES (X-ray Emission Spectra) [7, 8, 37-39, 74, 124].

Спектры квантового выхода рентгеновского фотоэффекта в области края поглощения (спектры ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения) мы обозначим как КВ. В зарубежной литературе принято обозначение XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), также этот метод известен как NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure - околоскраевая тонкая структура рентгеновского поглощения), иногда применяется более общее обозначение XAS (X-ray absorption spectroscopy - спектроскопия рентгеновского поглощения) [41, 61, 108, 109, 125-129].

В данном разделе приведем методические детали о проведенных экспериментальных исследованиях.



## 2.1. Методика получения ультрамягких рентгеновских эмиссионных $L_{2,3}$ спектров кремния

Как уже говорилось выше, метод УМРЭС позволяет получить информацию о занятых состояниях с достаточно высоким энергетическим разрешением при относительно простой их интерпретации.

Необходимо отметить, что экспериментальные рентгеновские эмиссионные полосы уширены и имеют сглаженную форму [122], что обусловлено следующими факторами: конечной шириной основного уровня, на который переходят валентные электроны, Оже расширение глубоких валентных состояний и аппаратным уширением. Существенное уменьшение их влияния на форму рентгеновских спектров эмиссии может быть достигнуто при работе в мягкой и ультрамягкой области спектра. Так как аппаратное уширение в спектроскопии [122]:

$$\Delta E(\text{эВ}) = \frac{12398,1}{\lambda^2(\text{Å})} \cdot \Delta \lambda$$

уменьшается с ростом длины волны, а для естественной ширины неглубоких внутренних уровней, близких к валентной зоне и используемых в этой области спектра составляет обычно десятые и даже сотые доли эВ, то энергетическое разрешение может быть достаточно высоким.

Следует отметить, что получаемое в данном методе предельное разрешение существенно меньше, чем в оптической спектроскопии, но интерпретация спектров которой намного сложнее и предполагает наличие сложных теоретических расчётов зонной структуры и обусловлена зависимостью спектров от структуры валентной зоны и зоны проводимости одновременно, так как они образуются при переходах типа зона-зона.

$L_{2,3}$ -спектры рентгеновской эмиссии были получены на ультрамягком рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500, который позволяет исследовать спектры в диапазоне длин волн 0.5-50 нм [122].

Принцип действия спектрометра основан на разложении в спектр характеристического рентгеновского излучения, возникающего при облучении образца, прикрепленного к аноду рентгеновской трубки, быстрыми электронами с последующей регистрацией его вторично-электронным умножителем открытого типа. В качестве диспергирующего элемента используется вогнутая сферическая дифракционная решетка 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 [122], которые свойственны стеклянным дифракционным решеткам, на поверхности решетки нанесена пленка золота толщиной около 30 нм. Кроме того, такая решетка имеет более высокий коэффициент отражения.

При исследовании спектров в ультрамягкой области необходимо поддерживать достаточно хороший вакуум, так как ультрамягкое рентгеновское излучение очень сильно поглощается воздухом. Для этого используется последовательная откачка: механическим, цеолитовым и магниторазрядным насосами. Рабочий вакуум в трубке и объеме спектрометра в процессе съемки спектров составлял  $2 \cdot 10^{-6}$  Торр.

Для определения энергетического положения характерных точек спектров и построения рентгеновских эмиссионных спектров нами был снят набор реперных линий с точно известными значениями энергий фотонов [130] в 2-3 порядках отражения, так, чтобы перекрыть весь интервал от 5 до 50 нм. Используя уравнение решетки, дающее связь угла падения  $\varphi$  с механическим перемещением решетки:

$$\varphi = \arcsin (D - kx) / R;$$

где  $R$  – радиус решётки,  $D$  – начальное расстояние между входной щелью и решёткой,  $k$  – номер метки (шага механического перемещения решетки),  $x$  – шаг отметок, по интерполяционной программе мы получили

сетку значений метка-энергия фотонов с погрешностью около 0.05 эВ. Кроме того, при каждой съемке спектров обязательно снималась реперная линия для исключения ошибки работы механики спектрометра. Это позволило получить точность определения максимума в области Si L<sub>2,3</sub> спектров не хуже ± 0.1 эВ.

В нашем случае, аппаратурное уширение определяется, главным образом, конечной шириной входной и выходной щели, и его можно посчитать по формуле Фишера:

$$M_1 = (1/s R_n) (S_1 + S_2 / 5);$$

где M<sub>1</sub> - волновое уширение, s = 600 штр/мм, R - радиус кривизны рабочей поверхности в мм, n - порядок отражения, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>- ширина входной и выходной щели (S<sub>1</sub> = S<sub>2</sub> = 40 мкм). Ширина входной и выходной щели выбирается таким образом, чтобы, с одной стороны, получить как можно меньшее искажение спектров вследствие их размытия на величину аппаратурного уширения, а с другой стороны, получить достаточно интенсивные спектры, чтобы снизить влияние шумов, которое становится заметным на малых скоростях счета. В пересчете на энергетическое, уширение составляет для области L<sub>2,3</sub> спектра кремния – 0.32 эВ.

В случае получения спектров УМРЭС, исследуемые образцы помещались на медный анод рентгеновской трубки и закреплялись на нем. Во время съемки анод рентгеновской трубки охлаждался проточной водой. Возбуждающие спектр электроны эмитировались за счет термоэмиссии из катода трубки в виде спирали, изготовленного из вольфрамовой проволоки, и ускорялись полем, приложенным между катодом и анодом. У катода пучок фокусировался с помощью фокусирующих электродов, что позволяло получить фокусное пятно на аноде размером примерно 5×5мм.

При облучении образца электронами с энергией 1 – 6 кВ возбуждалось рентгеновское излучение, которое разделялось по энергиям дифракционной

решеткой и регистрировалось вторичным электронным умножителем типа ВЭУ-6, на анод которого подается положительное высокое напряжение 3 - 5 кВ, а на фотокатод - отрицательное напряжение 800 В. ВЭУ регистрирует электроны, выбитые рентгеновскими квантами из фотокатода. В данной работе использовался CsJ фотокатод: пленка CsJ толщиной около 100 нм наносилась на алюминиевую подложку методом вакуумного термического испарения. Импульсы с выхода ВЭУ поступают через усилитель-дискриминатор для дальнейшей регистрации в ЭВМ при помощи цифровой платы.

Съемка исследуемых образцов производилась при значениях ускоряющих напряжений на катоде, приведённых в Табл.1. с соответствующими глубинами анализа [131].

Табл. 1. Значения глубин анализа при регистрации спектров УМРЭС согласно [131].

Ускоряющее напряжение катода, кВ	Глубина анализа, нм
1	10
1.5	20
2	35
3	60

Для анализа возможных структурных и химических превращений в исследуемых в работе системах использовались Si  $L_{2,3}$  спектры ряда эталонных фаз, приведенные ниже. Были выбраны спектры следующих эталонных материалов: монокристаллического кремния типа КДБ-10, аморфного гидрогенизированного кремния, кристаллического кремния сильно легированного сурьмой [132], низкокоординированного кремния [133], промежуточного оксида кремния  $SiO_{1,3}$  [124], термического диоксида кремния  $SiO_2$ . Обозначения этих спектров, в том порядке, в котором они перечислены выше следующие: c-Si, a-Si:H, Si:Sb, a-Si (lc),

$\text{SiO}_{1,3}$ ,  $\text{SiO}_2$ . Подборка этих спектров приведена на Рис. 35. Для Si  $L_{2,3}$ -спектров оксидов слабые максимумы области при  $h\nu \sim 77\text{эВ}$  обусловленные Si3s - O2s взаимодействием не приведены.

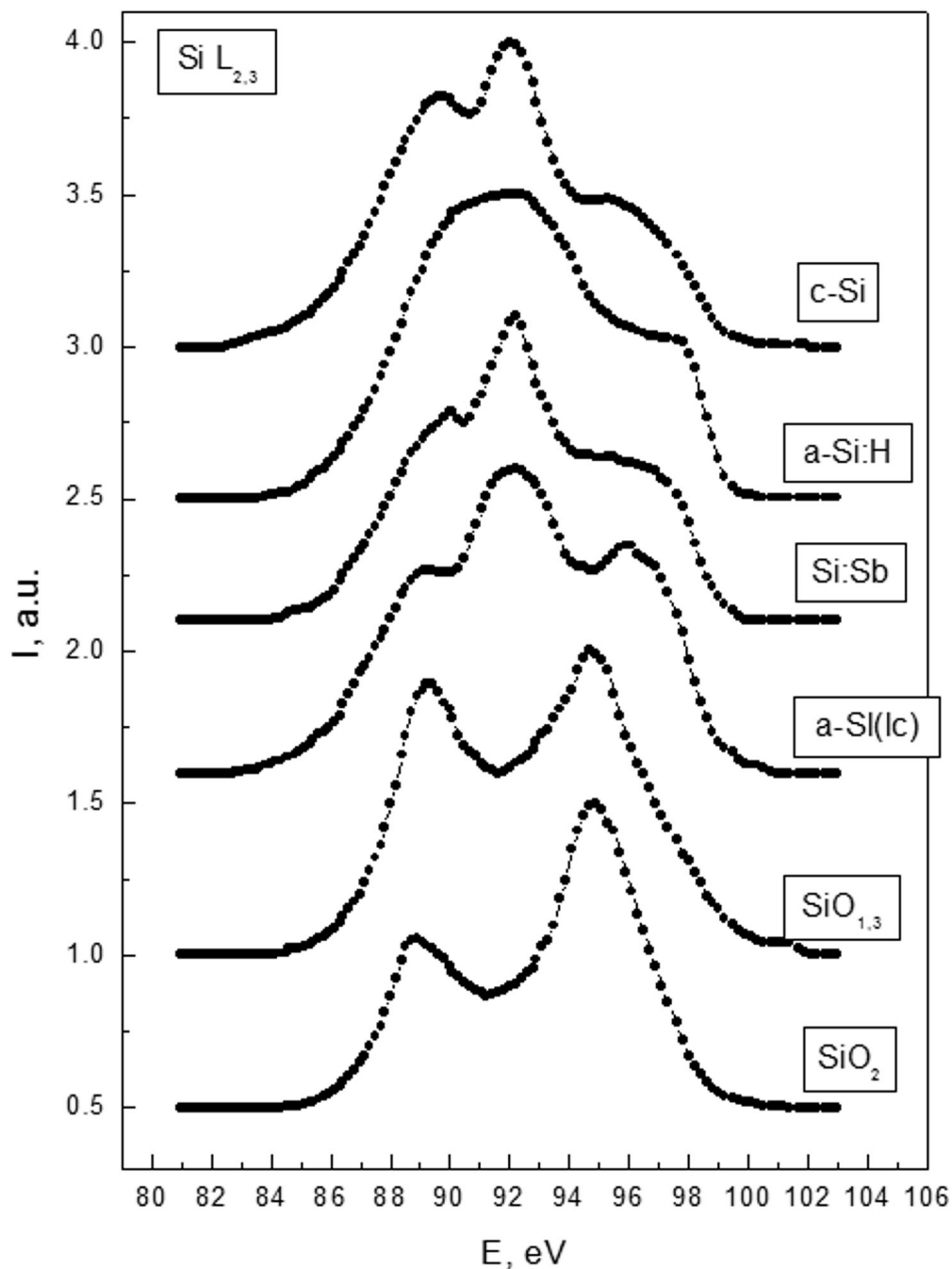


Рис. 35. Si  $L_{2,3}$  - эмиссионные спектры эталонных образцов используемых для интерпретации результатов исследования.

Как видно из этого рисунка, беспорядок в длинах и углах связи между атомами в a-Si при сохранении координационного числа приводит к

заметному изменению его  $\text{Si } L_{2,3}$  – эмиссионной полосы по сравнению с  $c\text{-Si}$ , т.е. к сглаживанию всего спектра, что обусловлено размытием плотности состояний в результате беспорядка [134, 135].

Образец "разупорядоченного" кремния, полученный в результате ионной имплантации сурьмой (Sb) –  $\text{Si:Sb}$  (доза  $D=6 \cdot 10^3$  мкКл/см<sup>2</sup>) и последующего отжига при температуре 1000 С в течение 30 минут [132], имеет структуру спектра при общей схожести со спектром монокристаллического кремния  $c\text{-Si}$ , характеризующуюся уменьшением относительной интенсивности самого низкоэнергетического максимума и небольшой размытостью плотности состояний, указывающей на некоторые изменения ближнего порядка атомов кремния в результате образования кластеров  $\text{Si-Sb}$  [132].

Фаза низкокоординированного кремния  $a\text{-Si}(lc)$  с координационным числом 2.5~3 и уменьшенной длиной межатомного расстояния наблюдалась в пленках аморфного кремния [133]. Эталонный спектр  $a\text{-Si}(lc)$  отличается формой распределения плотности состояний в валентной зоне, что вызвано изменением координационного числа, длины связей  $\text{Si-Si}$  и соответственно характера гибридизации от  $sp^3$  до  $sp^2$  и  $sp$ .

Учитывая вероятность образования промежуточных оксидов кремния в ряде образцов, нами применялся эталонный спектр субоксида кремния  $\text{SiO}_{1.3}$  [124]. Наличие связей  $\text{Si-O}$  в  $\text{SiO}_{1.3}$  и  $\text{SiO}_2$  в результате перераспределения электронной плотности от  $\text{Si}$  к  $\text{O}$  вызывает соответствующие изменения в энергетическом распределении валентных состояний кремния и ведёт к кардинальной перестройке  $\text{Si } L_{2,3}$  – спектра по сравнению с  $c\text{-Si}$ . (Рис. 35), на котором хорошо выделяются два максимума. Высокоэнергетичный максимум  $\sim 94.5$  эВ обусловлен как раз примесью  $\text{Si } 3s$  состояний в  $\text{O } 2p$  – полосе. Увеличение числа атомов кислорода вокруг атомов кремния при переходе от  $\text{SiO}_{1.3}$  к  $\text{SiO}_2$  приводит к относительному росту интенсивности этого максимума в результате дополнительного перераспределения электронов кремния на кислород.

Таким образом, как это видно из общего сопоставления спектров эталонных образцов, представленных на Рис. 35, метод УМРЭС демонстрирует высокую чувствительность формы рентгеновской эмиссионной полосы к сорту атомов и их числу, окружающих излучающий атом, а также к наличию беспорядка в расположении этих атомов.

## **2.2. Методика фазового компьютерного анализа по эмиссионным рентгеновским спектрам**

Так как для полупроводниковых систем, содержащих наноразмерные объекты, особенно в пористом слое, возможно образование сложных по составу приповерхностных нанослоев, то для идентификации, качественного и количественного анализа фазового состава образцов по полученным рентгеновским эмиссионным спектрам была разработана специальная методика анализа сложной рентгеновской эмиссионной полосы образца с помощью рентгеновских эмиссионных полос эталонных объектов и компьютерного моделирования. На практике она была реализована с помощью разработанной Мануковским Э.Ю. программы [38, 39, 136]. Имея полученный экспериментально  $L_{2,3}$  спектр, для его анализа нам необходимо рассмотреть все его характерные особенности (положения главных максимумов, минимумов, точки перегиба, точки максимумов, незначительных по своей интенсивности, общую форму спектра), а также определить их энергетическое положение и сравнить их с соответствующими особенностями рентгеновских спектров эталонов, учитывая, что если данная фаза присутствует в незначительном количестве, то вклад в суммарную интенсивность данного эталонного спектра будет незначительным.

Эталоны для анализа выбираются исходя из формы спектра конкретного образца, учитывая энергетическое положение его максимумов; максимумы с такими же значениями энергии должны присутствовать и в используемых эталонах. Далее происходит моделирование экспериментальных

ультрамягких рентгеновских эмиссионных Si  $L_{2,3}$  спектров с помощью выбранных эталонных, путём подбора и сопоставления модельных спектров с экспериментальными по специальной программе до максимального их соответствия [136]. То есть программа автоматически складывает спектры эталонов в различных пропорциях до максимальной близости смоделированного спектра и экспериментального. В результате программа выдает экспериментальный спектр и смоделированный с минимально достижимой разницей между ними при данном наборе эталонов.

Таким образом, для выяснения фазового состава нанослоев поверхности исследуемых образцов эмиссионные спектры были математически разложены по имеющимся у нас спектрам эталонных "фаз", наличие которых можно ожидать в анализируемом слое. Спектры эталонных фаз были приведены на Рис. 35. Отметим, что использованные в случае проведения фазового анализа "ожидаемые" фазы отбирались не только на основе результатов компьютерного моделирования (то есть максимального совпадения смоделированного спектра и экспериментального), но и с учётом данных других методов исследования образцов, технологических режимов и условий их формирования [см. например работы 38, 39, 128, 137]. То есть эталон карбида кремния не использовался в тех случаях, когда образование связи кремний-углерод невозможно в принципе, или эталон субоксида кремния не использовался для тех образцов, которые существенное время пролежали на воздухе и о "недоокислении" поверхности не может быть и речи.

В качестве примера приведем результаты моделирования УМРЭС для образцов пористого кремния, сформированных на пластинах c-Si n-типа [38]. Целью работы было определения фазового состава поверхностных слоев как в свежеполученном образце, так и в отожженных в потоке кислорода (Рис. 36). Исходя из данных о технологии формирования и последующего отжига образцов, был выбран набор эталонных спектров для анализа эмиссионных спектров образцов и проведено моделирование.



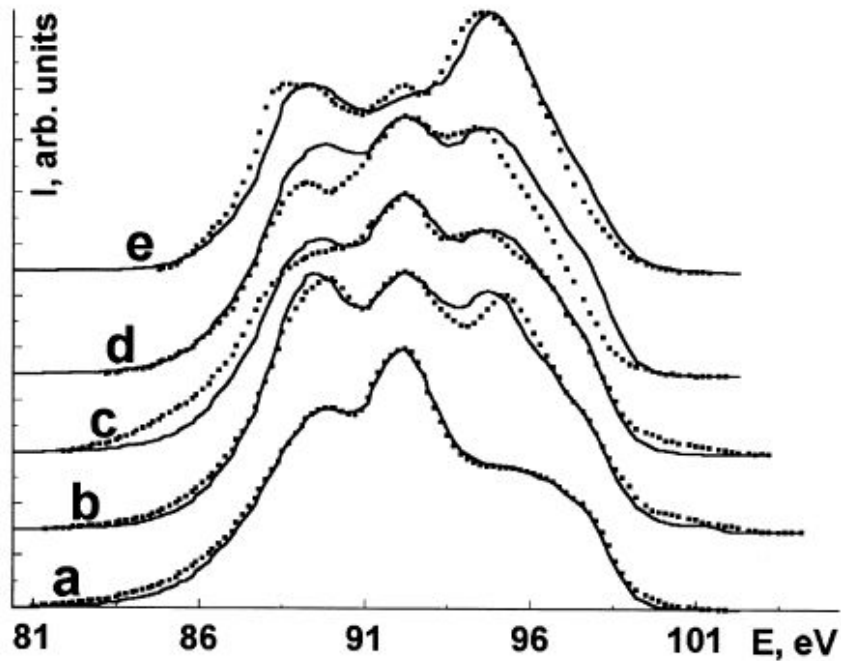


Рис. 36. УМРЭС Si  $L_{2,3}$  спектры пористого кремния (точки): исходного образца (a) и отожженных в потоке кислорода при температурах 100 С (b), 200 С (c), 300 С (d) и 400 С (e), а также результаты их математического моделирования (сплошная линия) [38].

Результаты моделирования УМРЭС показали хорошее согласие "модельных" и экспериментальных спектров, позволяющее определить вклад как фаз оксидов кремния, так и фазы разупорядоченного (аморфного) кремния, в сложные эмиссионные полосы (Рис. 36) образцов пористого кремния как результат окисления в потоке кислорода [38]. Этот результат иллюстрирует как высокую чувствительность метода УМРЭС к составу и структуре анализируемого слоя поверхности, так и применимость методики разложения эмиссионных полос для проведения анализа фазового состава.

### **2.3. Методика получения информации о распределении плотности электронных состояний в зоне проводимости на основе спектров ближней тонкой структуры $L_{2,3}$ края рентгеновского поглощения кремния**

В данной работе помимо спектров рентгеновской эмиссии были зарегистрированы и проанализированы спектры ближней тонкой

структуры края рентгеновского поглощения, которые, как это было показано в разделе 1.5, соответствуют спектрам квантового выхода (КВ) рентгеновского фотоэффекта [123]. Спектры КВ позволяют судить о распределении плотности состояний вблизи дна зоны проводимости (п.1.5) [122, 123].

Регистрация спектров КВ возможна с использованием лабораторного оборудования [123, 125 - 119], однако для получения хорошей статистики при регистрации 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 [117 - 129]. Таким образом, использование синхротронного излучения (СИ) продиктовано необходимостью получения высокой интенсивностью рентгеновского пучка и соответственно возможностью повышения разрешения с уменьшением вклада шумов [117 - 121].

Съёмки XANES спектров всех исследуемых образцов были проведены с использованием двух источников синхротронного излучения: BESSY II (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung, Гельмгольц Центр Берлин, Берлин, Германия) [138] и SRC (Synchrotron Radiation Center, Университет Висконсин-Мэдисон, Стоутон, США) [139].

На источнике третьего поколения BESSY II был использован Российско-Германский канал [140] вывода синхротронного излучения Российско-Германской лаборатории [141]. На данном канале были проведены исследования ближней тонкой структуры  $L_{2,3}$  краев поглощения кремния.

На источнике второго поколения SRC был использован ряд каналов вывода синхротронного излучения в зависимости от поставленных задач и необходимого диапазона энергий фотонов и разрешения: Mark II [142], Mark V [142], TGM-6M [143], HERMON [144], DCM [145]. Все каналы, кроме двух

последних были использованы для регистрации ближней тонкой структуры  $L_{2,3}$  краев поглощения кремния. Канал HERMON был использован для дополнительных измерений методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (см. 4.2.). Канал DCM был использован для дополнительных исследований при регистрации К-спектров поглощения кремния (например, 5.2, 5.3.).

Рассмотрим основные элементы и оптическую схему Российско-Германского канала синхротрона BESSY II (Рис. 37) [140, 141, 146].

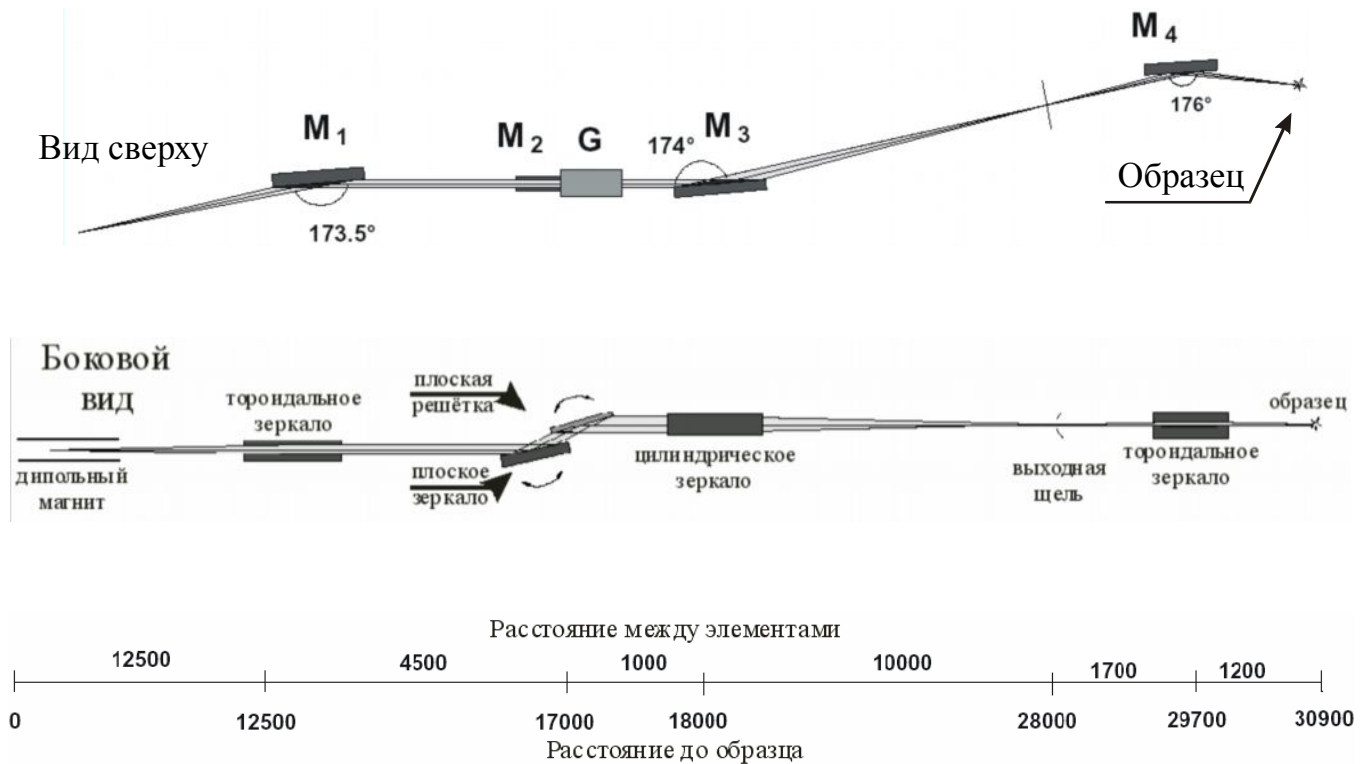


Рис. 37. Оптическая схема Российско-Германского канала синхротрона BESSY II [140, 141, 146].

Элементы канала (Рис. 37) совместно с некоторыми их характеристиками представляют собой следующее (от дипольного магнита к образцу) [140, 141, 146]:

$M_1$  – 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 вертикальное 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  $0 \div 2000$ .

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

Конструкция каналов синхротрона SRC варьировалась и подробно представлена в источниках [142 - 145].

В наших экспериментах ток накопителей составлял  $\sim 100 \div 250$  мА, что обеспечивало высокую интенсивность излучения. Зависимость потока фотонов от энергий, как и диапазоны энергий фотонов для использованных каналов СИ, представим далее (Рис. 38 - 42).

В качестве примера укажем, что для Российско-Германского канала синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин интенсивность излучения составляла  $2.5 \cdot 10^{11}$  фотон/сек (Рис. 38) при токе 100 мА, решётке монохроматора на 1200 штрихов/мм и ширине выходной щели в 200мкм (что соответствует аппаратурному уширению 0.02эВ) [147].

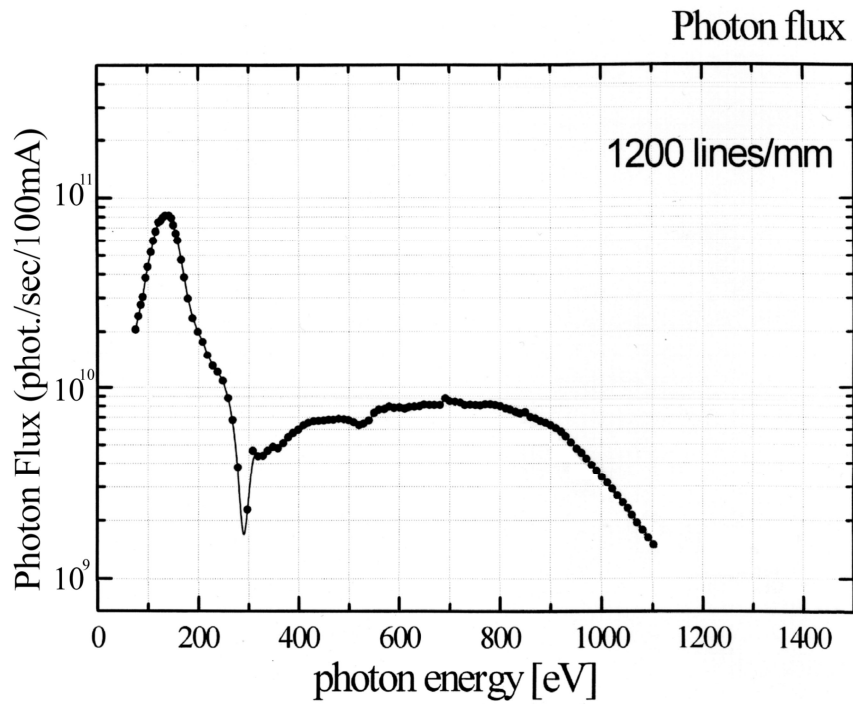


Рис. 38. Экспериментальные значения фотонного потока при решётке в 1200 штрихов/мм и ширине выходной щели 200мкм для Российско-Германского канала синхротрона BESSY II. [147].

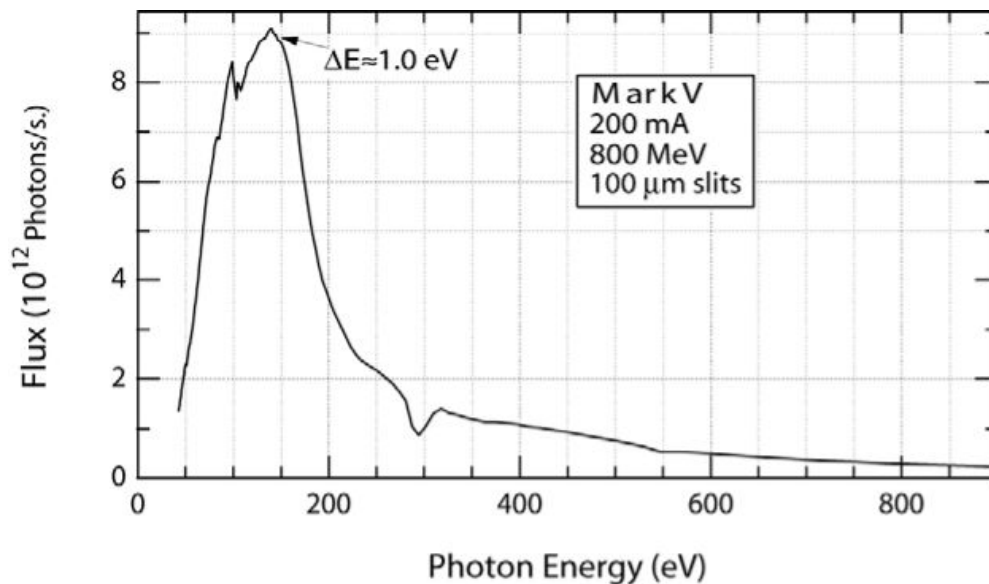


Рис. 39. Экспериментальные значения фотонного потока при ширине выходной щели 100 мкм и токе в кольце 200 мА для каналов MARK II и MARK V синхротрона SRC. [142].

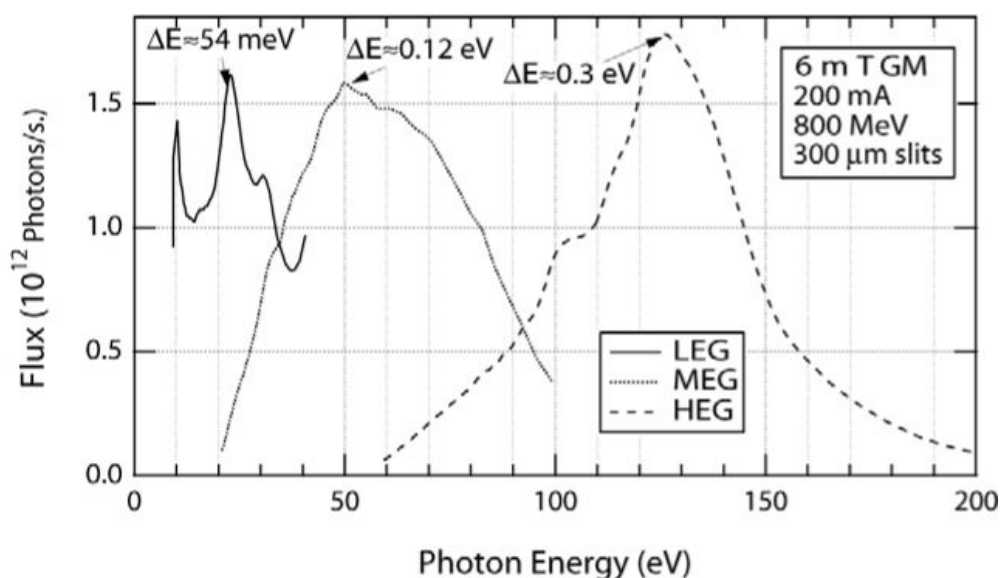


Рис. 40. Экспериментальные значения фотонного потока при ширине выходной щели 300 мкм и токе в кольце 200 мА для канала 6m TGM синхротрона SRC. Представлены данные для различных решеток (LEG - Low Energy Grating - низкоэнергетическая решетка, MEG - Medium Energy Grating - среднеэнергетическая решетка, HEG - High Energy Grating - высокоэнергетическая решетка) [143].

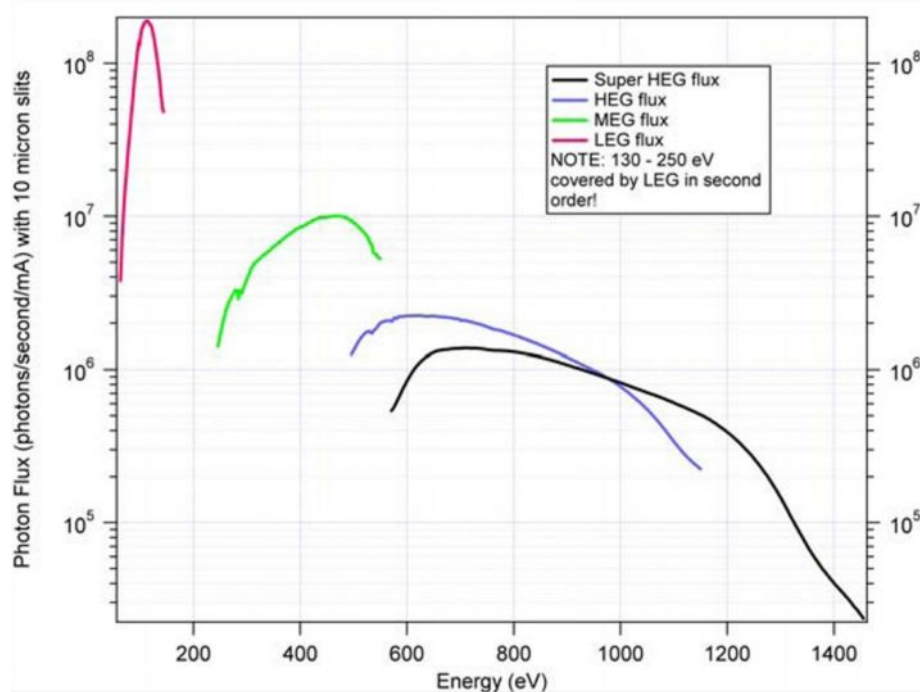


Рис. 41. Экспериментальные значения фотонного потока при ширине выходной щели 300 мкм и токе в кольце 200 мА для канала HERMON синхротрона SRC. Представлены данные для различных решеток (LEG - Low Energy Grating - низкоэнергетическая решетка, MEG - Medium Energy Grating - среднеэнергетическая решетка, HEG - High Energy Grating - высокоэнергетическая решетка) [144].

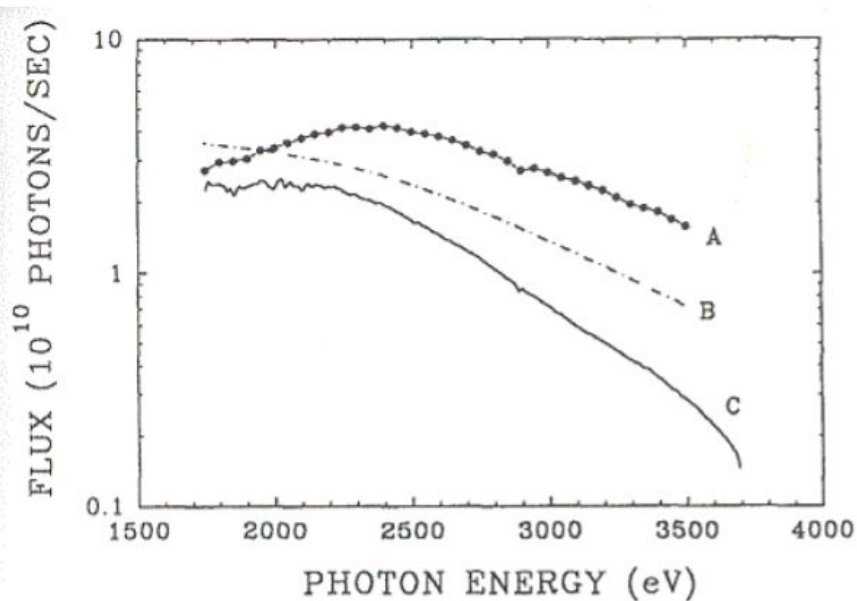


Рис. 42. Экспериментальные значения фотонного потока канала DCM синхротрона SRC. А: поток, измеренный при мощности пучка 1 ГэВ и токе в кольце 100 мА, В: рассчитанный поток при мощности пучка 800 МэВ и токе в кольце 100 мА, С: поток измеренный при мощности пучка 800 МэВ и токе в кольце 100 мА, [145].

Для всех синхротронных исследований использовался ряд измерительных станций (end-stations). Перечислим их. В случае Российско-Германского канала синхротрона BESSY II использовалась заказная станция, либо станция MUSTANG. Для каналов MARK II, Mark V, 6m TGM и HERMON использовались либо камеры ХАВ (X-ray absorption chamber - камера рентгеновского поглощения) либо СМА (СМА - cylindrical mirror analyzer - анализатор на цилиндрическом зеркале). В случае вышеперечисленных камер давление при регистрации спектров ближней тонкой структуры краев рентгеновского поглощения составляло  $\sim 10^{-10}$  Торр. На Рис. 43 представлен внешний вид камеры ХАВ. Держатель с образцами, закреплённый на манипуляторе, вводился в подготовительную камеру, после откачки которой держатель переводился в аналитическую камеру. Канал DCM оборудован также своей заказной станцией (Рис. 44). Давление в камере составляло  $\sim 10^{-7}$  Торр. При выбранных щелях диаметр пучка СИ составлял  $\sim 1-2$  мм для всех использованных каналов.

Все камеры были оборудованы манипуляторами (Рис. 45), на которых крепился держатель с образцом (Рис. 46), которые обеспечивали как перемещение по трем осям держателя, так и изменение угла скольжения СИ. В данной работе, если не оговорено иное, угол скольжения излучения относительно поверхности образца  $\theta$  составлял  $30^\circ$ .

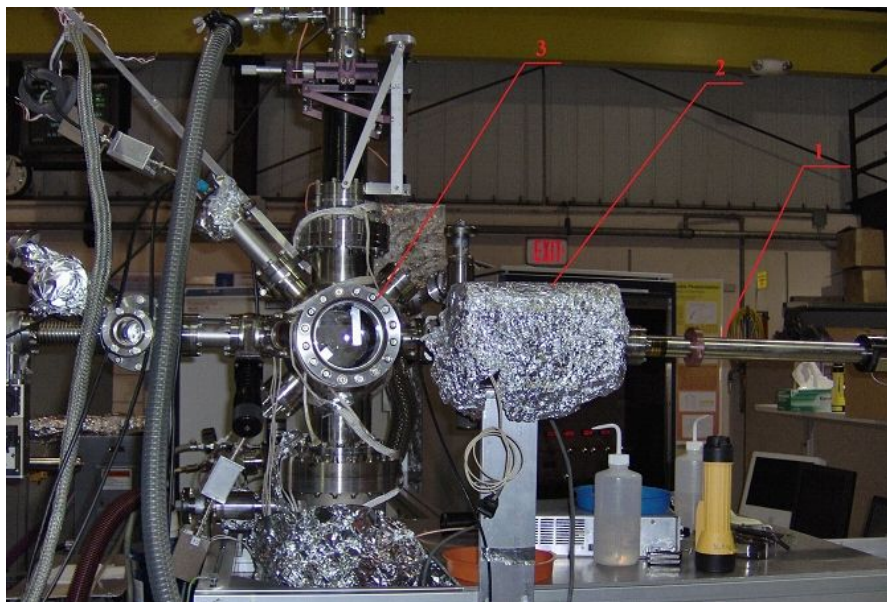


Рис. 43. Экспериментальная камера ХАВ синхротрона SRC, (1 – манипулятор для ввода образцов в экспериментальную камеру, 2 – подготовительная камера, 3 – экспериментальная камера).

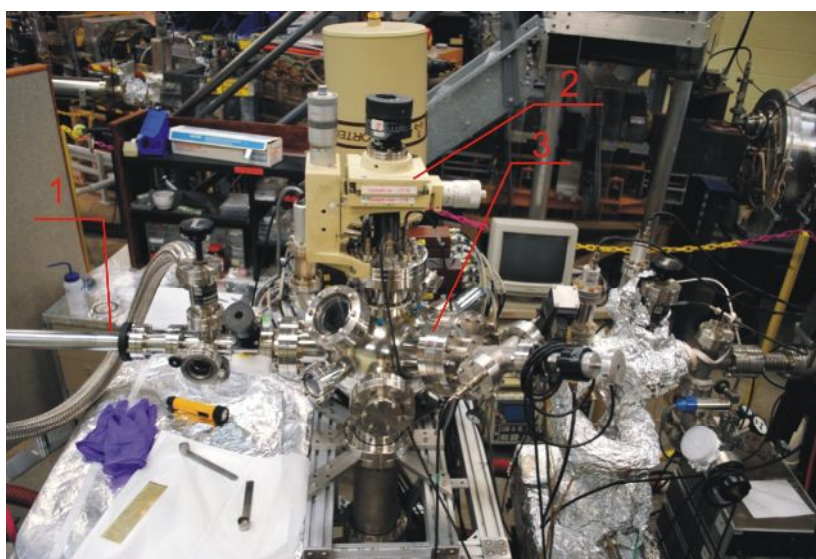


Рис. 44. Экспериментальная камера канала DCM синхротрона SRC, (1 – манипулятор для ввода образцов в экспериментальную камеру, 2 – манипулятор экспериментальной камеры, 3 – экспериментальная камера).



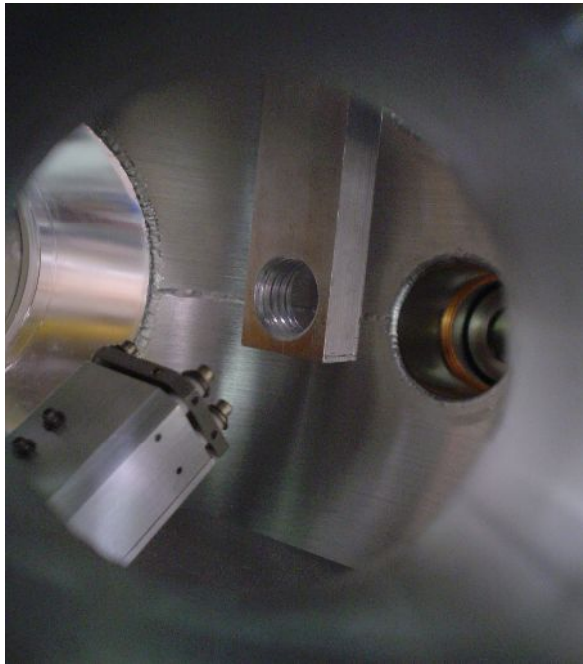
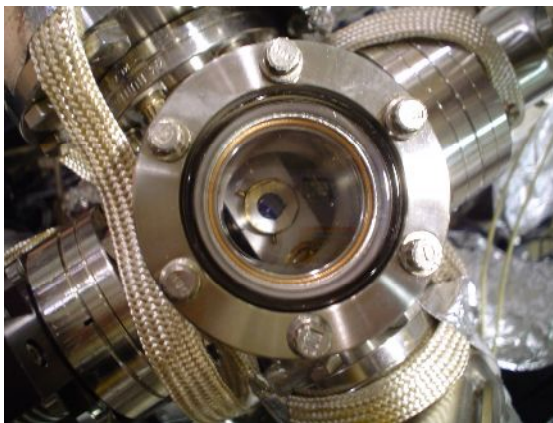
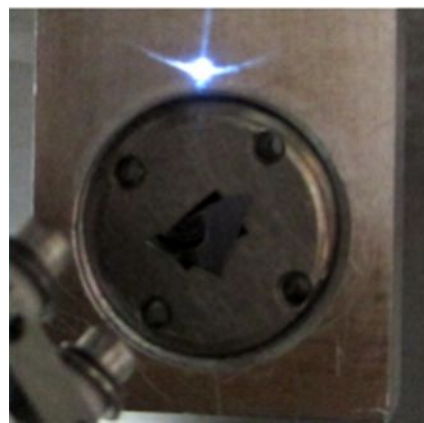


Рис. 45. Манипулятор в экспериментальной камере ХАВ. Видно посадочное место с резьбой для держателя образцов.



(а)



(б)

Рис. 46. Подготовительная камера ХАВ. Виден образец готовый к перемещению в экспериментальную камеру, установленный на держателе (а). Держатель с образцом на манипуляторе экспериментальной камеры ХАВ, виден "прямой" пучок СИ накопителя SRC (б).

Во всех случаях регистрации ближней тонкой структуры  $L_{2,3}$  край поглощения кремния щели каналов СИ выставлялись таким образом, что статистика регистрируемых спектров не имела значительных искажений в большинстве случаев, а энергетическое разрешение составляло  $\sim 0,05$  эВ,

относительная погрешность в определении интенсивности составляла менее 1%. В случае регистрации тонкой структуры К краев поглощения кремния, разрешение составляло  $\sim 0.9$  эВ при ширине щели в 100 мкм.

Спектры поглощения рентгеновского (синхротронного) излучения можно исследовать, либо регистрируя изменения интенсивности прошедшего излучения (спектры пропускания), определяя зависимость коэффициента поглощения от длины волны / энергии излучения, либо измеряя полный квантовый выход фото- и Оже- электронов под действием падающего излучения на образец, либо проводя изменения тока на образце, компенсирующего выходящий из образца поток электронов. Последние две методики и использовались нами для проведения измерений.

Первые спектры поглощения кремния вблизи L - края были опубликованы в 1956 г. [148]. Эти и ряд других измерений определяли лишь положение главного L края поглощения кремния  $\sim 100$  эВ. И только в работе Брауна 1972 года была получена тонкая структура  $L_{2,3}$  краев поглощения в результате прохождения синхротронного излучения (СИ) накопительного кольца синхротрона SRC через тонкие (100-200 нм) слои поликристаллического и аморфного кремния [149]. Примечательно, что существенная часть экспериментальных измерений данной работы проделана в том же центре синхротронного излучения SRC, однако уже с использованием накопительного кольца второго поколения, модернизированного в 90-е годы прошлого века четырьмя ондуляторами и новой электронной пушкой. Спектры в [149] были представлены в виде зависимости коэффициента поглощения от энергии с тонкой структурой, отражающей плотность состояний в зоне проводимости. Это хорошо видно из сопоставления экспериментального спектра поглощения на Рис. 47 (а) и теоретической плотности состояний согласно [150] При этом наблюдается удвоение числа особенностей в спектре из-за спин - орбитального расщепления основного  $2p_{1/2,3/2}$  - уровня кремния на 0.6 эВ, с которого осуществляется переход электронов в зону проводимости.

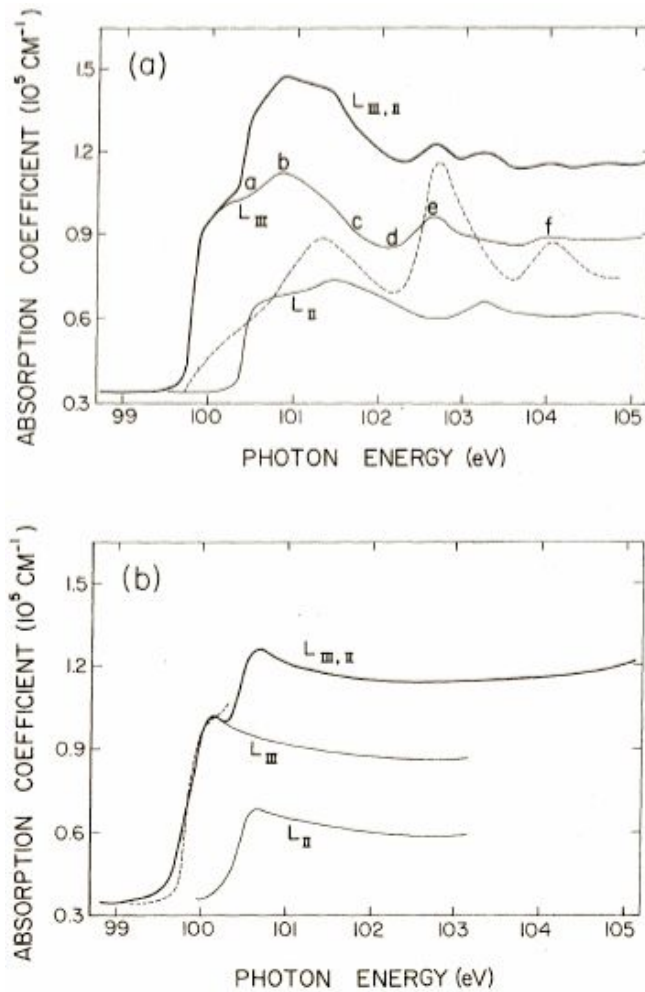


Рис. 47. Высокоразрешенный ультрамягкий рентгеновский спектр поглощения кристаллического кремния (верхняя кривая) (a) [149]. Спектр представляет собой  $L_{II}$  и  $L_{III}$  компоненты - под верхней кривой. Прерывистая линия показывает теоретический расчет плотности состояний в зоне проводимости согласно [150]. (b) - высокоразрешенный спектр поглощения аморфного кремния. Прерывистая линия - спектр кристаллического кремния вблизи скачка поглощения взятый из (a) [149].

Так как согласно Рис. 47 значение коэффициента поглощения достигает  $1.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , то проведение подобных измерений спектров поглощения связано с трудностями получения очень тонких слоев, обеспечивающих прохождение через них рентгеновского излучения ультрамягкого диапазона длин волн.

Между тем, в эпоху развития отечественной ультрамягкой рентгеновской спектроскопии и примерно на 10 лет раньше работы Брауна [149] А.П.

Лукирский с сотрудниками показал в пионерской работе [123], что вместо измерения коэффициентов поглощения путем пропускания через нанослои можно получать аналогичную информацию, измеряя квантовый выход  $\chi$  фотоэлектронов с поверхности массивных образцов, который связан с коэффициентом поглощения  $\mu$  соотношением (8), в которое входят коэффициент отражения  $R(\theta)$ , длина волны  $\lambda$  и угол скольжения СИ  $\theta$ . Это соотношение приведено и рассмотрено в разделе 1.5 Главы 1. Приведем его еще раз:

$$\chi = \frac{[1 - R(\theta)]hc}{4E\lambda} \frac{\mu}{\sin \theta} \quad (8)$$

Как уже говорилось в разделе 1.5 для достаточно больших  $\theta > 10^\circ$  с достаточной точностью можно считать, что  $\chi \sim \mu$ .

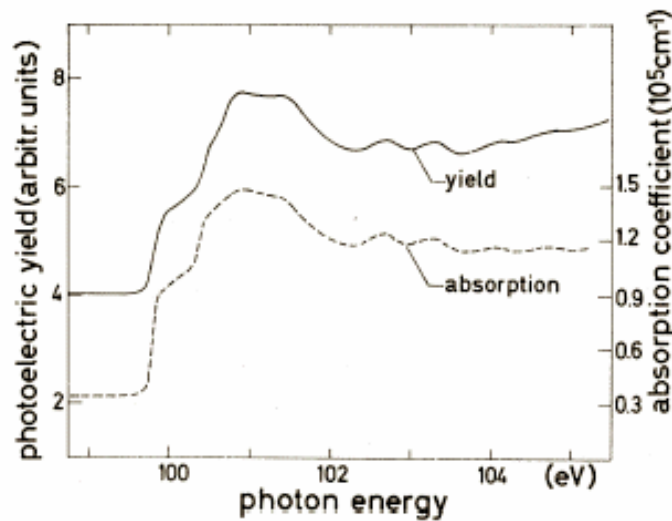


Рис. 48. Si  $L_{2,3}$  - спектр поглощения и квантового выхода кристаллического кремния [151].

В работе А.П. Лукирского [123] для КСl, а затем в работе В. Гудата [151] экспериментально было показано действительное соответствие между спектром поглощения и спектром квантового выхода рентгеновского фотоэффекта в области  $L_{2,3}$ - краев хлора и кремния соответственно (Рис. 48). При этом показано, что методика спектроскопии квантового выхода позволяет получить более высокое разрешение.

Для сопоставления и анализа результатов измерений спектров ближней тонкой структуры краев рентгеновского поглощения нами были зарегистрированы спектры КВ  $L_{2,3}$  и К кремния для различных "эталонных" структур. На Рис. 49 приведены Si  $L_{2,3}$  спектры КВ монокристаллического кремния (c-Si), аморфного кремния (a-Si:H) и термически выращенной пленки оксида кремния ( $SiO_2$ ) толщиной 20 нм. Положение основных спектральных особенностей совместно с положением  $E_c$  приведены в Табл. 2. Проанализируем положение и структуру краёв спектров поглощения на Рис. 49.

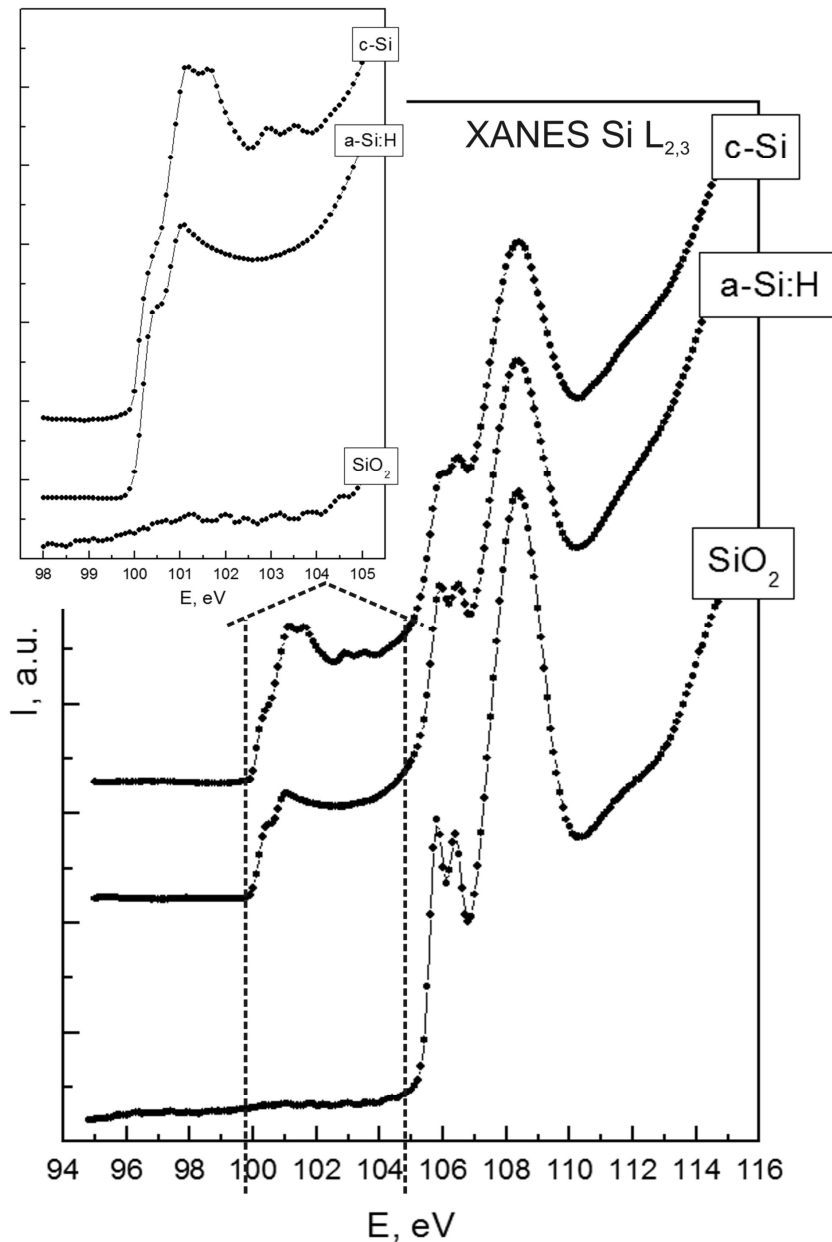


Рис. 49. Эталонные Si  $L_{2,3}$  спектры квантового выхода. Вставка - края поглощения в области "элементарного кремния".

Табл.2. Основные спектральные особенности Si L<sub>2,3</sub> спектров эталонов.

Образец	Положение края E <sub>c</sub> относительно Si 2p-уровня, эВ	Энергии спектральных особенностей спектров XANES, эВ			
c-Si	100	101.2/101.7	103/103.6	106/106.5	108.5
a-Si:H	100	101.2	-----	105.9/106.5	108.4
SiO <sub>2</sub>	105.4	-----	-----	105.9/106.5	108.4

Для c-Si наблюдается достаточно резкий край 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<sub>2,3</sub> уровня. Эта тонкая структура довольно хорошо согласуется с данными [149, 151] но сдвинута на 0.3 эВ. Если рассматривать спектральные особенности для Si L<sub>2,3</sub> 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 c-Si в этой же энергетической области). Подобная «простота структуры» обусловлена размытием плотности состояний в результате беспорядка [135, 152]. Далее в структуре Si L<sub>2,3</sub> края аморфного кремния, как и в случае монокристаллического, наблюдаются максимумы характерные для SiO<sub>2</sub>.

Отметим, что эталонные образцы кристаллического и аморфного кремния имели слои естественного оксида, так как длительное время хранились на воздухе. Поэтому спектры КВ c-Si и a-Si:H (Рис. 49) состоят из двух главных краев поглощения: Si L<sub>2,3</sub> – края элементарного Si (100 эВ) и Si L<sub>2,3</sub> – края естественного оксида (106 эВ).

Слой естественного окисла на  $c$ -Si и на  $a$ -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  $\sigma^*a_1$  (Si 3s) и  $\sigma^*t_2$  (Si 3p). Сопоставляемые интенсивности обоих переходов  $2p_{1/2,3/2} \rightarrow a_1$  (Si 3s) и  $2p_{1/2,3/2} \rightarrow t_2$  (Si 3p) объясняются  $sp^3$  гибридизацией связей Si-O в тетраэдре.

В случае тонких термических пленок подобная структура спектра КВ сохраняется. Приведенные на Рис. 50 Si  $L_{2,3}$  спектры КВ для пленок SiO<sub>2</sub> толщиной 10 нм, 20 нм, 40 нм и 0.35 мкм показывают совершенно одинаковую тонкую структуру спектра, свидетельствующую о сохранении ближнего порядка кремния в тетраэдрах SiO<sub>4</sub> независимо от толщины пленки, если она  $\geq 10$  нм.

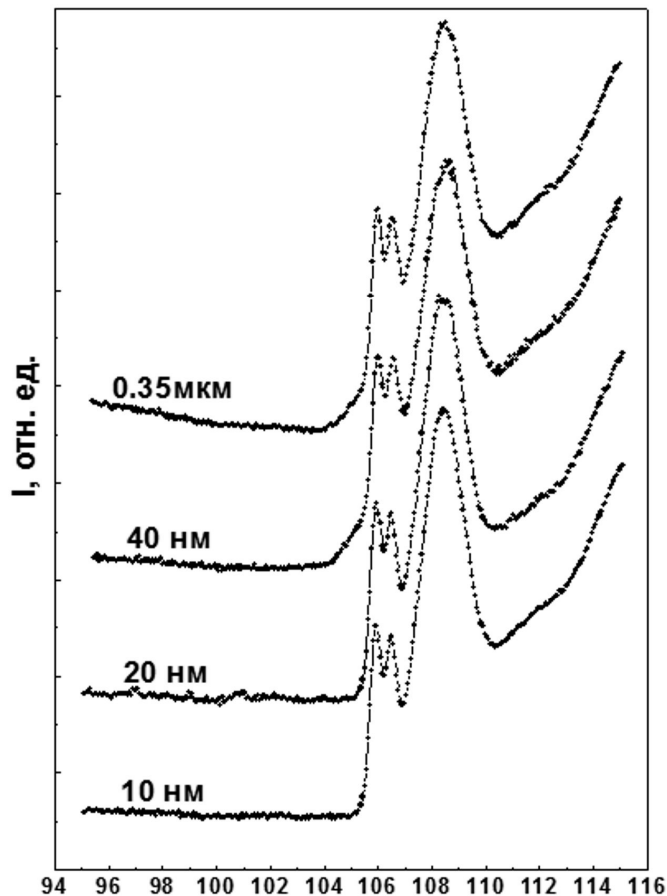


Рис. 50. Спектры КВ Si  $L_{2,3}$  эталонных образцов пленок SiO<sub>2</sub> различных толщин: 10, 20, 40 нм и 0.35 мкм.

Так как при регистрации спектров КВ необходимо исключить вклад отражения, зависящего от угла скольжения  $\theta$ , то на эталонах c-Si и SiO<sub>2</sub> были получены Si L<sub>2,3</sub>-спектры при различных значениях  $\theta$  (Рис. 51).

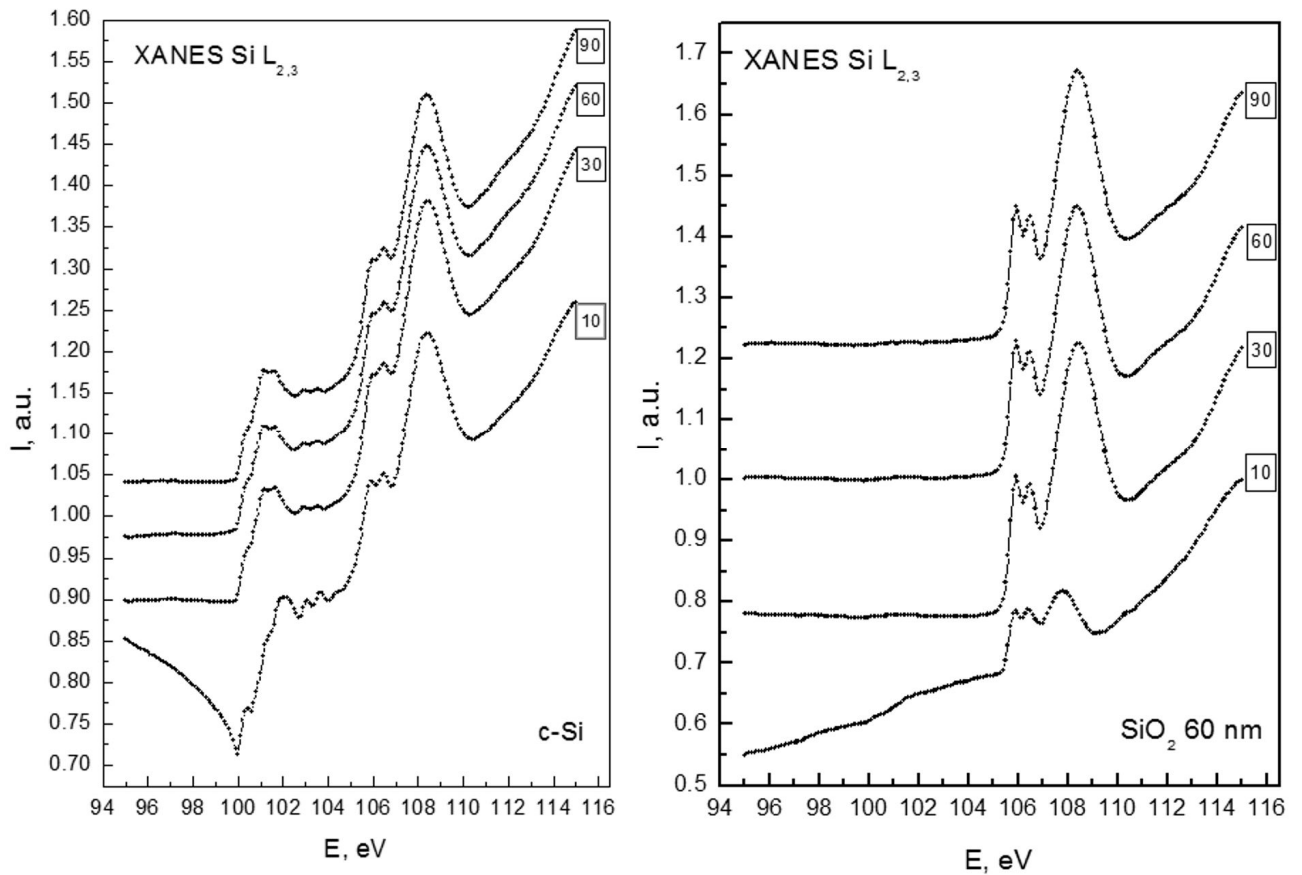


Рис. 51. Спектры КВ Si L<sub>2,3</sub> эталонных образцов c-Si и термической 60 нм пленки SiO<sub>2</sub>, зарегистрированные при различных значениях угла скольжения  $\theta$ .

Исследования спектров КВ эталонных образцов под разными углами скольжения  $\theta = 90^\circ, 60^\circ, 30^\circ$  и  $10^\circ$  показали отсутствие заметных изменений в угловой зависимости основных параметров L<sub>2,3</sub>-краев поглощения элементарного кремния и SiO<sub>2</sub> при углах скольжения  $\geq 30^\circ$ . При малом угле ( $\theta \sim 10^\circ$ ) наблюдаются некоторые изменения в форме края поглощения элементарного кремния и в ходе фона перед краем поглощения для кристаллического кремния и диоксида кремния, которые обусловлены присутствием заметного вклада отражения.



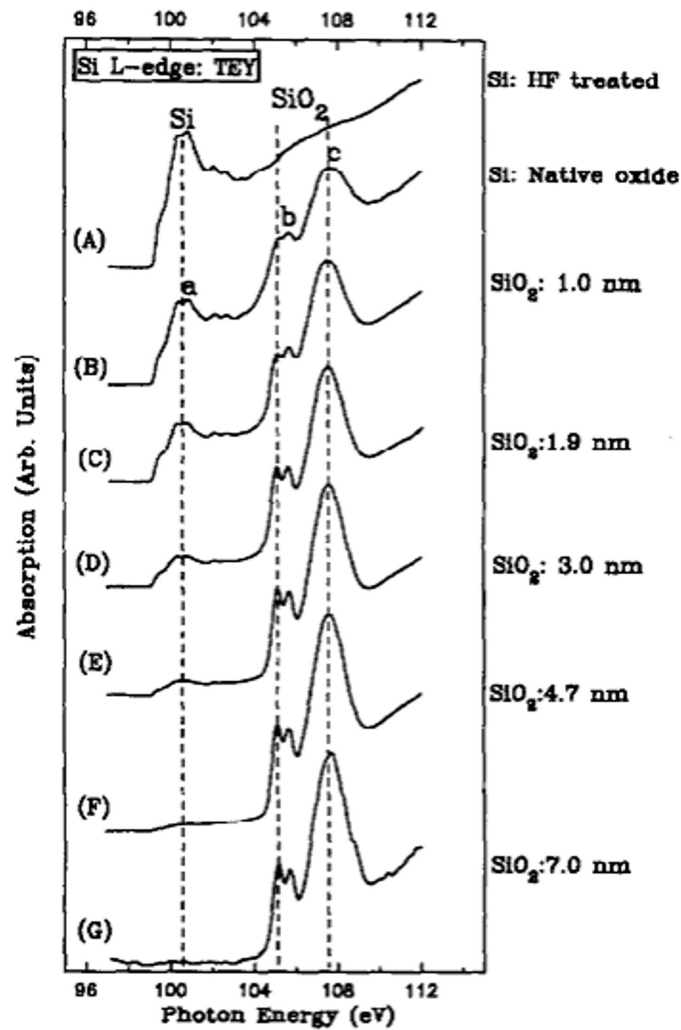


Рис. 52. Si L<sub>2,3</sub> спектры КВ для тонких пленок SiO<sub>2</sub> на кремнии различной толщины [153].

Для интерпретации спектров ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения, полученных по методике спектроскопии квантового выхода, чрезвычайно важна глубина анализируемого слоя. В работе [153] было показано, что при толщине 4.7 нм сигнал от подложки не обнаруживается (Рис. 52).

Так как авторы [153] проводили исследования выращенных *in-situ* пленок диоксида кремния, толщина которых контролировалась независимо методами XPS и эллипсометрии, то с учетом работы [153] и [154], представляется возможным заключить, что глубина информативного слоя при исследовании XANES по методике спектроскопии квантового выхода в области Si L<sub>2,3</sub> края примерно не более 5 нм.

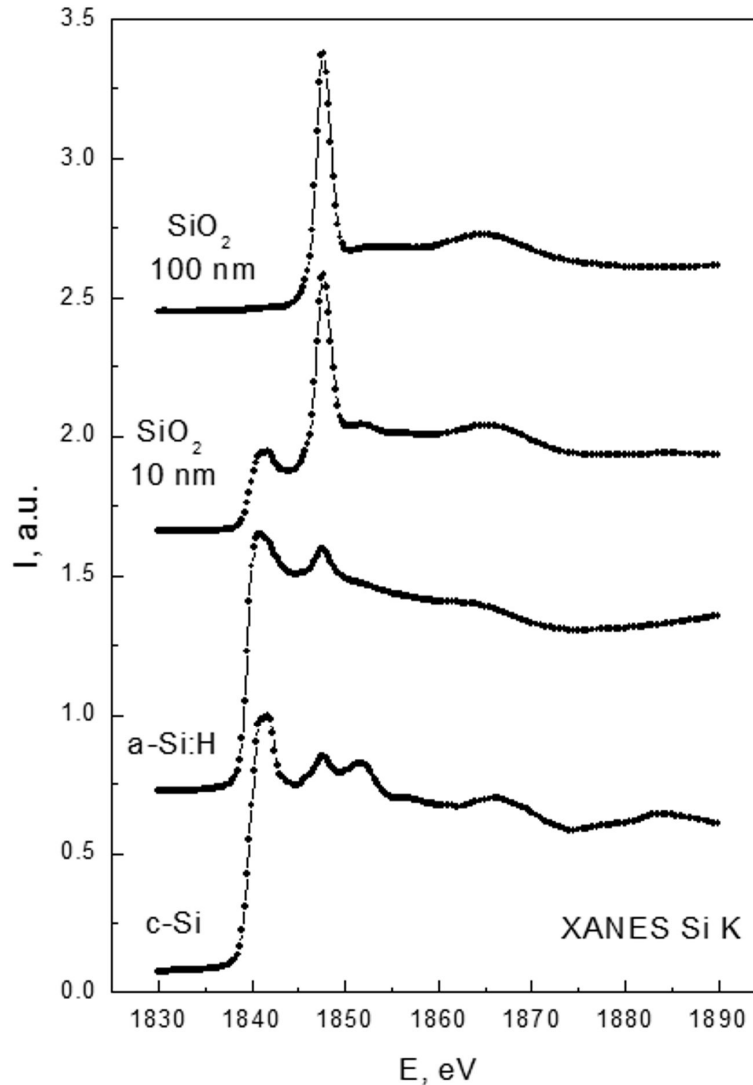


Рис. 53. Эталонные спектры КВ вблизи К края поглощения кремния.

В диссертации исследуются и Si K края поглощения, для анализа образования возможных фаз. На Рис. 53 приведены Si K спектры КВ монокристаллического кремния (c-Si), аморфного кремния (a-Si) и оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) (толщинами 10 и 100 нм). Для c-Si и a-Si наблюдается пик края поглощения элементарного кремния на  $\sim 1841.5$  эВ. Далее в структуре Si K края аморфного кремния, как и в случае монокристаллического, наблюдается максимум характерный для  $\text{SiO}_2$  – 1847.5 эВ, в силу того, что эталонные образцы кристаллического и аморфного кремния были покрыты слоем естественного оксида. Далее при энергии 1852 эВ наблюдается максимум, характерный лишь для К спектра XANES монокристаллического кремния.

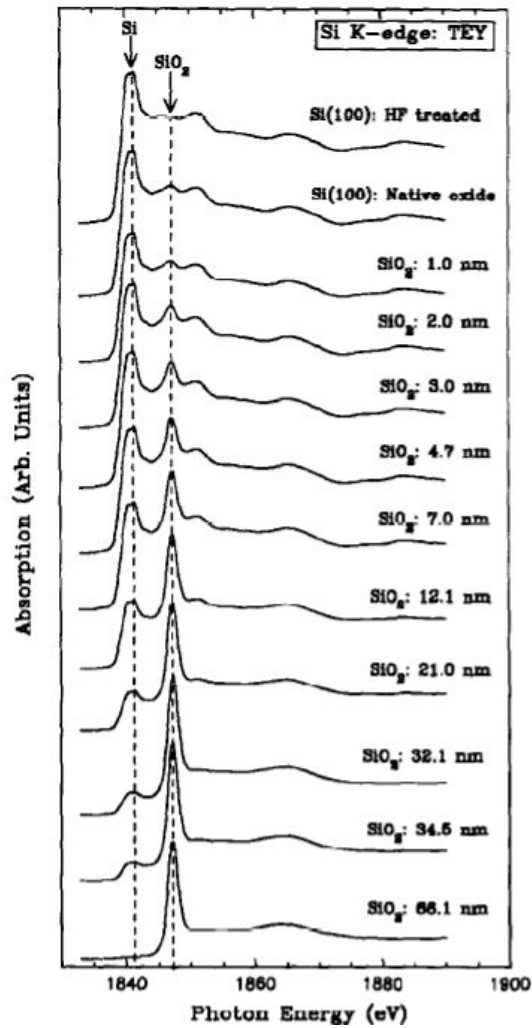


Рис. 54. Si K спектры КВ для пленок  $\text{SiO}_2$  на кремнии различной толщины, совместно со спектрами кристаллического кремния, покрытого естественным оксидом и без такового (две верхних спектра) [153].

Следует отметить, что в случае измерения К-спектров квантового выхода из-за большей энергии падающих фотонов и вылетающих фото- и Оже-электронов глубина анализа должна быть больше. Согласно данным работы [153], если пик края поглощения кремния на 1841.5 эВ становится заметен при толщинах пленки в 34,5 нм и менее, то для пленок толщиной более 56 нм авторы [153] не обнаружили элементарного кремния от подложки (Рис. 54). Следовательно, основываясь на данных работы [153], можно говорить о том, что глубина анализируемого слоя в случае К спектров КВ кремния не превышает  $\sim 60$  нм.

## **2.4. Технология получения, основные свойства и характеристики изученных полупроводниковых наносистем на основе кремния и его соединений**

### *2.4.1. Пористый кремний*

Для анализа процессов старения пористого кремния необходимо иметь как свежеполученные образцы, так и выдержанные на воздухе определенное время. То есть необходимо было разработать технологию люминесцирующего ПК. Одним из преимуществ пористого кремния является сравнительная простота его получения: путем простого электрохимического или химического травления монокристаллического кремния в растворах на основе плавиковой кислоты [16, 17, 155, 156].

Нами были проведены многочисленные исследования, направленные на разработку воспроизводимой технологии получения ПК на подложках различного типа, проявляющего интенсивную фотолюминесценцию [37-39, 155-164].

Исходя из литературных данных, для получения ПК, с наибольшей интенсивностью фотолюминесценции в сочетании с наилучшей воспроизводимостью его свойств используется кремний р-типа и практически не используется кремний n-типа из-за худшей стабильности параметров полученного на его основе ПК и меньшей интенсивности его ФЛ [165 – 170]. Будучи дырочным полупроводником, а, следовательно, имеющим меньшую энергию связи атомов Si, кремний р-типа значительно легче травится. Для получения ПК р-типа предложено множество различных методик [5, 170, 171]. Более редко для формирования ПК используются подложки монокристаллического кремния n-типа, однако и на них также предпринимаются попытки получения фотолюминесцирующего ПК [168].

Для получения образцов пористого кремния нами применялась лабораторная технология получения ПК на подложке n-типа, проявляющего

яркую ФЛ, а также дающую хорошую воспроизводимость фотолюминесцентных свойств ПК, детально описанная в [136].

Использовались пластины: КЭФ, с удельным сопротивлением 0.35 и 0.5 Ом·см и ориентацией подложки  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  и КЭС, с удельным сопротивлением 0.01 Ом·см и ориентацией подложки  $\langle 111 \rangle$ . ПК был получен методом электрохимического травления, которое производилось в однокамерной ячейке латеральным способом (образец закреплялся в держателе, расположенном над раствором).

Травление осуществлялось при постоянной плотности тока. В качестве катода использовалась пластина из нержавеющей стали. В качестве электролита использовалась смесь плавиковой кислоты (HF, 40%, ЧДА) и изопропилового спирта ( $C_3H_7OH$ , ХЧ) с добавлением в раствор травления окислителя – перекиси водорода ( $H_2O_2$ ) в соотношении [3:3:1]. При травлении использовались разные времена травления с целью выяснения влияния пористости и фазового состава поверхностных слоёв ПК на структуру энергетических зон.

Для проведения исследований по влиянию условий формирования на особенности электронного строения и фазового состава ПК были получены следующие образцы. Для образцов на подложках КЭФ  $\langle 111 \rangle$  было проведено травление при 1, 2, 3, 5 и 10 минутах. В случае подложек КЭФ  $\langle 100 \rangle$  были получены образцы ПК при травлении в течение 1, 3, 5 и 10 минут. В случае КЭС подложки получены образцы со временем травления 10 минут.

Все образцы, полученные при различном времени травления, находились в атмосфере в течение около 2 недель до начала измерений.

Для анализа влияния выдержки на атмосфере на состав и фотолюминесценцию образцы ПК, полученные при времени травления 10 минут (одинаковой пористости), выдерживались на атмосфере различное время - от одного дня до одного года с целью исследования эволюции фазового состава, электронно-энергетического строения и фотолюминесцентных свойств. Один из образцов выдерживался для контроля на атмосфере в течение трех лет. Для каждого периода старения (и соответствующего типа используемых

подложек) использовались два отдельно полученных образца. То есть два образца на подложках КЭФ (111) и КЭС (111) для недельного старения, еще по два образца для двухнедельного и т.д. Эти образцы в главе 3 будут обозначены как пор-Si:P и пор-Si:Sb соответственно.

Так как известен факт влияния дополнительной химической обработки пластин пористого кремния на свойства их фотолюминесценции [172, 173], то для выяснения влияния химического дотравливания на электронную структуру ПК было проведено химическое дотравливание образцов КЭФ  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  в растворе HCl.

Полученные образцы имели пористость  $\sim 70\%$  для P легированных подложек и  $\sim 50\%$  для Sb легированных подложек, измеренную взвешиванием.

Морфология поверхности полученных образцов пористого кремния контролировалась и исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Исследования методом АСМ проводились при помощи микроскопа SOLVER P47 PRO в контактном и полуконтактном режимах. Также были получены изображения сколов исследованных образцов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JEOL JSM-6380LV.

На Рис. 55 представлены АСМ изображения образца пор-Si:P с выдержкой на атмосфере 14 дней. Остальные образцы также были исследованы при помощи данной методики. В большинстве случаев отмечается аналогичная структура поверхности для образцов типа пор-Si:P. Исследования методом АСМ поверхности образцов типа пор-Si:Sb провести не удалось.

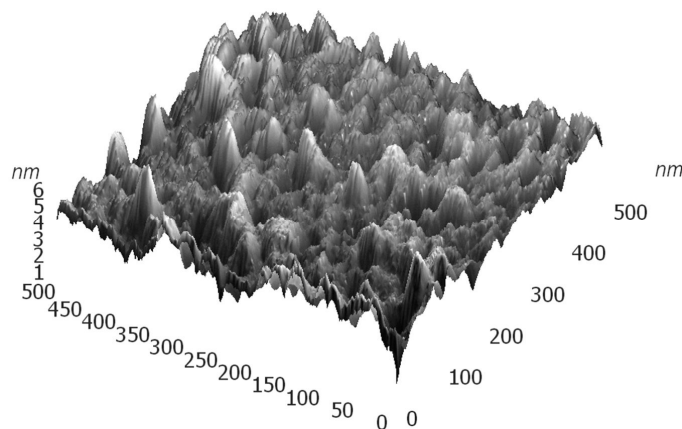


Рис. 55. АСМ изображение пор-Si:P, выдержанного на атмосфере 14 дней.

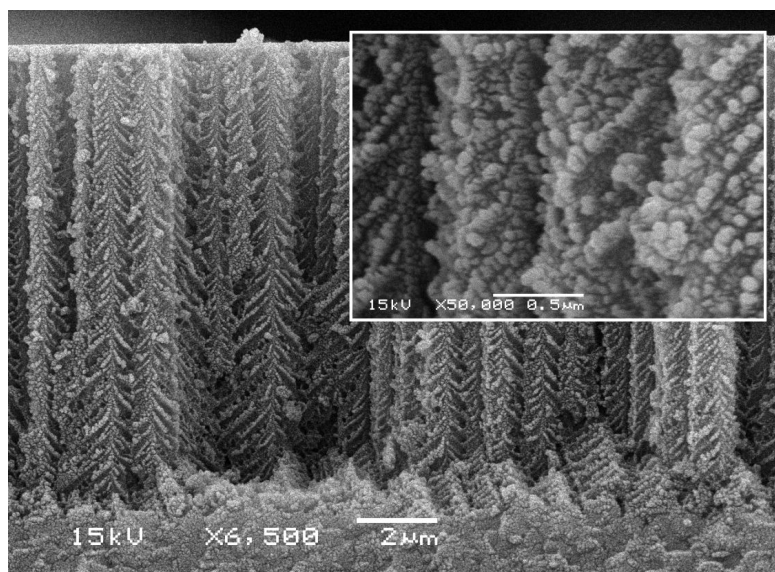


Рис. 56. РЭМ изображение пор- Si:P, выдержанного на атмосфере 14 дней.

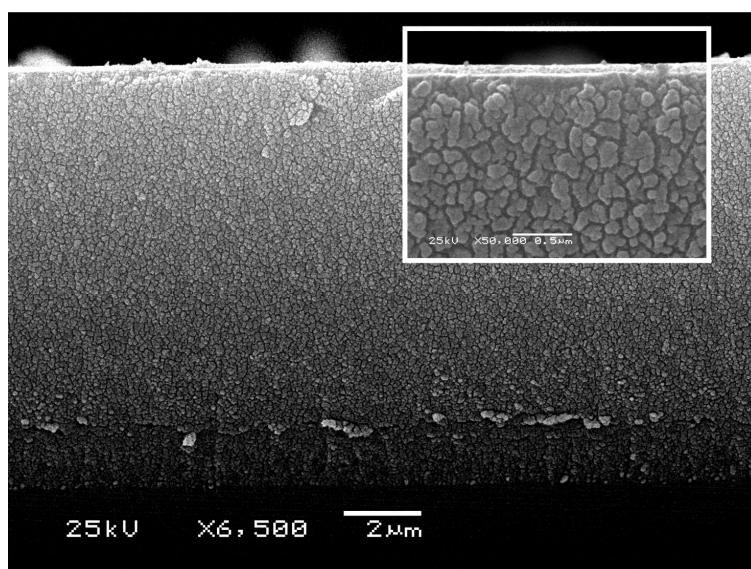


Рис. 57. РЭМ изображение пор- Si:Sb, выдержанного на атмосфере 14 дней.

Данные растровой электронной микроскопии приведены на Рис. 56 и 57 для образцов пор-Si:P и пор-Si:Sb соответственно. Для образца пор-Si:P с выдержкой на атмосфере 14 дней заметно образование столбов пористого кремния вплоть до глубины  $\sim 12$  мкм и примерным диаметром около микрона. Сами же крупные столбы покрыты более мелкими "ветками", в целом создающие ветвеобразную картину. Однако и формирующиеся "ветви" субмикронной толщины покрыты сферическими образованиями диаметром  $\sim 50$  нм (Рис. 56 – вставка). Для

образцов пор-Si:P иного времени естественного старения, как и свежеполученных, наблюдаемая картина сохранялась.

В случае же образца пор-Si:Sb с выдержкой на атмосфере также в течение 14 дней морфология совершенно иная. Наблюдается ячеистая структура протравленного слоя вплоть до примерно той же глубины что и пор-Si:P. Детальное рассмотрение скола показывает образование "ячеек" с размерами  $\sim 50$  нм (Рис. 57 – вставка). Таким образом, учитывая полученные результаты аттестации образцов микроскопическими методами, мы можем говорить о формировании нанопористого кремния (НПК) в случае использования нами пластин n-типа.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) образцов пористого кремния сформированных на подложках n-типа были получены по стандартной схеме. В качестве источника возбуждения применялась ртутная лампа с длиной волны излучения 363 нм.

Помимо образцов ПК, сформированных на подложках n-типа, были проведены исследования электронно-энергетического строения образцов различной пористости, сформированных при различных временах травления на подложках p-типа. Образцы были получены в Киевском национальном университете им. Т.Г. Шевченко. Здесь образцы пористого кремния также формировались анодным электрохимическим травлением на монокристаллических пластинах Si(100), легированных бором (КДБ) с удельным сопротивлением  $4,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Образцы ПК, полученные при трех различных временах анодного травления: 0.5; 2.0; 3.0 мин. мы обозначили как ПК (0.5), ПК (2.0) и ПК (3.0) соответственно. Образец ПК (0.5) формировался при плотности тока  $5 \text{ мА}/\text{см}^2$ , в то время как остальные образцы – при плотности тока  $20 \text{ мА}/\text{см}^2$ . На начальном этапе травления скорость травления составляла порядка 5-10 нм/сек, затем она замедлялась. После травления поверхность протравленного участка пластин заметно темнела по сравнению с непротравленной областью,



меня цвет от серого (для исходной пластины) до темно-бурого. Пористость образцов составляла ~ 60 %.

Кроме того, для уточнения роли аморфного кремния в формировании свойств и деградации пористого кремния пластины монокристаллического кремния были подвергнуты обработке в низкоэнергетической плазме на кафедре энергофизики Белорусского Государственного Университета. Пластины кремния КДБ 12, КЭФ 4,5 подвергались низкоэнергетической ионно-плазменной обработке водородом, гелием и аргоном при температурах 25 С и 350 С. Энергия ионов составляла 300 эВ, плотность тока ионов составляла 0,13-0,17 мА/см<sup>2</sup>, длительность обработки – 30 мин.

#### *2.4.2. Системы, содержащие нанокластеры/нанокристаллы кремния.*

Исследования закономерностей и особенностей формирования распределения плотности состояний были проведены для следующих систем:

I). Слои оксида кремния, содержащие нанокластеры и нанокристаллы Si полученные имплантацией ионов кремня и подвергнутые последующим термическим отжигам;

II). Слои оксидов кремния при формировании в них систем нанокристаллов кремния термическими отжигами пленок субоксида кремния;

III). Многослойные нанопериодические структуры Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO с нанокластерами Si полученными посредством термических отжигов;

IV). Нанопорошки кремния полученные распылением кремния мощным электронным пучком.

Приведем имеющиеся сведения по указанным системам.

I). Образцы слоев оксида кремния, содержащие нанокластеры и нанокристаллы после ионной имплантации Si в пленки оксида кремния были сформированы в Научно-исследовательском физико-техническом институте Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Для первой серии образцов ионы кремния с энергией  $E = 140$  кэВ и суммарной дозой  $\Phi = 10^{17} \text{ см}^{-2}$  имплантировали в тонкие пленки оксида кремния (толщиной 510 нм), полученные термическим окислением пластин кремния во влажном кислороде. Плотность ионного тока была менее  $5 \mu\text{А}/\text{см}^2$ . Накопление дозы при ионной имплантации проводилось тремя различными способами – за один этап, а также циклически, но при этом таким образом, чтобы набрать во всех трех случаях одинаковые дозы. Каждый раз после имплантации образцы подвергались отжигу в сухом азоте ( $1100^\circ\text{C}$ ) таким образом, что суммарное время отжига составляло два часа. Итак, были исследованы образцы трех типов:

- Образец 01. Доза  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ , однократный отжиг в течение 2 часов.
- Образец 02. Доза  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , отжиг в течение 1 часа, два цикла.
- Образец 03. Доза  $3.3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , отжиг в течение 40 минут, три цикла.

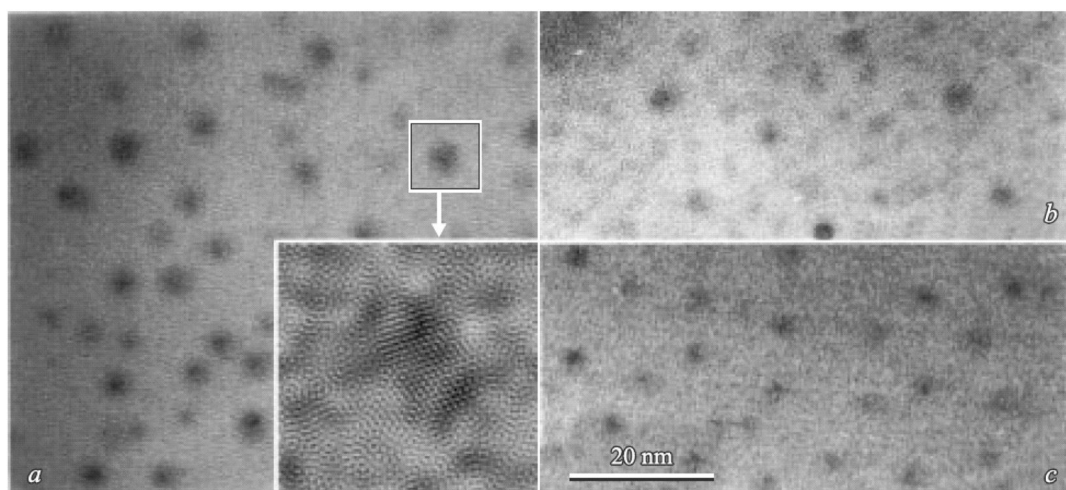


Рис. 58. Поперечное сечение образцов, полученное методом HREM для образцов 01, 02 и 03 – изображения а, b и с, соответственно [73].

Изображения поперечных сколов, полученные методом электронной микроскопии высокого разрешения (HREM - High resolution electron microscopy) для исследованных образцов, приведены на Рис. 58. После Фурье-фильтрации можно заметить кристалличность кластерных образований внедренного кремния (см на вставке к Рис. 58). Более подробная информация об указанных образцах представлена в [73].

Вторая серия образцов (11, 12 и 13), была изготовлена аналогичным образом, но с предварительным отжигом исходного окисла на воздухе при 1100 °С в течение 3 часов перед имплантацией для залечивания дефектов и формирования более плотного оксидного слоя.

II). Образцы слоев оксидов кремния при формировании в них систем нанокристаллов кремния термическими отжигами были сформированы в Научно-исследовательском физико-техническом институте Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Образцы были получены методом молекулярно-лучевого осаждения SiO в вакууме на подложки кремния с последующим высокотемпературным отжигом. Слои окиси кремния наносились в серийной вакуумной установке УВН-2М-1. Напыление производилось из испарителя, представляющего собой молибденовую лодочку со специальной крышкой, препятствующей пролету крупных частиц моноокиси. Нагрев подложки до нужной температуры осуществлялся излучением с помощью нагревателей, расположенных над подложкодержателем. Температура подложек во время напыления измерялась хромель-алюмелевой термопарой. Остаточное давление в камере составляло  $10^{-6}$  Торр. Для исследования влияния режимов формирования (температуры роста и температуры отжига) на свойства наноструктур были приготовлены пленки SiO<sub>x</sub> на подложке монокристаллического кремния (SiO<sub>x</sub>/Si) толщиной ~ 350 нм и показателем преломления 1.85, что близко к показателю преломления пленок SiO. Напыление проводилось при трех температурах подложки – 250, 300 и 350°С. Последующий отжиг в атмосфере осушенного азота осуществлялся в течение 2 часов при температурах 900-1100 °С.

Дополнительные исследования были проведены методами фотолюминесценции и рентгеновской дифракции. Спектры ФЛ измерялись при комнатной температуре в диапазоне длин волн 350-900 нм при возбуждении азотным импульсным лазером (частота повторения импульсов 25 Гц) на длине волны  $\lambda = 337$  нм. Дифрактометрические исследования

проводились на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения.

III). Многослойные нанопериодические структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}\dots\text{Si}(100)$  с нанокластерами Si были получены методом последовательного нанесения слоев SiO и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на монокристаллические пластины кремния Si (100) в Научно-исследовательском физико-техническом институте Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

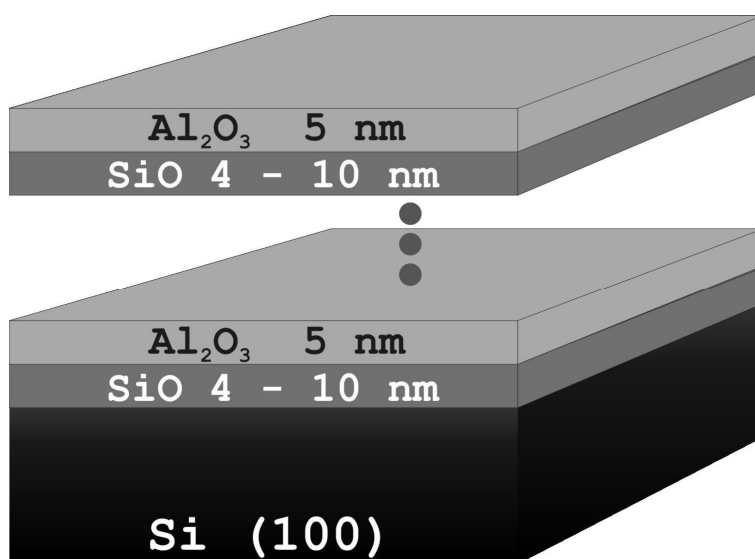


Рис. 59. Схематическое изображение многослойных нанопериодических структур  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}\dots\text{Si}(100)$ .

Пленки SiO получали резистивным испарением в вакууме при температуре подложки 150 С. Давление остаточной атмосферы не более  $8 \cdot 10^{-4}$  Па. Толщины слоев  $\text{Al}_2\text{O}_3$  во всех партиях образцов составляли порядка 5 нм, тогда как слои SiO варьировались от 4 до 10 нм, число периодов равно 9. Схематическое изображение исследованных структур приведено на Рис. 59, а сводные данные по толщинам исследованных образцов приведены в Табл. 3.

С целью формирования нанокластеров и/или нанокристаллов кремния были проведены отжиги исследуемых структур при температурах 500, 700, 900 и 1100 °С.

Табл. 3. Параметры исследованных МНС.

Структура	Толщина слоев, нм	Температура отжига, °С
КЭФ4.5/SiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /.../ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4/5	Без отжига
КЭФ4.5/SiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /.../ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7/5	Без отжига
КЭФ4.5/SiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /.../ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10/5	Без отжига
КЭФ4.5/SiO – слой	18	Без отжига
КЭФ4.5/SiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /.../ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4/5	500
КЭФ4.5/SiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /.../ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7/5	500
КЭФ4.5/SiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /.../ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10/5	500
КЭФ4.5/SiO – слой	18	500
КЭФ4.5/SiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /.../ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4/5	700
КЭФ4.5/SiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /.../ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7/5	700
КЭФ4.5/SiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /.../ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10/5	700
КЭФ4.5/SiO – слой	18	700
КЭФ4.5/SiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /.../ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4/5	900
КЭФ4.5/SiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /.../ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7/5	900
КЭФ4.5/SiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /.../ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10/5	900
КЭФ4.5/SiO – слой	18	900
КЭФ4.5/SiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /.../ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4/5	1100
КЭФ4.5/SiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /.../ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7/5	1100
КЭФ4.5/SiO - слой	18	1100

Для более детального изучения закономерностей и особенностей формирования электронно-энергетического спектра был исследован исходный порошок SiO<sub>2</sub>, использовавшийся для нанесения пленок SiO<sub>2</sub>, и "исходные" 18 нм пленки SiO<sub>2</sub> сформированные без прослоек нанослоев оксида алюминия и далее отожженные при тех же температурах что и экспериментальные образцы (Табл. 3).

IV). Нанопорошки кремния, полученные распылением кремния мощным электронным пучком.

Ряд нанопорошков кремния был получен с помощью ускорителя электронов прямого действия ЭЛВ-6 в институте ядерной физики им. Г.Г.Будкера СО РАН. Ускоритель оборудовался системой выпуска пучка в атмосферу. Энергия электронов достигала 1.4 МэВ. Ток электронного пучка в импульсе  $\sim 10$  А поддерживался достаточным для испарения массивного слитка кремния в атмосфере азота или аргона при давлении газа несколько выше атмосферного. Продукты распыления собирались в специальных фильтрах, расположенных в разных частях камеры, и в дальнейшем хранились в открытом состоянии в атмосфере, поэтому могли быть покрыты слоем оксида кремния. Преимущество данного метода перед другими, широко использующимися для получения наночастиц способами, например, такими, как плазмохимическое осаждение или лазерная абляция состоит в очень высокой производительности и возможности варьирования условий эксперимента, что позволяет получать наночастицы различных размеров (вплоть до единиц нанометров) и с различными свойствами меняя состав атмосферы в камере распыления.

Морфология нанопорошков исследовалась в ИФП СО РАН с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для изучения фазового состава образцов в ИФП СО РАН было применено комбинационное рассеяние света (КРС). Также проводились исследования методом рентгеновской дифракции и измерения фотолюминесцентных свойств нанопорошков.

#### *2.4.3. Системы на основе нанослоев кремния и его соединений.*

Были проведены исследования закономерностей и особенностей формирования распределения плотности состояний для следующих систем:

- I). Нанослой и квантовые точки твердых растворов  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  на Si.
- II). Структуры "кремний на изоляторе".

Приведем имеющиеся сведения по указанным системам.

Г). Нанослои и квантовые точки твердых растворов  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  на Si.

Исследованные образцы были сформированы в Научно-исследовательском физико-техническом институте Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Были проведены исследования двух серий образцов нанослоев твердых растворов (ТР)  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  на Si и квантовых точек ТР. КТ ТР  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  были представлены двумя образцами: № 11-099 и 11-101. В качестве подложек для обоих образцов использовался с-Si КЭФ-10 (100). Первый буферный слой составлял толщину порядка 100 нм. Квантовые точки (КТ) твёрдого раствора  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  выращивались методом сублимационной МЛЭ в среде германа ( $\text{GeH}_4$ ). Образец № 11-101 отличался от № 11-099 легированным Eg третьим слоем. Общие характеристики получения этих образцов приведены в Табл.4., а схематическое изображение структуры на Рис. 60. Образцы второй серии были сформированы с использованием сверхвысоковакуумной установки сублимационной МЛЭ Si, разработанной и изготовленной в НИФТИ ННГУ [174, 175].

Табл. 4. Характеристики получения образцов с КТ  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

№	Подложка	1й слой		2-й слой					3-й слой	
		буфер		Тп °C	$I_{\text{Eg}}$ А	$P_{\text{GeH}_4}$ Torr	x%	d, нм	закр.	
			d, нм							D, нм
11-099	КЭФ-10 (100)	Si	~100	815	0	$5 \cdot 10^{-5}$	17	38	Si	~50
11-101	КЭФ-10 (100)	Si	~100	600	11,0	$5 \cdot 10^{-5}$	13,5	25	Si	~100

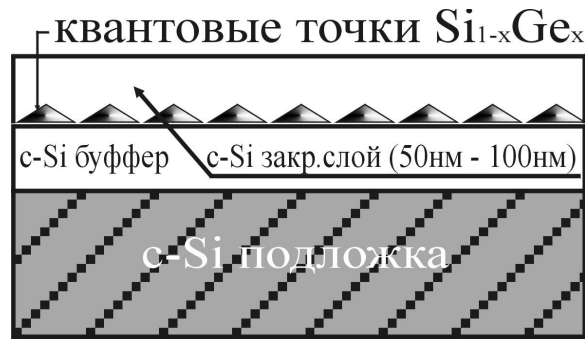


Рис. 60. Схематическое изображение структуры, содержащей КТ  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

Сверхвысокий вакуум ( $\sim 1 \cdot 10^{-8}$  Тор) в ростовой камере обеспечивался титановыми гетероионными (ГИН) и паромасляными насосами. Контроль парциального состава газовой среды проводился с помощью монопольного масс-спектрометра АПДМ-1. Общее давление измерялось вакуумметром ВИ-14 с датчиком ИМ-27 [175].

Источником паров кремния служил кремниевый брусок размером  $90 \times 4 \times 4$  мм<sup>3</sup>, вырезанный из монокристалла кремния с удельным сопротивлением 15 Ом·см (р-тип) или 0.01 Ом·см (n-тип). Подложка вырезалась из слитка Si n-типа. Она имела форму пластины с размерами  $70 \times 10 \times 0.5$  мм<sup>3</sup> и ориентацией (100) [175].

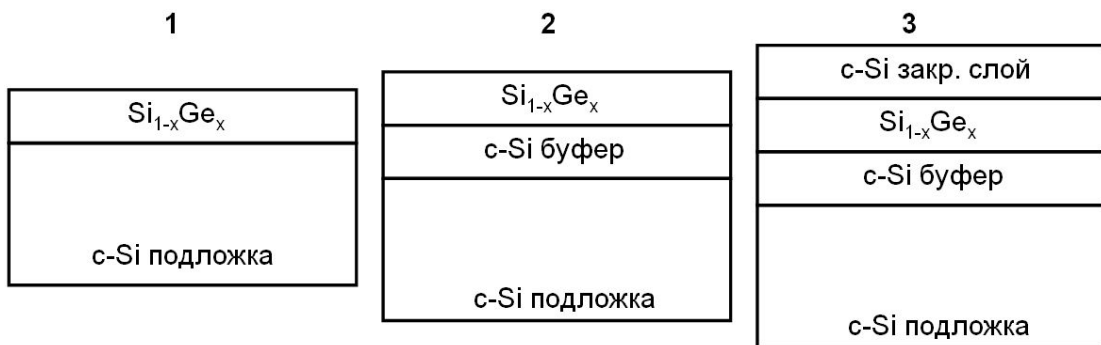


Рис. 61. Схематические изображения структур сформированных образцов ТР  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . 1 - структуры без буферных и закрывающих нанослоев;  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{c-Si}$ ; 2 - структуры с буферным нанослоем кристаллического кремния  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{c-Si}$ ; структуры с буферным и закрывающим нанослоями  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{c-Si}/\text{c-Si}$ .



Табл. 5. Параметры полученных образцов, содержащих нанослой ТР Si-Ge.  $d_b$  - толщина буферного слоя c-Si;  $d_{тр}$  - толщина слоя ТР,  $d_{cl}$  - толщина закрывающего слоя c-Si;  $T_b$  - температура формирования буферного слоя;  $T_{тр}$  - температура формирования слоя ТР;  $x$  - содержание германия в ТР.

№	$x$	$d_b, \text{нм}$	$d_{тр}, \text{нм}$	$T_b, \text{С}$	$T_{тр}, \text{С}$	$d_{cl}, \text{нм}$
10-082	0.17	-	15	-	600	-
10-076	0.7	200	-	800	700	-
10-087	0.8	100	5	1000	300	-
10-094	0.7	100	10	1000	500	-
10-103	0.03	100	900	1000	500	-
10-068	0.035	100	300	1000	850	50
10-089	0.15	100	-	1000	850	50

Подложка и источник паров Si располагались в камере параллельно друг другу с расстоянием между ними 40 мм и нагревались проходящим через них током. Скорость роста слоев варьировалась путем изменения температуры источника. При максимальной температуре его (1380°C) скорость роста слоев Si составляла  $\sim 2$  мкм/ч [175]. Перед загрузкой в камеру роста подложка подвергалась стандартной химической обработке. Финишная операция обработки подложки заключалась в ее отжиге в ростовой камере при температуре 1250°C.

По окончании отжига температуру подложки снижали до 1000°C и наращивали буферный слой Si. После снижения температуры подложки до 550-800°C выключали ГИНЫ и в камеру напускался герман до необходимого давления, которое поддерживалось постоянным в процессе роста слоя твердого раствора. В ряде случаев рост гетероструктуры заканчивался осаждением тонкого слоя чистого кремния [175].

Были сформированы: структура, содержащая единичный нанослой ТР на подложке кристаллического кремния ( $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{c-Si}$ ), системы с буферным слоем кристаллического кремния ( $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{c-Si}/\text{c-Si}$ ) и системы содержащие

как буферный так и закрывающий нанослой c-Si ( $c\text{-Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/c\text{-Si}/c\text{-Si}$ ). На Рис. 61. приведены схематические изображения структур, сформированных для данного исследования. Итоговые параметры толщин нанослоев TP, содержания в них германия и температур формирования приведены в Табл. 5. Следует отметить, что для образцов 10-076 и 10-082 методом АСМ было зарегистрировано образование кластеров.

## II). Структуры "кремний на изоляторе".

В силу применения технологий, защищенных авторскими правами (ноу-хау) информации о способе, режимах и условиях формирования образцов не предоставлялось. Перед началом наших исследований было лишь известно, что это образцы, содержащие нанослой растянутого кремния. А также, что на подложку монокристаллического кремния Si (100) толщиной около 300 мкм нанесен слой оксида кремния  $\text{SiO}_2 \sim 150$  нм, а затем слой «растянутого» кремния в пределах толщины от  $10 \div 100$  нм. Для исследования были представлены два образца КНИ с разной толщиной нанослоя растянутого кремния, желтого и темного цвета.

Помимо основных методов спектроскопии КВ и УМРЭС образцы были исследованы методом рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-3 с использованием  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения.

### **ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОПОРИСТОГО КРЕМНИЯ**

Возникающие при диагностике наноматериалов трудности в исследованиях особенностей атомной и электронной структуры, фазового состава, отмеченные в первой главе, требуют привлечения других методов анализа для изучения этих структур. И прежде всего рассмотренные в Главах 1 и 2 методы рентгеновской спектроскопии чувствительные к ближнему окружению излучающих или поглощающих атомов являются наиболее эффективными для проведения исследований электронного строения. В настоящей главе представлены результаты применения этих методов для анализа таких сложных объектов, как нанопористый кремний (НПК) [39, 137, 155-164, 176-178]. Особенности технологических подходов к формированию исследованных образцов НПК представлены в разделе 2.4.

#### **3.1. Влияние условий формирования на особенности электронного строения и фазового состава пористого кремния сформированного на подложках р-типа**

Прежде всего, рассмотрим результаты исследований методами рентгеновской спектроскопии достаточно хорошо изученного другими методами пористого кремния, сформированного на подложке р-типа.

На Рис. 62 приведены УМРЭС  $L_{2,3}$  спектры кремния исследованных образцов пористого кремния, сформированного на подложках р-типа (КДБ). Напомним, что эти образцы пористого кремния, полученные при трех различных временах анодного травления: 0.5; 2.0 и 3.0 минуты мы обозначили как ПК (0.5), ПК (2.0) и ПК (3.0) соответственно. Образец ПК (0.5) формировался при плотности тока  $5 \text{ мА/см}^2$ , в то время как остальные образцы – при плотности тока  $20 \text{ мА/см}^2$ . Сразу следует отметить, что характер распределения плотности состояний в валентной зоне этих образцов

пористого кремния (Рис. 62) существенно отличается от всех спектров эталонных образцов Рис. 35.

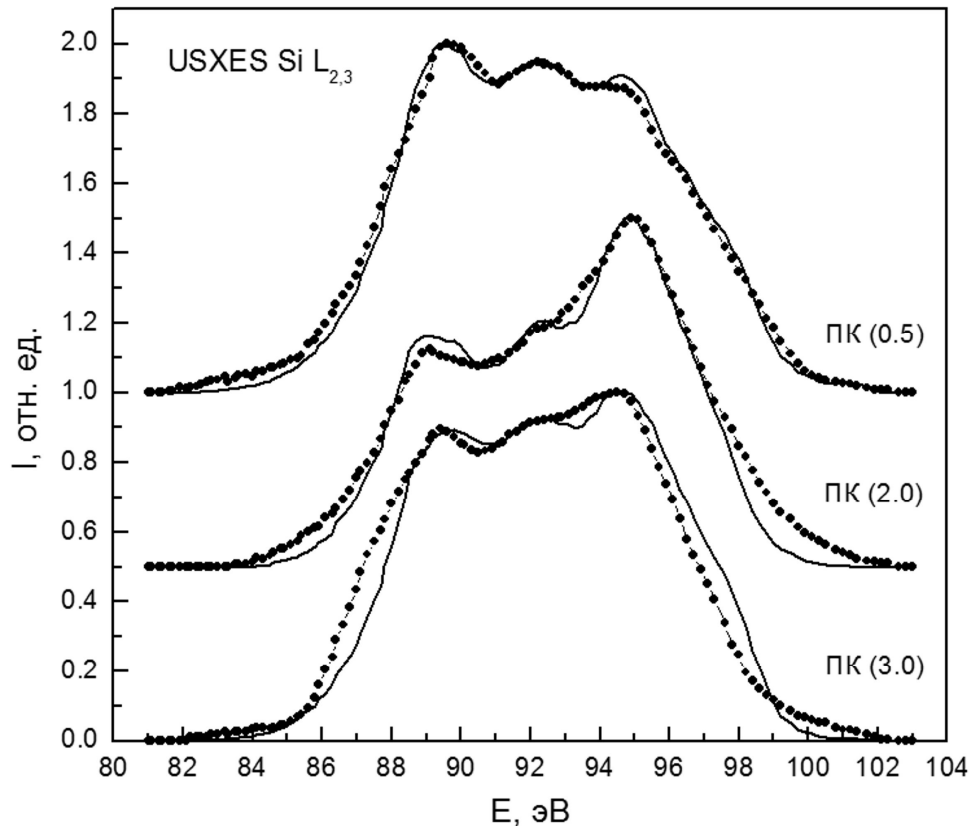


Рис. 62. УМРЭС Si L<sub>2,3</sub> спектры образцов пористого кремния, полученных при различных временах травления. Глубина анализа 60 нм. Непрерывная линия – результат моделирования.

Это свидетельствует о сложности фазового состава ПК, что вполне ожидаемо, исходя из литературных данных (раздел 1.1). Как видно из Рис. 62 при минимальном времени травления в Si L<sub>2,3</sub>-спектре хорошо наблюдаются три максимума (~ 89, 92 и 94.5 эВ), средний из которых соответствует главному максимуму в кристаллическом и аморфном кремнии (Рис. 35), а два других - положению максимумов в оксидных фазах SiO<sub>2</sub> и SiO<sub>1,3</sub> (Рис. 35). Компьютерный анализ и моделирование этого спектра с помощью программы, изложенной в Главе 2, показал наличие субоксида кремния, кристаллического кремния и аморфного кремния (Табл. 6).

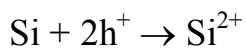
Табл. 6. Фазовый состав пористого кремния, сформированного при временах травления 0.5, 2, 3 мин. на подложках p-типа.

Образец	c-Si, %	a-Si:H, %	Si:Sb, %	SiO <sub>1,3</sub> , %	SiO <sub>2</sub> , %
ПК (0.5)	28	23	0	49	0
ПК (2.0)	0	0	32	0	68
ПК (3.0)	16	36	0	5	43

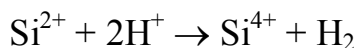
Для образцов с большим временем травления ПК (2.0) и ПК (3.0), наблюдается перераспределение интенсивности между этими тремя максимумами. После двухминутного травления явно вырастает интенсивность максимумов при 89 эВ и 94.5 эВ, соответствующих оксидам. А согласно данным Табл. 6 оксид становится стехиометрическим, и вклад его в фазовый состав ПК составляет около 70%. При этом обнаруживается кристаллический кремний, но с нарушенной координацией, то есть отсутствием в поверхностных слоях значительного количества связей кремний-кремний и уменьшением координационного числа. Дальнейшее увеличение времени травления до трех минут приводит к уменьшению вклада оксидов в состав поверхностных слоев ПК (Рис. 62 и Табл. 6) и росту вклада аморфного кремния, по-видимому, в результате его переосаждения.

По литературным данным в процессе травления из-за неустойчивости образующихся ионов Si<sup>2+</sup> и их последующего диспропорционирования (взаимного обмена электронами), происходит образование «вторичного» кремния, преимущественно аморфного, и ионов Si<sup>4+</sup> [168, 179]. Таким образом, речь идёт не только о вытравливании подложки в объёме, но и об образовании нового аморфного или мелкокристаллического слоя на её поверхности [157, 158, 168, 179, 180]. Авторы [168] говорят о двух последовательно протекающих реакциях. Первая из них непосредственно связана с переносом заряда через межфазную границу кремний/раствор и

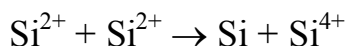
протекает с потреблением дырок  $h^+$ . В ионном виде эта реакция представляется так:



Образующиеся при этом ионы  $\text{Si}^{2+}$  малоустойчивы. Поэтому в дальнейшем они окисляются, например, ионами водорода [168].



Или участвуют в реакции диспропорционирования:



В результате последней реакции образуется вторичный атомарный кремний в количестве, равном половине участвующих в этой реакции ионов кремния, а вторая его половина связывается присутствующими в растворе ионами  $\text{F}^-$ , образуя прочные комплексные ионы и переходя в раствор. Реально обе вторичные реакции протекают параллельно, приводя, таким образом, к наличию на поверхности столбиков пористого слоя аморфной фазы [158, 159, 168, 180].

Таким образом, по нашему мнению, наличие фаз аморфного кремния (низкокоординированный кремний существует только в пределах аморфной фазы [133]) в поверхностном слое пористого кремния как на глубине 10 нм, так и на глубине анализа в 60 нм, свидетельствует о том, что в процессе порообразования происходит переосаждение вторичного атомарного кремния с образованием наноразмерных кластеров и появлением аморфной фазы, которые покрывают поверхность непротравленных участков, столбов и нитей, что коррелирует с литературными данными [17, 168, 179, 180].

Таким образом, для ПК, сформированного на подложках р-типа, по данным метода ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии в поверхностных слоях с глубиной  $\sim 60$  нм обнаруживается субоксид  $\text{SiO}_{1.3}$ , который при дальнейшем травлении переходит в диоксид кремния. При этом обнаруживается и упорядоченный, то есть нанокристаллический кремний [176, 178].

При существенно меньшей глубине анализа  $\sim 5$  нм, которая характерна при исследовании спектров квантового выхода рентгеновского фотоэффекта вблизи Si  $L_{2,3}$  края поглощения мы должны получить дополнительную информацию об электронном строении и фазовом составе поверхностных слоев ПК.

Спектры КВ для всех образцов измерялись в области главных краев  $L_{2,3}$  поглощения кремния. Далее при интерпретации спектров квантового выхода ПК использовалось сопоставление со спектрами эталонов (Рис. 49). На Рис. 63 приведены Si  $L_{2,3}$  – спектры КВ образцов ПК (0.5), ПК (2.0) и ПК (3.0). Существенные отличия в форме и распределении относительных интенсивностей спектров квантового выхода ПК от эталонных образцов заметны сразу.

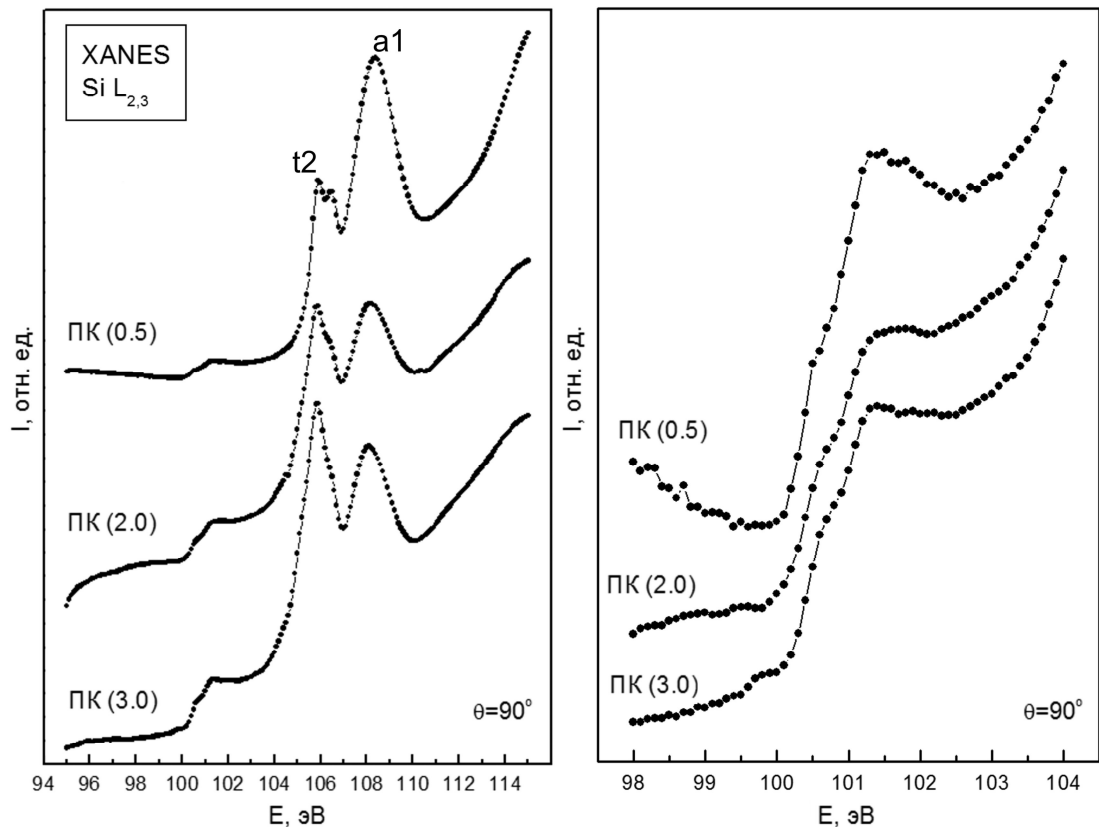


Рис. 63. Si  $L_{2,3}$  спектры КВ образцов пористого кремния, полученных с временами травления 0,5 мин., 2 мин., 3 мин. Слева: спектры КВ включая часть поглощения оксида кремния. Справа: спектры КВ вблизи края поглощения кремния. Угол скольжения СИ  $\theta = 90^\circ$ .

Как видно из Рис. 63 при небольшом времени травления ПК (0.5) наблюдается тонкая структура в области края поглощения элементарного кремния ( $h\nu \sim 100 - 104$  эВ) и структура характерная для  $\text{SiO}_2$  (см. Рис. 49) в области  $h\nu \sim 104 - 110$  эВ. Увеличение времени травления до 2 минут приводит к относительному росту скачка края элементарного кремния и значительному искажению структуры плотности свободных состояний в области, обусловленной оксидом кремния.

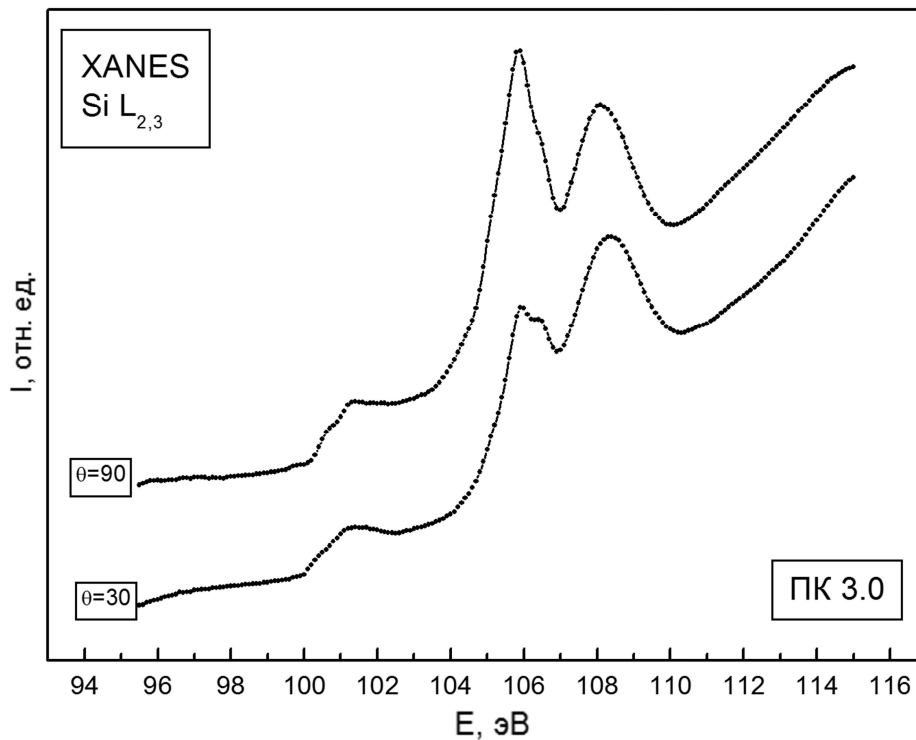


Рис. 64.  $\text{Si L}_{2,3}$  спектры КВ образцов пористого кремния, полученных для образца со временем травления 3 минуты, зарегистрированный при углах скольжения СИ  $\theta = 90^\circ$  (вверху) и  $\theta = 30^\circ$  (внизу).

При дальнейшем увеличении времени травления искажения в структуре спектра только увеличиваются (Рис. 63). Съемка спектров КВ при различных углах скольжения излучения, что позволяет менять глубину анализируемого слоя [181], показала, что для ПК (0.5) и ПК (2.0) характер оксидной структуры не меняется, тогда как оксидная структура для ПК (3.0) в более поверхностных слоях ( $\theta=30^\circ$ ) приближается к нормальной (Рис. 64), а в более



глубоких слоях искажена. Этот результат свидетельствует о том, что искаженный оксид формируется уже на стадии образования ПК. А последующее окисление на воздухе может привести к формированию на его поверхности нормального оксида.

Учитывая необычную форму Si  $L_{2,3}$  спектров КВ, в области обусловленной образованием оксидного слоя на поверхности ПК отличающегося по своей атомной структуре от термического и естественного оксида (Рис. 49 и Рис. 63), рассмотрим возможный характер искажений связей Si-O в кремний-кислородных тетраэдрах путем сопоставления тонкой структуры спектра в области 104-110 эВ со спектрами различных эталонов. Согласно литературным данным [182], в кварце, образованном тетраэдрами  $SiO_4^{4-}$ , первый дублетный максимум (106 эВ и 106.6 эВ) обусловлен переходами электрона с  $2p_{1/2}$  и  $2p_{3/2}$  орбитальных уровней на вакантные молекулярные  $\sigma$  орбитали  $a_1$ , а максимум при 108.5 эВ на молекулярные орбитали  $t_2$ . В случае плавленого кварца тетраэдры  $SiO_4^{4-}$  сохраняются, и структура Si  $L_{2,3}$  спектра не меняется [182]. При термическом или естественном окислении эта структура практически тоже сохраняется, поэтому столь значительная перестройка Si  $L_{2,3}$ -спектра КВ в ПК говорит о заметных изменениях в структуре формирующегося оксида.

Рассмотрим Si  $L_{2,3}$  спектры КВ в некоторых эталонных оксидах [183] в сопоставлении с термической пленкой  $SiO_2$ , естественным оксидом кремния в с-Si, и ПК (Рис. 65). Как видно из этого рисунка, в термических оксидных пленках на кремнии, так же как и у естественного оксида кремния, структура Si  $L_{2,3}$ -спектра в области 104-110 эВ такая же как и в кварце, что свидетельствует о близости их ближних порядков в области атомов кремния, окруженных кислородом. В случае пористого кремния, полученного при малом времени травления ПК (0.5), структура оксида в поверхностном слое такая же. Однако, при большем времени травления ПК (2.0) и ПК (3.0) соотношение между интенсивностями максимумов уже не соответствует кварцу (Рис. 65). Подобные изменения в соотношении интенсивностей между максимумами наблюдаются в

кristобалите (Рис. 65), только в ПК эта структура в области 106-107 эВ более размыта.

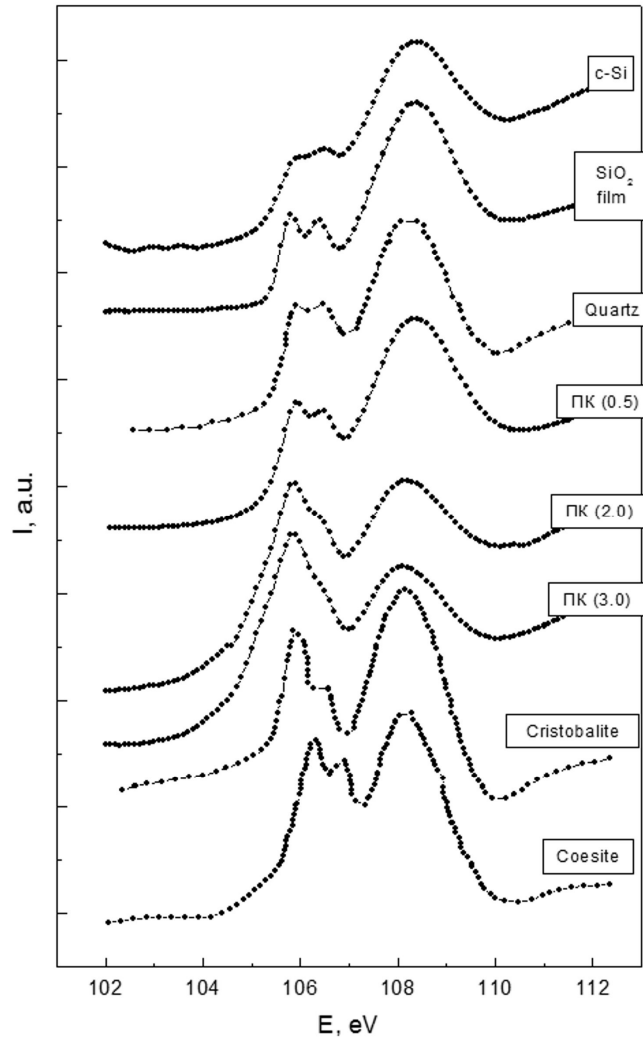


Рис. 65. Сопоставление спектров эталонных c-Si и SiO<sub>2</sub>, различных модификаций кристаллических форм SiO<sub>2</sub> [183], и исследованных образцов ПК.

Согласно литературным данным [183], приведенным в Табл. 7, ближний порядок в кристобалите отличается от кварца на 0.008 Å меньшей длиной связи Si-O и на 2.8° большим углом Si-O-Si. Следует отметить, что увеличение угла Si-O-Si на 6.8° в коэсите при одинаковой длине связи с кварцем (Табл. 7) приводит уже к энергетическому сдвигу максимума  $a_1$  на 0.3 эВ (Рис. 65, [183]). Таким образом, данное сопоставление со спектрами кристаллических и аморфных оксидов показывает, что наблюдаемая нами перестройка в спектре рентгеновского поглощения может быть обусловлена небольшими отклонениями в углах

связи Si-O-Si, что вполне возможно при формировании такой развитой структуры как ПК.

Табл. 7. Длины связей Si-O и углы связей Si-O-Si некоторых кристаллических форм диоксида кремния [183].

	$\alpha$ – кварц	$\alpha$ – кристобалит	коэсит
координационное число атомов кремния и кислорода Si:O	4:2	4:2	4:2
Si-O (Å)	1.61	1.605	1.61
Si-Si (Å)	3.06	3.07	3.09
Si-O-Si (°)	144.0	146.8	150.8

Рассмотрим теперь более детально структуру спектров поглощения при  $h\nu \geq 100$  эВ, то есть в области поглощения элементарного кремния. Анализ представленных на Рис. 63 краев поглощения для пористого кремния и сопоставление их с краями кристаллического и аморфного кремния (Рис. 49) показывает, что уже при минимальном времени травления ПК (0.5) тонкая структура вблизи края поглощения, характерная для c-Si наблюдается слабо, а при увеличении времени травления до двух и, тем более, для трех минут структура спектра поглощения становится все более похожей на спектр аморфного кремния (сравн. Рис. 63 и 49). Таким образом, данные Si L<sub>2,3</sub> спектров квантового выхода (рентгеновского поглощения) подтверждают данные эмиссионной спектроскопии о формировании на поверхности пористого кремния слоя аморфного кремния ранее предполагавшегося на основании ряда работ [см. например 17]. Следует при этом отметить, что при изменении глубины анализа примерно на порядок (~ 5 нм в КВ и ~ 60 нм в УМРЭС) мы наблюдаем особенности спектра свободных состояний, характерные как для оксида, так и аморфного

кремния. Такое возможно, если тонкий слой оксида покрывает слой аморфного кремния на поверхности нанокристаллических столбиков, уходящих вглубь от анализируемой границы вакуум-ПК. В этом случае увеличение глубины анализа только добавляет к фазам  $\alpha$ -Si и  $\alpha$ -SiO<sub>x</sub> фазу нанокристаллического кремния  $nc$ -Si, как это видно из сопоставления данных по квантовому выходу с глубиной анализа  $\sim 5$  нм и рентгеновской эмиссии с глубиной анализа в данных экспериментах  $\sim 60$  нм.

Таким образом, исследования хорошо изученного другими методиками пористого кремния, сформированного на подложках кремния p-типа позволяет утверждать, что на поверхности нанокристаллических столбов имеются слой аморфного кремния и тонкий слой ( $\sim 1$  нм) искаженного оксида кремния.

### **3.2. Электронное строение и фазовый состав пористого кремния, сформированного на подложках n-типа**

*Особенности атомной структуры и состава пористого кремния по данным энергетического спектра занятых состояний*

Прежде всего рассмотрим влияние условий формирования ПК на подложках n-типа на электронное строение и состав поверхностных слоев. С этой целью нами были изучены пластины кристаллического кремния n-типа, электрохимически протравленные при различных временах, согласно отработанной технологии [37-39, 136] сначала методом эмиссионной спектроскопии. На Рис. 66 и 67 представлены УМРЭС Si L<sub>2,3</sub>- спектры образцов пористого кремния (ПК) с временами травления от 1 до 10 минут (пунктирная линия) соответственно, имеющих увеличивающуюся пористость. Тонкой линией на рисунках приведены модельные спектры, полученные в результате синтеза из эталонных спектров предполагаемых фаз.

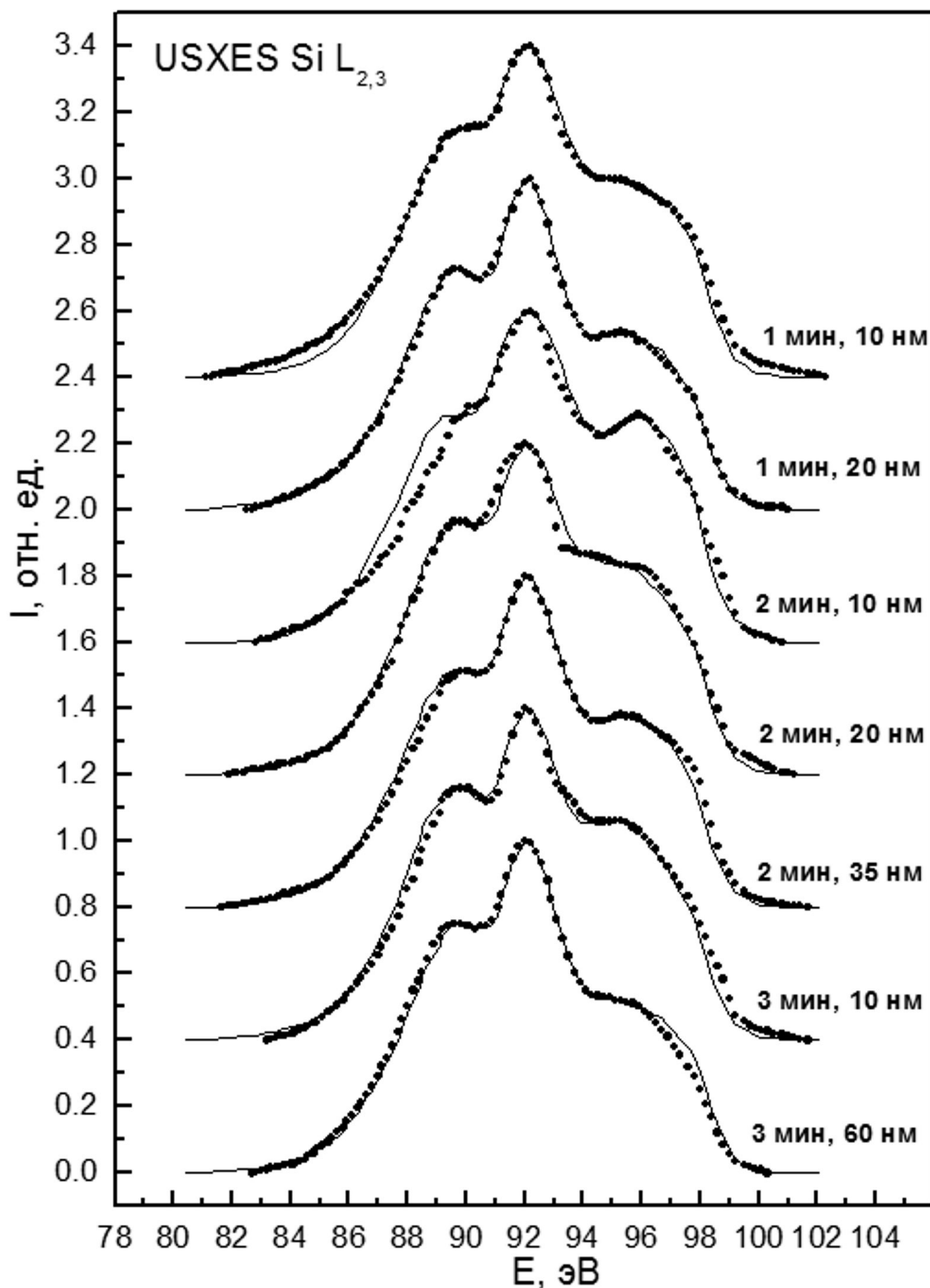


Рис. 66. Рентгеновские эмиссионные Si L<sub>2,3</sub>- спектры образцов ПК с временами травления 1, 2 и 3 минуты, выращенных на подложке КЭФ <111> по стандартной технологии (сплошная линия – модельный спектр).

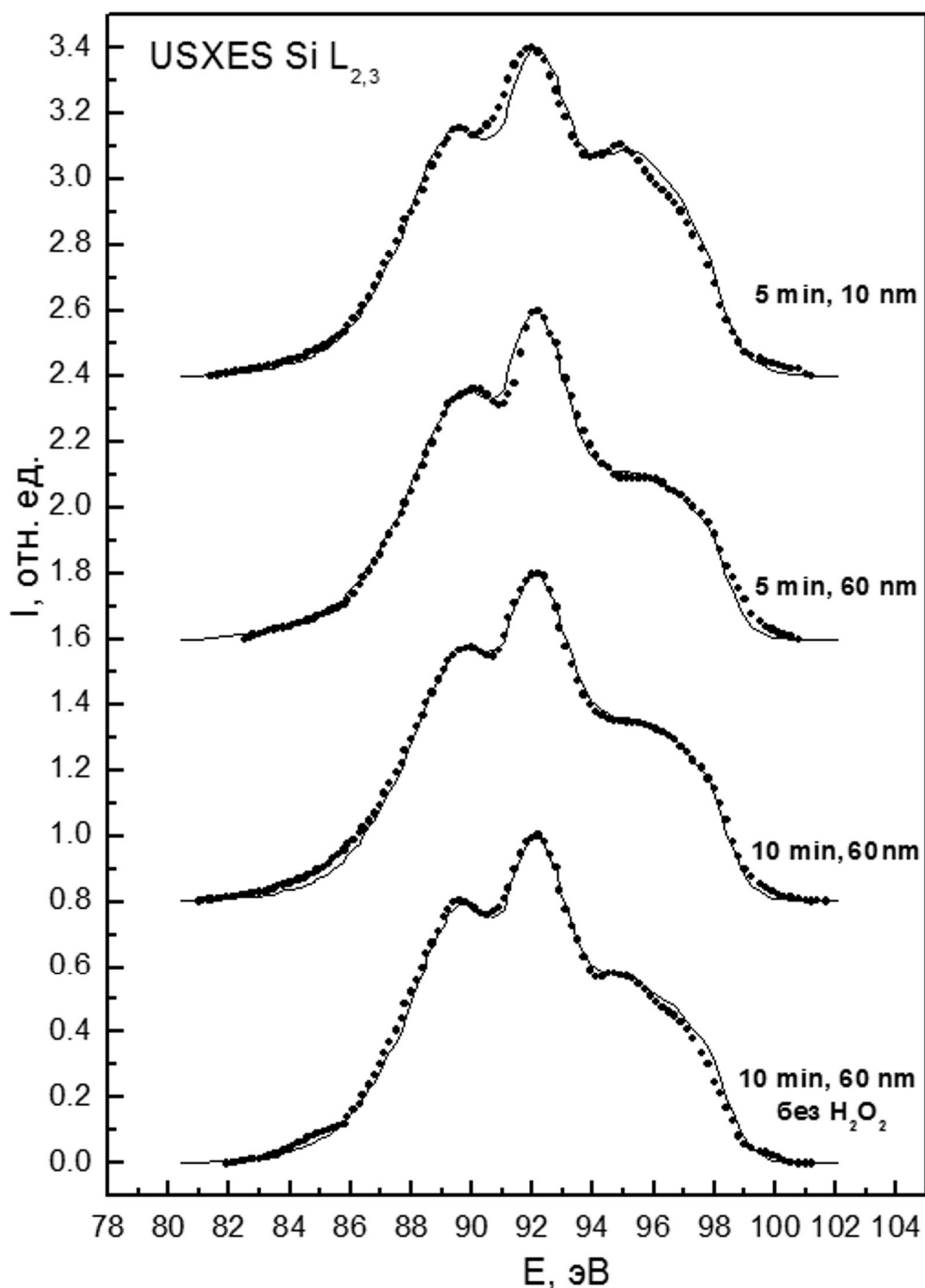


Рис. 67. Рентгеновские эмиссионные Si L<sub>2,3</sub>- спектры образцов ПК с временами травления 5 и 10 минут, выращенных на подложке КЭФ <111> при разных условиях (сплошная линия – модельный спектр).

Также на Рис. 67 приведён спектр образца, полученного при времени травления 10 минут, но при отсутствии в электролите перекиси водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Отметим, что для образцов с временами травления в одну и две минуты спектры валентных состояний снимались для глубин анализа до 35 нм. Это продиктовано тем, что на начальных стадиях травления при большей глубине анализа захватывался непротравленный слой подложки c-Si, и Si L<sub>2,3</sub> спектр был неотличим от спектра подложки.

Отсутствие данных о плотности состояний при глубинах анализа в 10 – 35 нм в случае образцов со временем травления 10 минут обусловлено плохой воспроизводимостью получаемых экспериментальных спектров на этих глубинах анализируемого слоя из-за наличия на поверхности различных продуктов реакции и нестабильности части из них под электронным пучком. На Рис. 66, 67 глубина анализируемого слоя указана около соответствующего спектра.

Сопоставление этих спектров со спектрами исходного кремния c-Si (Рис. 35) позволяет обнаружить, что уже на первых минутах формирования наблюдаются достаточно заметные изменения в распределении плотности валентных состояний кремния. Хотя основные черты в большинстве случаев определяются кристаллическим кремнием. В самых поверхностных слоях, на глубине 10 нм, уже при одной минуте электрохимического травления происходит относительное уменьшение плотности состояний в максимуме энергий порядка 89.6 эВ, так, что при 2-х минутном травлении он почти исчезает, а затем частично восстанавливается. Кроме того, увеличивается плотность состояний вблизи  $E_v$  ( $E_v - E < 4$  эВ), по сравнению с данными для монокристаллического кремния, причем для образца с двухминутным травлением при  $E = 96$  эВ наблюдается хорошо выраженный максимум. Поскольку пик плотности состояний при 89.6 эВ обусловлен расщеплением плотности состояний в результате ns-ns взаимодействий [184], то уменьшение его интенсивности в поверхностных слоях ПК может быть обусловлено уменьшением этого взаимодействия у части атомов в силу сильного растравливания и появления достаточно тонких столбиков на поверхности ПК. А рост плотности состояний в области  $E_v - E < 4$  эВ при этом может быть обусловлен различными причинами, такими как изменение

характера гибридизации s- и p- состояний в результате появления атомов с другой координацией с атомами кремния, появлением беспорядка в связях и осаждением аморфного кремния, появлением связей кремний-кислород (Рис. 35). Эти рассуждения подтверждаются и результатами анализа фазового состава слоев по моделированию экспериментальных спектров (Табл. 8, 9).

Табл. 8. Фазовый состав пористого кремния, выращенного при временах травления от 1 до 3 минут.

Время травления подложки c-Si	Глубина анализа, нм	Фазовый состав образцов Пористого кремния (%)				
		c-Si	a-Si	a-Si(lc)	SiO <sub>1,3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1 мин.	10	45	25	26	0	4
1 мин.	20	76	8	14	2	0
2 мин.	10	19	8	73	0	0
2 мин.	20	49	21	19	0	11
2 мин.	35	59	8	30	0	3
3 мин.	10	57	11	16	0	16
3 мин.	60	70	24	5	1	0

Табл. 9. Фазовый состав пористого кремния, выращенного при временах травления 5 и 10 минут.

Время травления подложки c-Si	Глубина анализа, нм	Фазовый состав образцов Пористого кремния (%)				
		c-Si	a-Si	a-Si(lc)	SiO <sub>1,3</sub>	SiO <sub>2</sub>
5 мин.	10	54	6	22	0	17
5 мин.	60	76	24	0	0	0
10 мин.	60	60	27	9	3	0
10 мин. – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60	69	22	0	10	0



Увеличение глубины анализа до 35 нм, а затем до 60 нм уменьшает проявление отмеченных эффектов из-за более заметного вклада нанокристаллических столбов, уходящих в глубину на  $\sim 12$  мкм (Рис. 56).

Ещё раз вернёмся к особенности плотности состояний в поверхностных слоях пористого кремния при 2-х минутном травлении, в наибольшей степени отличающейся от c-Si. Такая форма плеча спектра в области 86 – 91 эВ наблюдалась [152] в соединениях или комплексах типа  $\text{SiAs}_x$ . Эти соединения характеризовались заменой в ближнем окружении атома кремния на мышьяк, сурьму и т.д. и увеличением длины связей Si–Si. В то же время наличие достаточно выраженного максимума в эталонном Si  $L_{2,3}$  спектре рентгеновской эмиссии при  $E \approx 96$  эВ, как и в низкокоординированном кремнии a-Si(lc) [133], свидетельствует о подобном характере гибридизации s- и p- состояний, то есть вместо  $sp^3$  гибридизации, характерной для случая тетраэдра, появляется sp-гибридизация, характерная для выстроенных в цепочку атомов. Таким образом, в данном случае мы можем говорить о возможном «вытягивании» кремний – кремниевых связей в столбиках поверхностных слоёв пористого кремния и изменении числа атомов в первой координационной сфере.

Детальный сравнительный анализ экспериментальных спектров и смоделированных для различных глубин анализа свидетельствует о том, что при формировании пористого слоя кроме остающихся столбиков из монокристаллического кремния на их поверхности появляется аморфный слой.

Наблюдаемый в некоторых случаях оксид кремния (в виде двуокиси или субоксида  $\text{SiO}_{1.3}$ ), видимо, является результатом подоисления поверхности ПК в процессе травления и хранения на воздухе. При этом степень окисления поверхности ПК, сформированного на подложке n-типа, существенно меньше, чем на подложке p-типа (см. результаты предыдущего параграфа).

Достаточно большое количество кристаллического кремния в пористом слое говорит о том, что при формировании пористого кремния на подложке n-типа образуются более крупные столбы, и вклад переосаждения аморфного кремния и образования субоксида меньше. Очевидно, что с увеличением времени травления относительное количество таких крупных столбов уменьшится, о чём говорит факт некоторого уменьшения процентного содержания фазы c-Si. Это свидетельствует об увеличении растравленности образца с увеличением времени травления.

Наличие фазы низкокоординированного кремния, по нашему мнению, указывает на присутствие в пористом слое структурных образований, в которых достаточно заметная часть атомов кремния имеет уменьшенное координационное число. Известен факт покрытия [36, 172, 185] столбов с достаточно крупным диаметром мелкими нитями нанометровых размеров.

Эти объекты образуются при травлении более крупных столбов и, по сравнению с микронными столбами, имеют уже нарушения кристаллической структуры не только на поверхности. Учитывая факт сильно развитой поверхности ПК (Рис. 56), наличие объектов, находящихся на поверхности столбов, вносит существенный вклад в свойства ПК.

Кроме того, как отмечено выше на примере ПК с 2-х минутным травлением, на поверхности могут образовываться достаточно тонкие нити и группировки атомов с измененным расстоянием кремний-кремний. Но такие структуры достаточно нестабильны, и в большинстве случаев их не удаётся обнаружить, либо они могут находиться только в самом поверхностном слое ПК, меньшем 10 нм.

В процессе травления могут образовываться и фазы с полным нарушением упорядоченности в кремниевой структуре. Об этом свидетельствует наличие фазы аморфного кремния, согласно результату моделирования экспериментальных спектров. В данном случае мы говорим о наличии и, до некоторых пор, увеличении количества аморфной фазы в процессе образования пористого слоя.

Увеличение времени травления приводит к некоторому снижению вклада аморфной компоненты в энергетический спектр на глубине анализируемого слоя в 10 нм и увеличению содержания оксидной фазы, причем в виде  $\text{SiO}_2$ . Так как при этом содержание кристаллической фазы не изменяется, то это говорит о процессах окисления, проходящих на поверхности пористого слоя, прежде всего за счёт окисления самого поверхностного аморфного слоя.

Нами предполагается, что уменьшение содержания  $\alpha\text{-Si}$  связано с взаимодействием кислорода с аморфным кремнием. Так как количество низкокоординированного кремния также уменьшается, то окисление аморфного кремния идет прежде всего за счет нитей, покрывающих аморфный слой [168, 172, 179].

Тем не менее, существенный вклад фазы  $\text{SiO}_2$  в состав поверхности [8, 33-35, 128, 167, 168] нельзя объяснить лишь окислением атомов кремния в процессе формирования. Безусловно, учитывая развитую поверхность ПК, существенный вклад может вносить окисление за счет атмосферного кислорода при переносе образца из раствора в экспериментальную установку и их хранении на воздухе.

Полученные результаты по энергетическому спектру валентных состояний, таким образом, позволяют говорить о том, что пористый кремний, сформированный на подложках n-типа, представляет собой сложное многофазное образование, состоящее из нанокристаллического кремния, покрытого тонким слоем аморфного кремния и диоксида кремния [9, 157 - 164].

*Особенности атомной структуры и состава пористого кремния по данным энергетического спектра свободных состояний.*

Перейдем от рассмотрения данных по распределению плотности состояний в валентной зоне к информации о плотности состояний в зоне проводимости поверхностных слоев пористого кремния, сформированного на подложках n-типа. На Рис. 68 и Рис. 69 приведены  $L_{2,3}$ -спектры квантового выхода (XANES) кремния для образцов, сформированных при различных временах травления с использованием подложек КЭФ с ориентацией  $\langle 100 \rangle$  и

<111> соответственно (см. раздел 2.4.1). А в Табл. 10 и 11 представлены энергетические положения основных спектральных особенностей исследуемых образцов, совместно с экспериментально полученным положением дна зоны проводимости  $E_c$  относительно Si 2p-уровня.

Сопоставляя Si  $L_{2,3}$  спектры квантового выхода эталонных образцов (Рис. 49) с Si  $L_{2,3}$  спектрами квантового выхода пористого кремния, можно отметить более простую структуру края в ПК по сравнению с с-Si и слабо выраженную структуру, связанную с окислением ( $E > 105$ эВ). Сравнивая спектры КВ пористого кремния, монокристаллического и аморфного гидрогенизированного кремния, в области 100 – 104 эВ, можно отметить их достаточно хорошее подобие. В самом деле, тонкая структура спектров КВ для образцов ПК, как и для спектра эталонного образца аморфного кремния, характеризуется присутствием ступеньки и широкого максимума при энергиях 101 - 102 эВ и отсутствием двойных максимумов, присущих кристаллическому кремнию в области энергий фотонов 103 - 103.5 эВ (Рис. 49, Табл. 2). Этот результат позволяет утверждать, что согласно данным спектров КВ пористого кремния, на поверхности ПК имеется слой аморфного кремния. Это подтверждает наши выводы о наличии аморфного слоя по данным эмиссионной спектроскопии. Однако, из-за большей глубины анализа при получении спектров эмиссии мы получали суперпозицию спектров кристалла и аморфного слоя. В случае спектров квантового выхода меньшая глубина анализа позволяет обнаружить почти чистый аморфный слой толщиной 4-5 нм. При этом следует отметить, что после увеличения времени травления происходит небольшой сдвиг края зоны проводимости  $E_c$  в сторону больших энергий (Рис. 68 и 69, Табл.10 и 11), что соответствует увеличению ширины зоны проводимости с ростом пористости. Причём сдвиг не зависит от ориентации исходной подложки монокристаллического кремния. Этот сдвиг достигает величины 0.4 эВ, а при дотравливании в HCl – 0.6 эВ, и является буквальным подтверждением квантово-размерных эффектов в пористом кремнии, приводящих к увеличению запрещённой зоны [157, 158]. То есть результаты исследования Si  $L_{2,3}$ -края ПК

при различных временах травления позволяют сделать вывод о сдвиге дна зоны проводимости в результате образования наноразмерных объектов в поверхностных слоях пористого кремния.

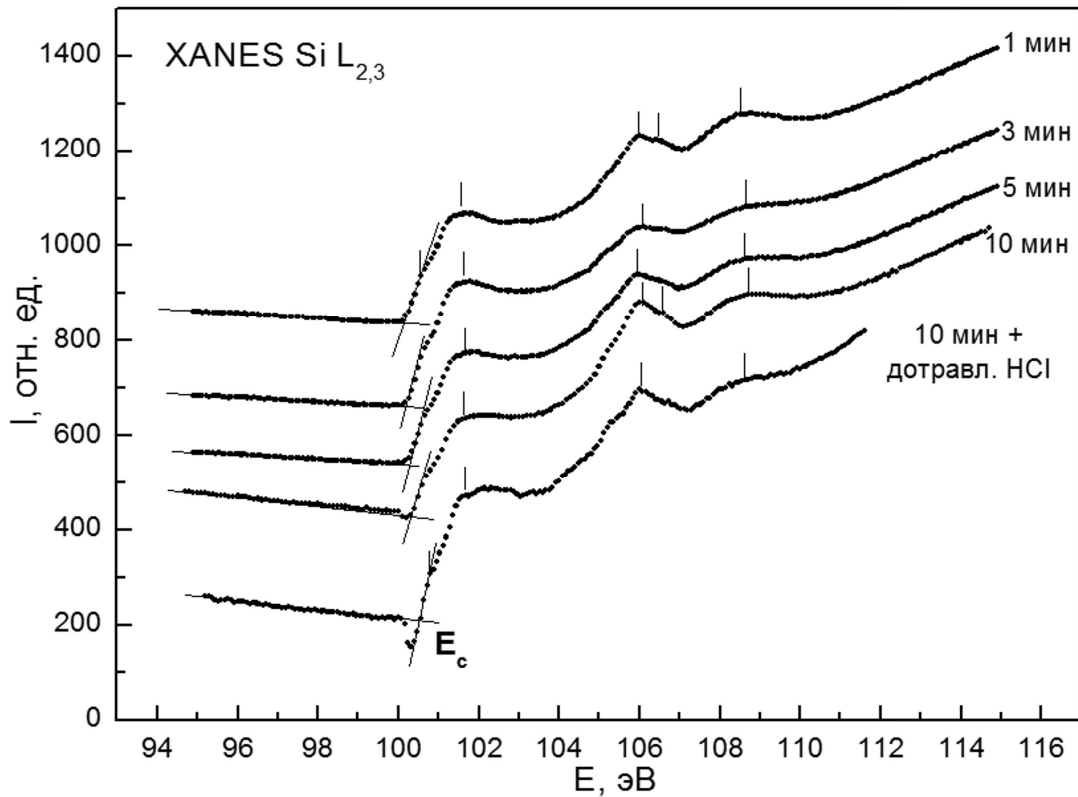


Рис. 68. Si L<sub>2,3</sub> спектры КВ пористого кремния, полученного на подложках с-Si с ориентацией <100> при разных временах травления и при дотравливании в HCl (E<sub>c</sub> - дно зоны проводимости). Угол скольжения СИ 90°.

Табл. 10. Основные спектральные особенности Si L<sub>2,3</sub> спектров квантового выхода ПК, полученного на подложках с-Si <100> при разных временах травления и при дотравливании в HCl.

Время травл., мин	Края E <sub>c</sub> эВ	Энергии спектральных особенностей спектров КВ, эВ			
		101.5	105.9	106.4	108.5
1	100.1	101.5	105.9	/ 106.4	108.5
3	100.2	101.6	106.0	/ -----	108.6
5	100.3	101.6	105.9	/ -----	108.5
10	100.4	101.6	106.0	/ 106.5	108.6
10+HCl	100.6	101.7	105.9	/ -----	108.5

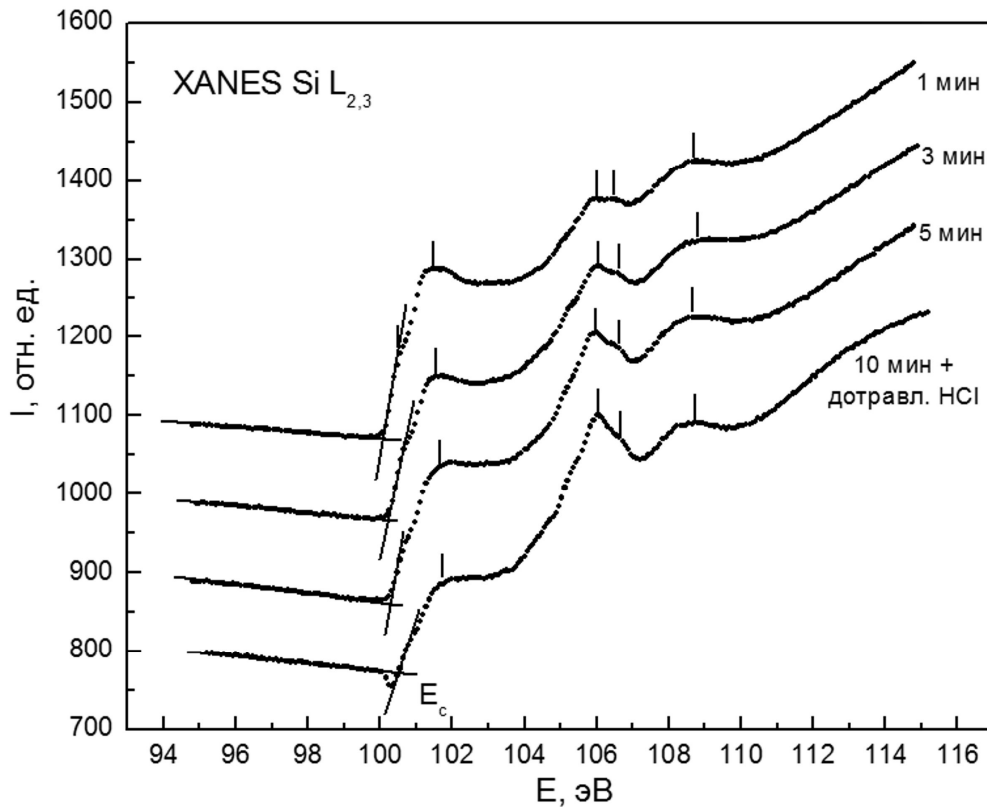


Рис. 69. Si L<sub>2,3</sub> спектры КВ пористого кремния, полученного на подложках с-Si с ориентацией <111> при разных временах травления и при дотравливании в HCl (E<sub>c</sub> - дно зоны проводимости). Угол скольжения СИ 90°.

Табл. 11. Основные спектральные особенности Si L<sub>2,3</sub> спектров КВ ПК, полученного на подложках с-Si <111> при разных временах травления и при дотравливании в HCl.

Время мин	травл., Края E <sub>c</sub> ЭВ	Энергии спектральных особенностей спектров КВ, эВ			
1	100.1	101.4	106.1 / 106.5	108.6	
3	100.2	101.5	106.0 / 106.6	108.7	
5	100.3	101.6	106.0 / 106.6	108.6	
10+HCl	100.5	101.7	106.0 / 106.5	108.7	

Для пористого кремния структура спектра КВ в области 105 – 110 эВ, обусловленная формированием связей Si-O в естественном оксиде на

поверхности ПК (Рис. 68 и 69) заметно отличается от спектра оксида (тоже естественного) на поверхности c-Si и a-Si:H. Во-первых, эта структура имеет достаточно малую интенсивность, несмотря на то, что образцы после их получения и до исследования хранились на воздухе около двух недель. Это свидетельствует о довольно слабом окислении на поверхности пористого кремния за это время. Этот результат подтверждает данные, полученные методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии (см. выше) о слабом окислении пористого кремния, сформированного на подложке n-типа, в отличие от ПК, сформированного на подложках p-типа. При этом по данным РЭМ (Рис. 56) на подложке формируется хорошо выраженная структура, содержащая в столбах наноразмерные гранулированные образования. Достаточно слабая интенсивность спектра КВ в области оксидной структуры не позволяет однозначно судить о характере оксида, образующегося на поверхности ПК, поэтому нами был снят спектр квантового выхода для ПК, травленного в течение 10 минут по стандартной методике, но при других условиях регистрации фотоэлектронов, позволяющих получить глубину анализа  $< 5$  нм. В данном случае напряжение, подаваемое на детектор, регистрирующий полный выход электронов (канальный умножитель), было повышено. Это позволило регистрировать электроны больших энергий, выходящие, очевидно, с более приповерхностных слоев без существенных потерь на столкновениях. Этот спектр приведён на Рис. 70. Как видно, при меньшей глубине анализа структура в области края чистого кремния почти исчезает и становится обращенной, а особенности в области, соответствующей оксиду, относительно вырастают. При этом соотношение интенсивности между максимумами 106 и 108 – 109 эВ КВ довольно сильно отличается от соотношения в  $\text{SiO}_2$ . Максимум в области 106 эВ хорошо выражен, но без дублетной структуры, а максимум в области 108 – 109 эВ выражен заметно слабее, чем при большей глубине анализа, и сдвинут по положению к 109 эВ.

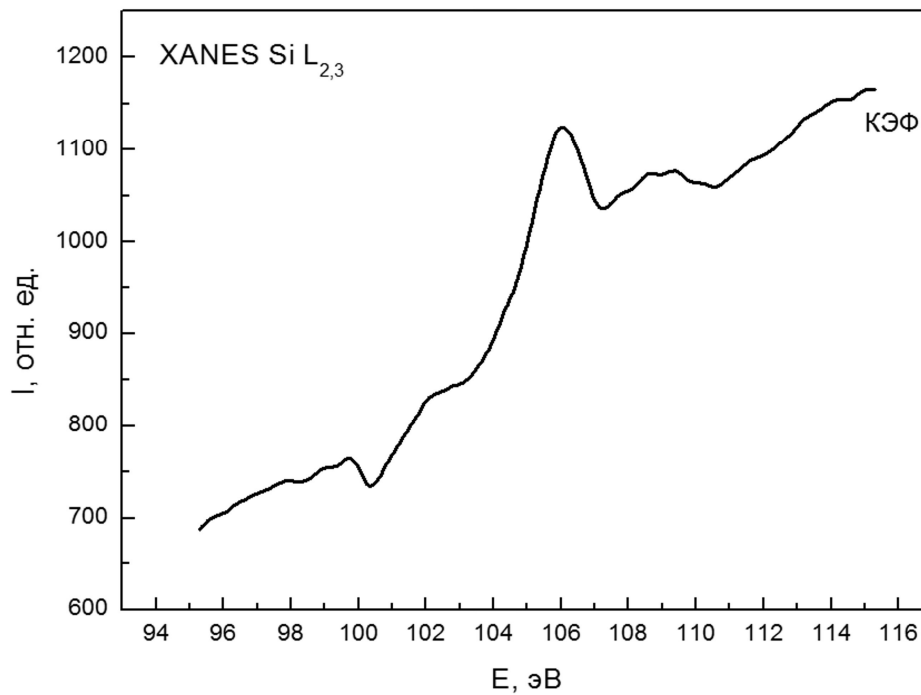


Рис. 70. Si L<sub>2,3</sub> спектр КВ пористого кремния, сформированного после травления в течение 10 минут подложки с ориентацией <111> марки КЭФ в стандартном растворе. Глубина анализа < 5 нм. Угол скольжения СИ 90°.

Таким образом, при уменьшении глубины анализа изменения в спектре КВ в области, соответствующей поглощению в оксиде по сравнению с SiO<sub>2</sub> (Рис. 49 - 51) становятся довольно значительными. То есть на поверхности пористого кремния формируется оксид с низкой степенью окисления SiO<sub>x</sub> при x<2, как отмечалось для образцов ПК, сформированных на подложке р-типа. Такая особенность окисления поверхности ПК отмечалась уже ранее [37, 38, 137] методами рентгеновской эмиссионной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Однако не ясно, связана ли эта особенность со спецификой химической связи в квантово-размерных столбах, или она обусловлена осаждением на поверхности столбов аморфного кремния с захватом атомов кислорода из окислителя.

Роль состава окислителя при электрохимическом травлении на особенности электронного строения и фазового состава при формировании пористого кремния мы попытались выяснить с помощью исключения



перекиси водорода из состава травителя. На Рис. 71 представлены спектры КВ ПК, сформированного на подложках, легированных разными донорными примесями и различной ориентации –  $\langle 111 \rangle$  КЭФ,  $\langle 111 \rangle$  КЭС,  $\langle 100 \rangle$  КЭФ. Все они травились электрохимически в течение 10 минут, однако в состав электролита не входила перекись водорода.

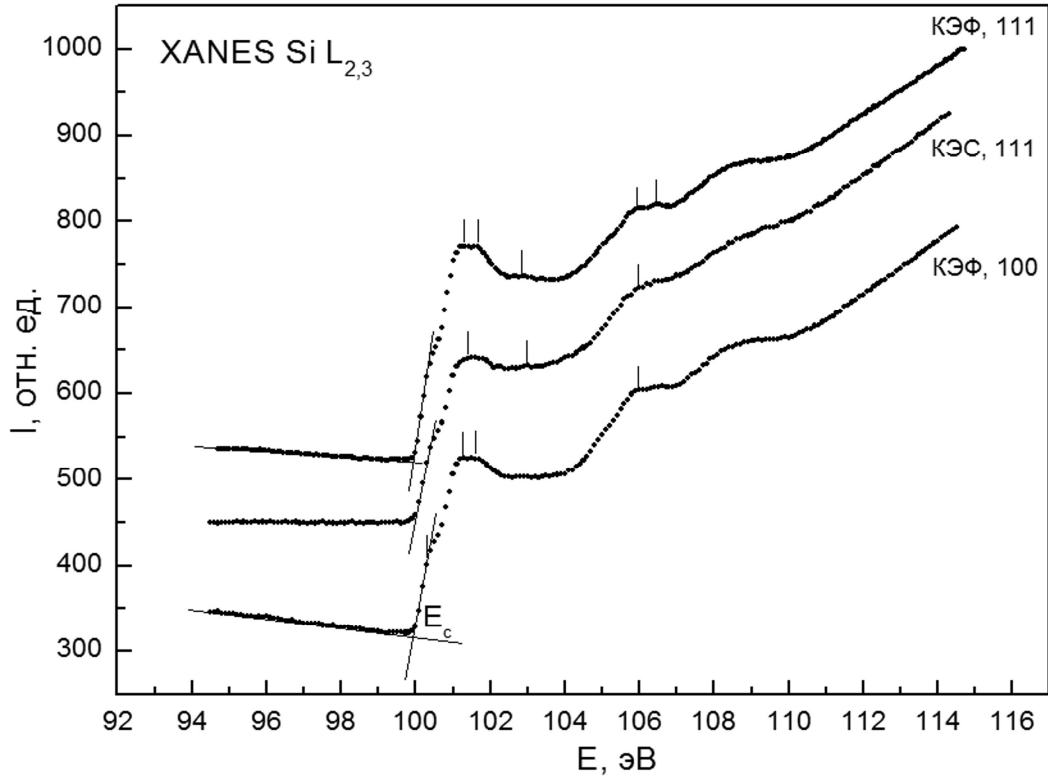


Рис. 71. Si  $L_{2,3}$  спектры КВ ПК, травленного 10 минут в отсутствие  $H_2O_2$  для различных типов подложек. Сверху вниз:  $\langle 111 \rangle$  КЭФ,  $\langle 111 \rangle$  КЭС,  $\langle 100 \rangle$  КЭФ. Угол скольжения СИ  $90^\circ$ .

По нашим данным  $H_2O_2$  усиливает процесс травления и способствует формированию ПК с интенсивной фотолюминесценцией. Как видно из Рис. 71, спектры КВ пористого кремния, сформированного без добавления перекиси водорода в электролит, несколько отличаются от рассмотренного ранее ПК. Структура края кремния имеет слабо выраженную, но более тонкую структуру, близкую к структуре края с-Si, что говорит о более упорядоченном строении поверхностных слоёв ПК и меньшем содержании аморфного кремния. Кроме того, формирование пористого кремния в таком

травителе приводит к почти полному исчезновению оксидных максимумов в спектре квантового выхода пористого кремния (Рис. 71). Учитывая, что спектры КВ исследованных образцов регистрировались по истечению более двух недель после формирования, последний факт свидетельствует в пользу того, что наблюдаемая в этих образцах и в ПК, полученном в присутствии  $H_2O_2$ , оксидная фаза образуется уже на стадии формирования пористого слоя.

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о том, что в пористом кремнии, сформированном на подложках n-типа и обладающим высокой люминесценцией состав поверхностных слоев существенно отличается от ПК, сформированного на подложках p-типа, прежде всего, слабым окислением, так как несмотря на сильно развитую поверхность, формирующийся оксид имеет низкую степень окисления. В то же время на поверхности столбов ПК присутствует аморфный кремний.

### **3.3. Эволюция электронного строения, состава и фотолюминесценции нанопористого кремния в процессе естественного старения в атмосфере**

В данном разделе приведем результаты исследований эволюции электронного строения в процессе естественного старения в лабораторных условиях образцов ПК, сформированных на подложках n-типа проводимости, легированных фосфором и сурьмой. Как и при описании этих образцов, в Главе 2 будем отличать их по легирующей примеси подложки и назовем как пор-Si:P и пор-Si:Sb соответственно. Аттестация морфологии этих образцов микроскопическими методами, приведенная в Главе 2, показала принципиальные различия в морфологии пористого слоя. Сформированные образцы ПК демонстрировали воспроизводимую фотолюминесценцию в видимой области спектра. ФЛ-спектры полученных образцов представлены на Рис. 72 [162]. Образцы исходного Пор-Si:Sb показывают ФЛ почти на два порядка слабее по сравнению с образцами пор-Si:P.

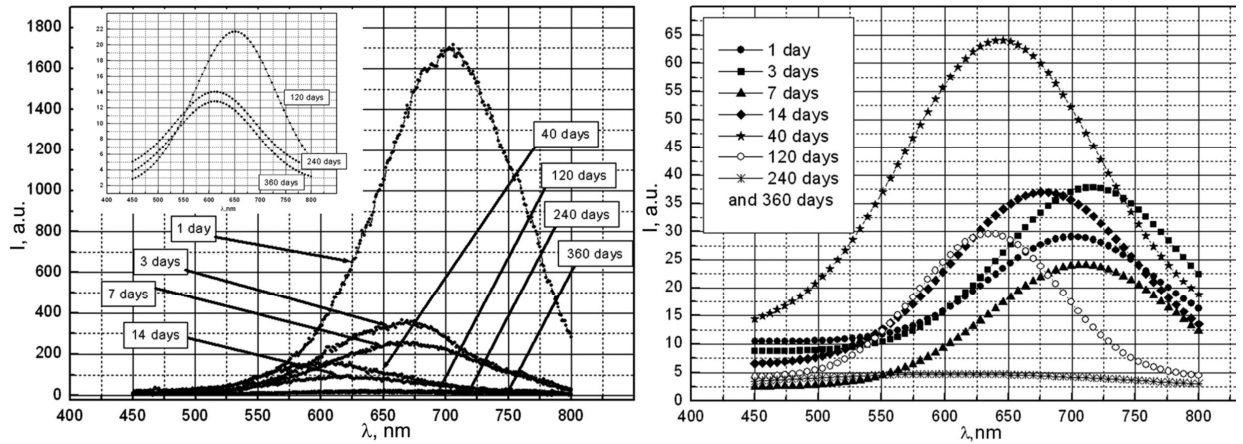


Рис. 72. Спектры фотолюминесценции образцов пор-Si:P и пор-Si:Sb. Вставка – ФЛ от 120 – 360-дневных образцов пор-Si:P. ( $\lambda_{\text{возб}} = 363$  нм).

Свежеполученные образцы (выдержка на атмосфере 1 день) пор-Si:P показывают самую яркую фотолюминесценцию с максимумом при 700 нм, затем максимум смещается до длины волны 670 нм (1.85 эВ) и его интенсивность падает в 5-6 раз. После двух недель максимум спектров ФЛ смещается далее к длинам волн  $\sim 620$  нм (2.0 эВ) с еще большей потерей интенсивности. Таким образом, для образцов пор-Si:P наблюдается относительно плавное снижение интенсивности ФЛ с увеличением времени выдержки и смещение максимума ФЛ в сторону меньших длин волн.

В случае пор-Si:Sb ситуация иная. В свежеполученном ПК интенсивность ФЛ оказалась примерно на два порядка слабее по сравнению с образцом пор-Si:P. Свежеполученный образец пор-Si:Sb, выдержанный в течение 1 дня, имеет сходное положение максимума,  $\sim 700$  нм, так же, как и свежий (1 день выдержки) образец пор-Si:P, но со значительно меньшей интенсивностью. Однако, уже при выдержке на атмосфере в течение 3-7 дней максимум ФЛ немного смещается в более длинноволновую область с небольшим ростом интенсивности ФЛ для пор-Si:Sb. Наиболее высокой интенсивностью ФЛ обладал образец пор-Si:Sb с выдержкой на атмосфере в течение сорока дней, в то время как в пор-Si:P интенсивность фотолюминесценции снижалась, оставаясь выше, чем в пор-Si:Sb. Максимум ФЛ ( $\sim 650$  нм) для этой серии образцов

исчезает уже после 120 дней естественного старения, в то время как для образцов пор-Si:P ФЛ сохраняется вплоть до 1 года.

Перейдем теперь к рассмотрению эволюции электронно-энергетического строения валентной зоны исследованных образцов и их фазового состава. На Рис. 73 представлены данные УМРЭС для поверхностных слоев 60 нм для различных подложек, непрерывная линия – модельный спектр.

Сравнение этих спектров со спектрами эталонных образцов, в том числе кристаллического кремния c-Si, позволяет определить, что в первые две недели старения пористого кремния наблюдаются слабые монотонные изменения в плотности валентных состояний для обоих типов подложек (Рис. 73). Однако, для подложки КЭФ при этом монотонно растет интенсивность для состояний в верхней части валентной зоны ( $E = 94 - 99$  эВ) и падает интенсивность второго максимума плотности s-состояний ( $E = 89 - 90$  эВ) который, как уже отмечалось ранее является следствием расщепления плотности состояний в результате ns-ns взаимодействия [184]. То есть уменьшение его интенсивности в поверхностных слоях исследуемых образцов может быть следствием потери этого взаимодействия для части атомов кремния вследствие появления у атомов Si других связей на поверхности, так что у оставшихся атомов уменьшается координационное число, и они могут образовывать кремниевые цепочки, что подтверждается данными по фазовому анализу (Табл. 12 и 13). В пористом слое на подложке КЭС при небольшом росте плотности состояний у  $E_v$  интенсивность второго максимума слева от главного пика даже немного увеличивается при старении, что говорит о другом характере фазовых изменений на его поверхности.

Вклад определенных фаз в состав поверхностных нанослоев НПК, полученный по результатам компьютерного моделирования экспериментальных эмиссионных  $L_{2,3}$  полос кремния, представленных на Рис. 73, приведен в Табл. 12 - 13. Погрешность моделирования УМРЭС -

спектров пористого кремния для всех исследованных образцов не превышала максимальной допустимой погрешности разработанной методики  $\sim 10\%$ . Тем не менее, отметим, что в ряде случаев большой разброс в значениях вклада фаз при моделировании УМРЭС спектров кремния (существенная разница между модельным и экспериментальным спектрами), может быть обусловлен отсутствием необходимого эталона для моделирования.

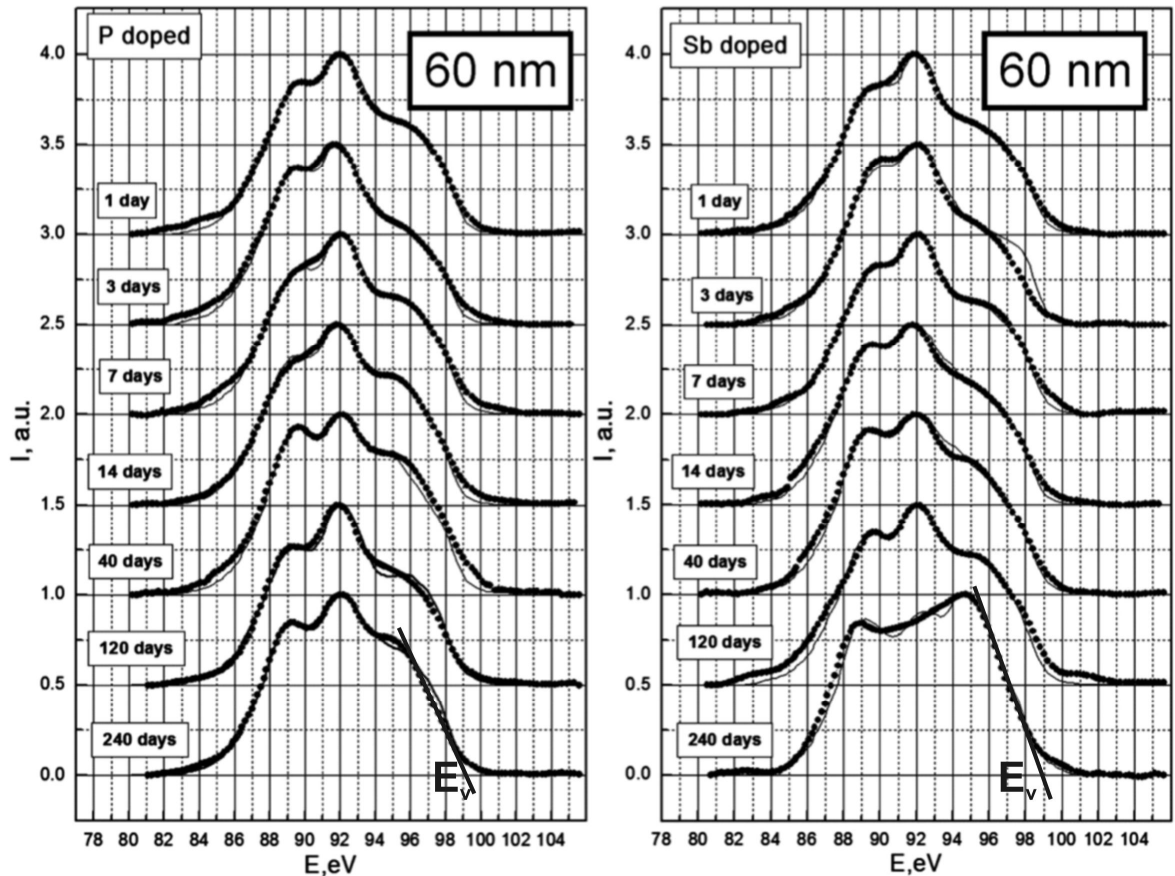


Рис. 73. Si  $L_{2,3}$  УМРЭС спектры ПК с различным временем выдержки на атмосфере. Непрерывная линия – модельный спектр.

Сравнительный анализ таблиц 12 – 13, подтверждает наши рассуждения относительно изменений при старении пор-Si:P в течение первых 14 дней. Если содержание кристаллического кремния практически не меняется, то содержание аморфного кремния немного падает, а содержание низкокоординированного кремния a-Si(lc) имеет тенденцию к увеличению, и появляется заметное количество оксида (Табл. 12). При увеличении времени выдержки на воздухе  $\geq 40$  дней в ПК на КЭФ наблюдается уже более значительные изменения в

электронно-энергетической структуре (Рис. 73) и фазовом составе (Табл. 12). После 40 и 240 дней выдержки увеличивается интенсивность в энергетической области ближе к  $E_v$ , что хорошо видно особенно при энергии  $E \sim 95$  эВ, также лучше проявляется и вырастает максимум в области энергий  $\sim 99$  эВ (Рис. 73). Одновременный рост интенсивности в этих точках может быть обусловлен более заметным окислением, что и подтверждает результаты фазового анализа, показывающие увеличение содержания субоксида  $\text{SiO}_{1,3}$  до 20% (Табл. 12). Одновременно уменьшается содержание аморфного кремния.

Табл. 12. Фазовый состав образцов пор-Si:P, выдержанных на атмосфере. Глубина анализа 60 нм.

Время выдержки, дни	Фазы				
	a-Si	c-Si	a-Si(lc)	SiO	SiO <sub>2</sub>
1	31	43	18	7	1
3	29	56	3	12	0
7	19	48	23	0	10
14	23	40	22	0	15
40	22	44	5	23	6
120	0	48	46	6	0
240	7	35	35	23	0

Табл. 13. Фазовый состав образцов пор-Si:Sb, выдержанных на атмосфере. Глубина анализа 60 нм.

Время выдержки, дни	Фазы				
	a-Si	c-Si	a-Si(lc)	SiO	SiO <sub>2</sub>
1	27	54	11	0	8
3	58	40	2	0	0
7	29	47	16	0	8
14	37	31	13	17	0
40	25	48	0	17	10
120	15	43	22	6	12
240	0	16	34	18	32

Для образцов пор-Si:Sb с течением времени заметные изменения в электронно-энергетическом спектре и фазовом составе также наблюдаются только

на 14 день (Рис. 73, Табл. 13) в результате образования заметного количества субоксида. При дальнейшем увеличении времени выдержки на воздухе кроме субоксида появляется нормальный оксид (больше 40 дней выдержки), и растет его содержание в поверхностном слое толщиной 60 нм. При этом уменьшается содержание аморфного кремния (a-Si в Табл. 13) и наблюдается тенденция к увеличению вклада фазы низкокоординированного кремния (a-Si(lc) в Табл. 13).

Чтобы представить полученные данные более наглядно и проследить основные тенденции фазовых изменений в поверхностных слоях с течением времени, по данным таблиц были построены соответствующие графические зависимости для разных подложек. Эволюция фазового состава поверхностных слоев глубиной 60 нм представлена на Рис. 74. Здесь для упрощения и понимания общей картины представленная компонента  $\text{SiO}_x$  есть сумма оксидных фаз  $\text{SiO}_{1.3} + \text{SiO}_2$ , использованных при моделировании экспериментального спектра.

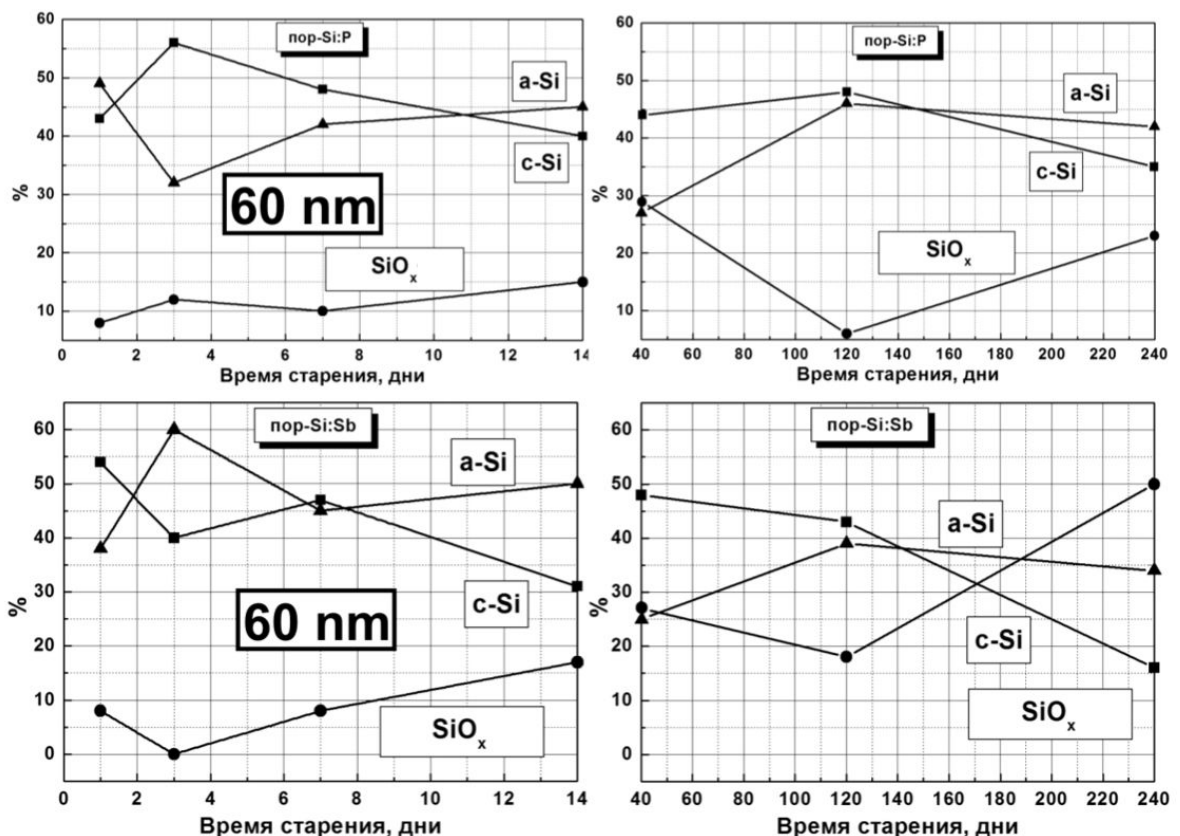


Рис. 74. Эволюция фазового состава и электронного строения поверхностных слоев нанопористого кремния пор-Si:P и пор-Si:Sb на глубине анализа 20 и 60 нм (■ – c-Si, ● – оксидные фазы, ▲ – разупорядоченный кремний).

Компонента a-Si на Рис. 74 это сумма вкладов эталонных спектров аморфного и низко-координированного кремния (a-Si(lc) и a-Si), символизирующая вклад фаз разупорядоченного кремния [162-164]. Из графика зависимости содержания фаз в ПК от времени старения (Рис. 74) хорошо видно, что кроме ожидаемого роста содержания оксидной фазы в ПК наблюдается заметное уменьшение кристаллической упорядоченной фазы кремния, в то время как содержание разупорядоченного кремния не имеет устойчивой тенденции к снижению.

Рассмотрим далее экспериментальные данные об эволюции распределения плотности электронных состояний в зоне проводимости ПК в процессе старения по результатам измерений Si L<sub>2,3</sub> спектров квантового выхода [162]. Эти данные представлены на Рис. 75 и 76. Еще раз отметим здесь, что глубина информативного слоя в данном случае составляет ~ 5 нм, что на порядок меньше чем в случае спектров рентгеновской эмиссии ультрамягкого диапазона.

Рассматривая детально положение и структуру краев поглощения и особенностей в спектрах КВ эталонных образцов, а также образцов ПК на стадии формирования (Рис. 68 и 69), можно отметить следующие изменения в спектрах КВ связанные со старением. Сопоставляя тонкую структуру Si L<sub>2,3</sub> краев рентгеновского поглощения нанопористого и аморфного кремния в области 100 – 104 эВ, можно отметить их достаточно хорошее сходство, независимо от подложки, на которой сформирован ПК, которое заключается в отсутствии тонкой структуры этой области, свойственной элементарному кремнию. Эти данные хорошо согласуются с результатами предыдущего параграфа и говорят о полном разупорядочении самого поверхностного 5 нм слоя образцов ПК как в случае пор-Si:P, так и в случае пор-Si:Sb. Также как и в исходном НПК в области энергий  $h\nu = 105 - 110$  эВ в течение первых двух недель наблюдается слабо выраженная оксидная структура. В дальнейшем при хранении на атмосфере в случае НПК на подложке КЭФ увеличение вклада оксидной структуры начинает наблюдаться с 14 дней, а после 21 дня и более оксидная структура становится подобной таковой в эталонных оксидах (Рис. 75).



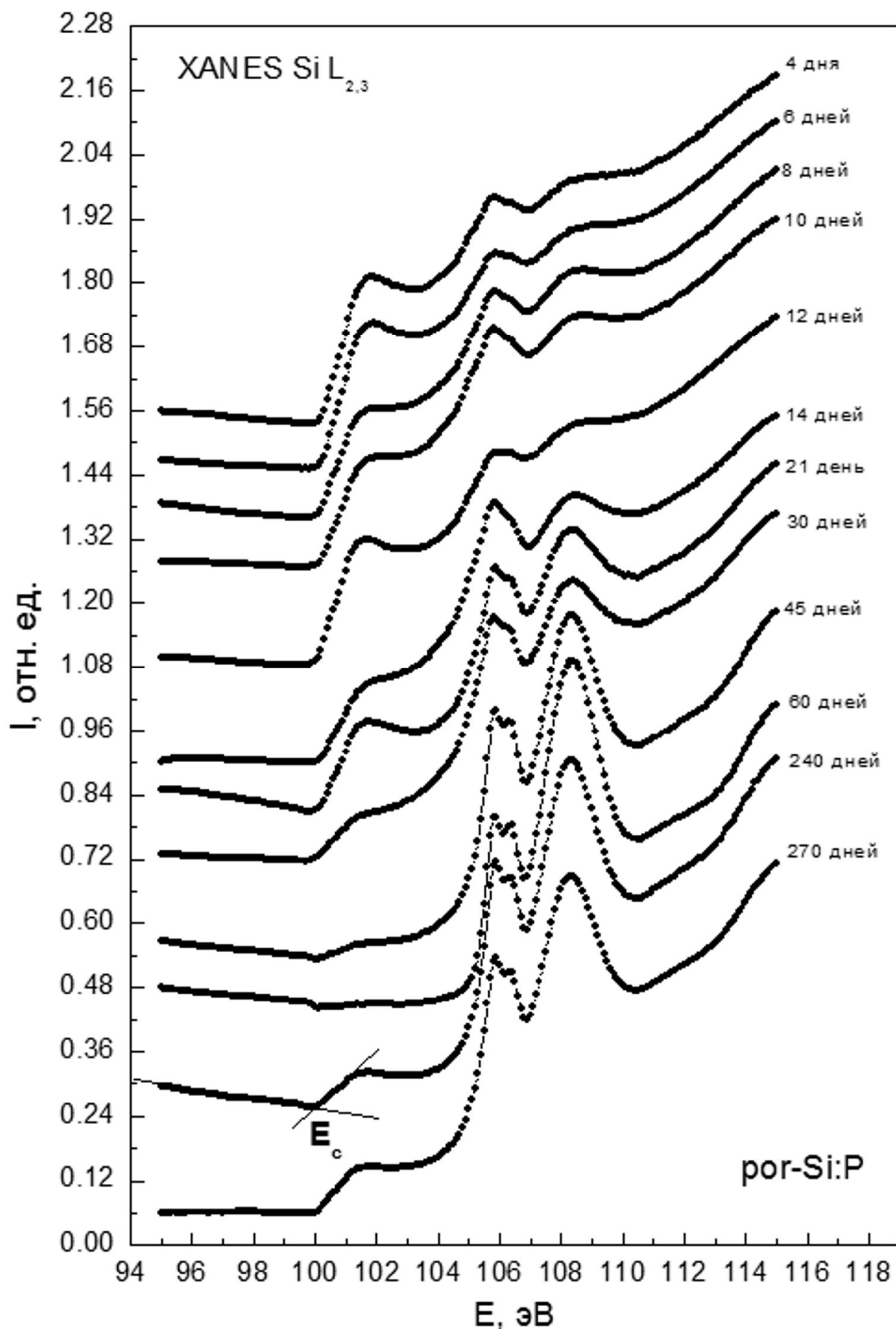


Рис. 75. Si L<sub>2,3</sub> спектры квантового выхода НПК, сформированного на подложках КЭФ с различными временами естественного старения.

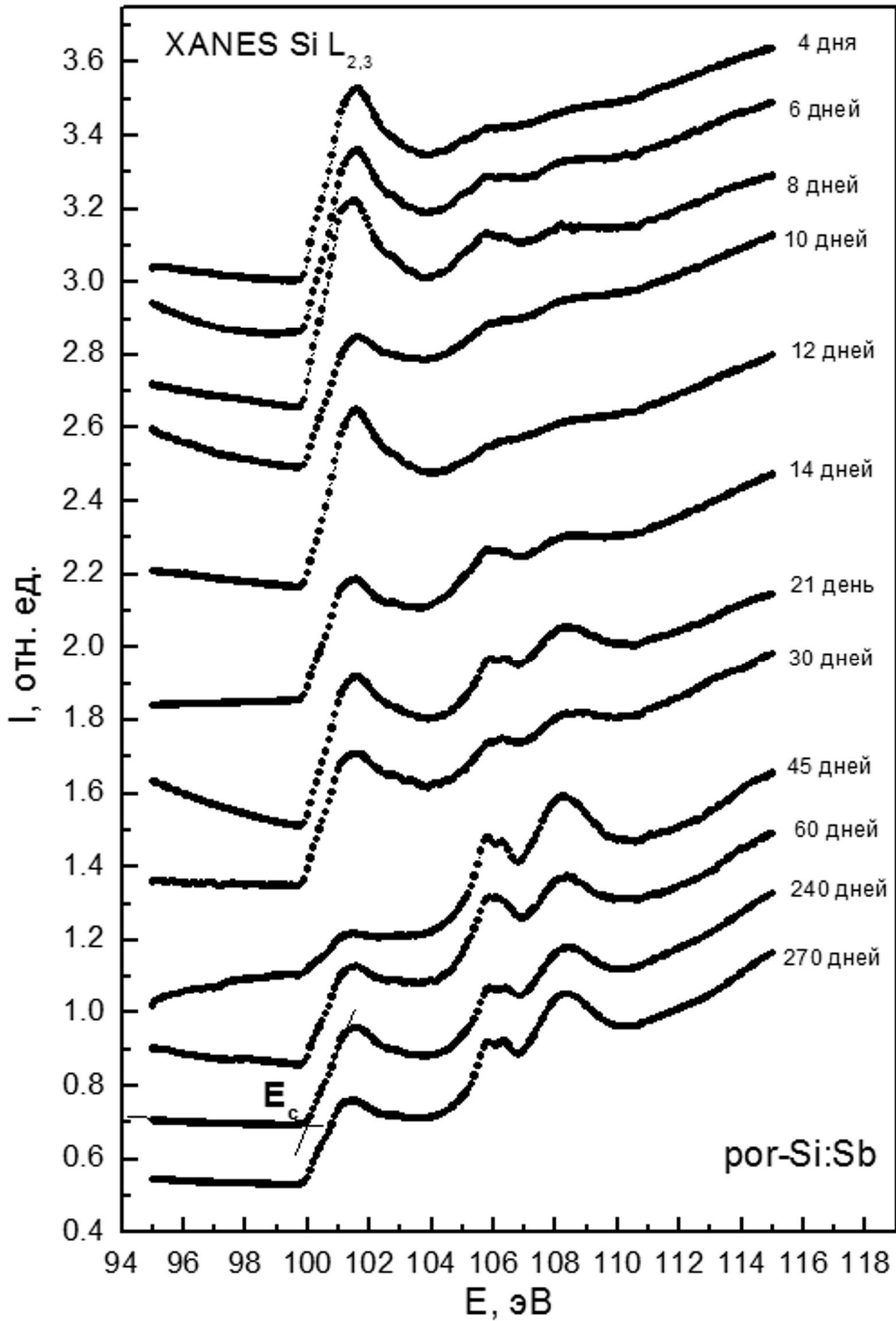


Рис. 76. Si L<sub>2,3</sub> спектры квантового выхода НПК, сформированного на подложках КЭС с различными временами естественного старения.

Для НПК на подложке КЭС существенное увеличение вклада оксидной структуры в спектр КВ наблюдается после 45 дней старения (Рис. 76). Однако при дальнейшем увеличении времени хранения вклад оксидной структуры немного уменьшается и до 270 дней старения практически не меняется.

В целом, по истечению времени естественного старения свыше 45 дней представляется возможным отметить формирование оксида, более всего соответствующего диоксиду кремния, вклад которого существенно выше для пор-Si:P, что может быть обусловлено более развитой поверхностью, сильнее подверженной окислению разупорядоченных слоев, покрывающих столбики кристаллического кремния. Наличие разупорядоченных слоев кремния более заметно в случае пор-Si:Sb даже по прошествии длительного времени старения [162].

Отдельно стоит отметить времена старения 45 и 60 дней для обоих подложек. В обоих случаях наблюдается существенное "проседание" части элементарного кремния в Si L<sub>2,3</sub> спектрах КВ. В случае пор-Si:Sb относительная интенсивность "полочки" при E ~ 100 эВ заметно выше по сравнению с пор-Si:P, где она почти полностью исчезает. При этом в обоих случаях наблюдается резкий переход к более совершенному оксиду, согласно форме соответствующей части спектров КВ. Далее, по прошествии двух месяцев в случае пор-Si:P элементарный кремний не вносит вклад в спектр КВ, который по форме близок к спектру эталонного SiO<sub>2</sub>. "Оксидная" часть спектра для пор-Si:Sb при аналогичной выдержке также более совершенна, чем до 45 дней выдержки, однако аморфный кремний все же сохраняется в заметной количестве. В случае же пор-Si:P вклад элементарного разупорядоченного кремния вновь заметно проявляется лишь по истечении 8 месяцев.

Анализируя эволюцию спектров КВ и УМРЭС (фазового состава) образцов ПК, сформированных на подложках КЭФ и КЭС, в целом можно выделить три этапа годового старения поверхности ПК. От нескольких дней до месяца происходит плавное окисление поверхности, состоящей из

субоксидов кремния, покрывающих аморфный слой, формирующийся на кристаллической основе пористого (протравленного) слоя. От одного до восьми месяцев происходит изменение в составе поверхностного оксида пористого слоя, с переходом в более поверхностных слоях от субоксидов к диоксиду кремния. Этот переход проходит по разному, в зависимости от степени растравленности поверхности, или от морфологических особенностей слоя ПК в целом. Более глубокие слои не претерпевают при этом существенных изменений в составе, образованном на предыдущем этапе. Свыше восьми месяцев - процессы окисления завершаются образованием  $\text{SiO}_2$ , вклад которого в композицию поверхностного слоя ПК может существенно отличаться в зависимости от морфологии протравленного слоя, состав которого по истечению этого времени стабилен даже в приповерхностной области.

Обобщая результаты, представленные в данном разделе по эволюции фазового состава, электронно-энергетическому строению и фотолюминесцентным свойствам, можно отметить следующее. Для образцов пор-Si:P наиболее интенсивная ФЛ наблюдается в первый день после формирования при  $\lambda = 700$  нм (1.77 эВ). При этом наблюдается минимальный вклад окисления в состав поверхности, тем не менее, столбики, составляющие слой ПК, покрыты аморфным слоем. Далее происходит резкое гашение ФЛ со сдвигом в коротковолновую область с  $\lambda \sim 670$  нм (1.85 эВ) для образцов с выдержкой до одной недели. При этом растет вклад окисления аморфных слоев с образованием нестехиометрического оксида, покрывающих столбики ПК [164]. При старении в лабораторных условиях вплоть до двух месяцев, с ростом вклада окисления поверхности и формированием более совершенного поверхностного оксида  $\text{SiO}_2$  наблюдается дальнейшее гашение ФЛ и очередной сдвиг до  $\lambda \sim 620$  нм (2.0 эВ). Далее, по истечению срока более полугода поверхностный диоксид становится доминирующей фазой в составе поверхности ПК пор-Si:P и

наблюдается окончательный сдвиг пика ФЛ до 600 нм (2.07 эВ), интенсивность которой предельно мала.

Иная ситуация наблюдается для пор-Si:Sb. Фотолюминесценция этого типа образцов (Рис. 72) оставалась неизменной по своей интенсивности при смещении пика от ~ 700 нм (1.77 эВ) в "несостаренном" образце, до 670 нм (1.85 эВ) по прошествии двух недель. При этом не наблюдалось существенных изменений в оксиде поверхности. Однако по прошествии 40 дней интенсивность ФЛ заметно возросла со смещением пика на 650 нм (1.9 эВ) и переходом к более совершенному оксиду поверхности. Интенсивность ФЛ далее снизилась по прошествии двух месяцев и, наконец, исчезла окончательно, при этом существенных изменений в составе поверхности и в стехиометрии ее оксида не наблюдалось.

Таким образом, полученные результаты по эволюции люминесцентных свойств ПК, его электронного строения и фазового состава с естественным старением в лабораторных условиях позволяют связать изменение (и гашение) ФЛ свойств изученных образцов с ростом вклада в состав пористого слоя поверхностного субоксида кремния и медленного его доокисления до стехиометрического оксида кремния SiO<sub>2</sub>. Из-за образования на поверхности столбов ПК аморфного кремния уже на стадии формирования процесс окисления начинается с образования дефектного нестехиометрического оксида с медленным переходом к нормальному, однако аморфный кремний сохраняется на поверхности и через один год выдержки на воздухе.

### **3.4. К вопросу о формировании и окислении поверхностных слоев аморфного кремния**

Как уже отмечалось при формировании пористого кремния на поверхности нанокристаллических кремниевых столбов образуется слой аморфного кремния, который может вносить вклад в процесс старения и фотолюминесценцию пористого кремния. Поэтому в настоящем разделе мы приводим результаты по

экспериментальной проверке роли аморфного кремния на поверхности монокристалла кремния, сформированного с помощью обработки в низкоэнергетической плазме, прежде всего водорода. Методика обработки пластин кремния изложена во второй главе. Рассмотрим результаты их исследования методами УМРЭС и КВ.

УМРЭС Si  $L_{2,3}$  спектры исследованных пластин приведены на Рис. 77 (плазмообразующих газ - водород) и Рис. 78 (плазмообразующих газ - аргон). Сопоставление эталонных спектров (Рис. 35) и их спектральных особенностей со спектрами пластин, обработанных в плазме водорода, показали, что при глубине анализа 60 нм новых особенностей в распределении плотности занятых электронных состояний в валентной зоне после ионно-плазменной обработки не наблюдается, т.е. наблюдаются основные особенности плотности состояний, присущие монокристаллическому кремнию (Рис. 77 и 78), со слабыми эффектами сглаживания плотности состояний в области 89-92 эВ.

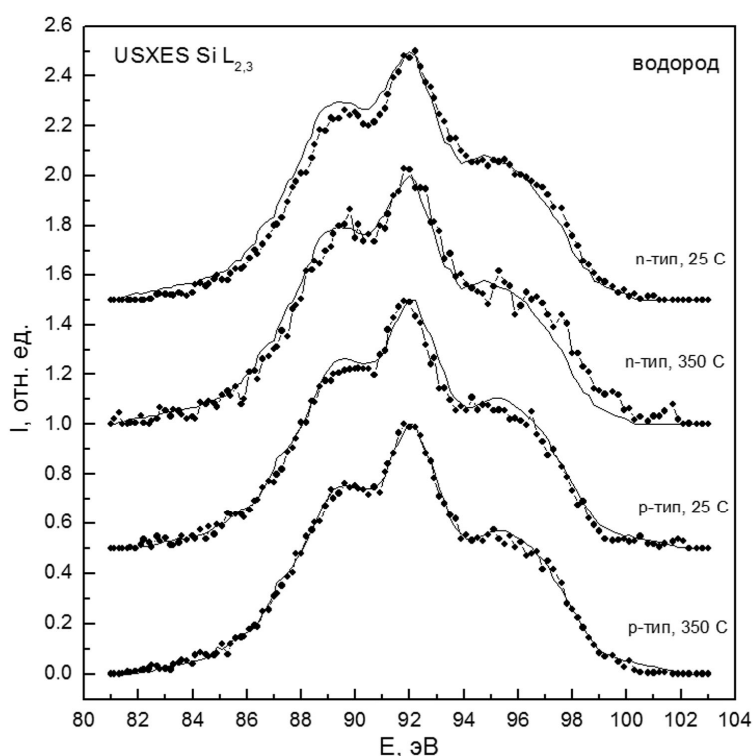


Рис. 77. УМРЭС Si  $L_{2,3}$  спектры пластин монокристаллического кремния после низкоэнергетической ионно-плазменной обработки в плазме водорода (сплошная линия – модельный спектр, глубина анализа 60 нм).

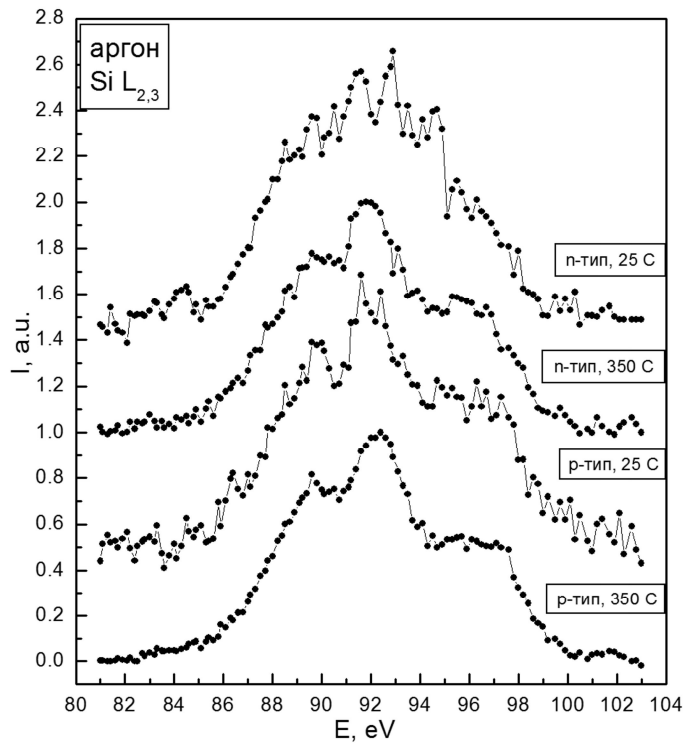


Рис. 78. УМРЭС Si L<sub>2,3</sub> спектры пластин монокристаллического кремния после низкоэнергетической ионно-плазменной обработки в плазме аргона (глубина анализа 60 нм).

Это объясняется тем, что глубина анализируемого слоя в данном случае составляла 60 нм при выбранных режимах работы трубки (3 kV, 2 mA), поэтому эмиссионная полоса не чувствует изменений структуры или состава более поверхностных слоев, подверженных обработкам в плазме. В случае образцов, обработанных в плазме аргона (Рис. 78), отмечается, прежде всего, заметное снижение интенсивности спектров и ухудшение статистики, что снижает достоверность результатов и возможности фазового анализа. Несмотря на это, также представляется возможным отметить сглаживание плотности состояний в результате частичной аморфизации поверхностных слоев при обработке более тяжелыми ионами.

Перейдем к рассмотрению данных, полученных методом спектроскопии квантового выхода, дающим о поверхностных слоях ~ 5 нм. На Рис. 79 приведены зарегистрированные спектры КВ пластин как n-, так и p-типа, подвергнутых ионно-плазменной обработке в водороде. Анализируя данные

по распределению плотности электронных состояний в зоне проводимости обработанных в плазме пластин как n-типа, так и p-типа, следует отметить следующее.

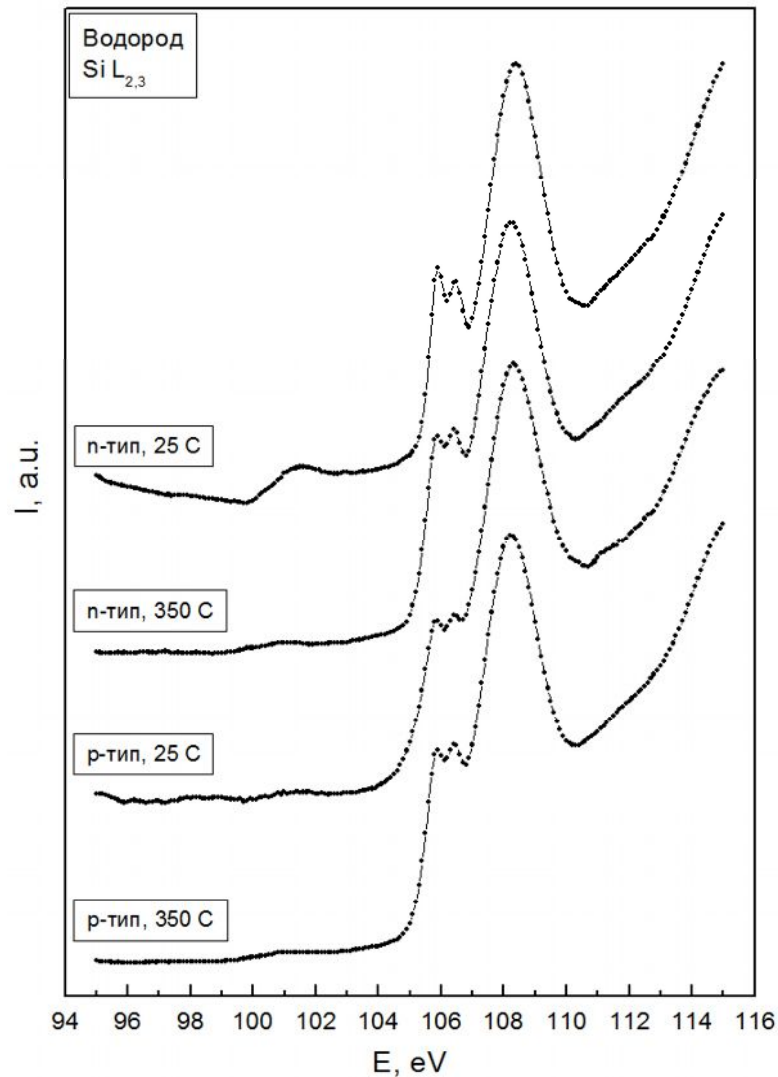


Рис. 79. Si L<sub>2,3</sub> спектры КВ исследованных пластин монокристаллического кремния после низкоэнергетической ионно-плазменной обработки в плазме водорода.

Присутствие небольшого наплыва в области энергий 100 - 104 эВ спектров КВ ряда образцов говорит о присутствии «элементарного» кремния в анализируемом слое поверхности (Рис. 79). Однако, из-за низкой интенсивности структуры края поглощения элементарного кремния (E = 100-104 эВ) трудно судить о тонкой структуре спектра в этой области и о характере его структурной сетки по степени упорядоченности, поэтому Si L<sub>2,3</sub>



спектры КВ были повторно зарегистрированы с большим накоплением в диапазоне от 98 эВ до 103 эВ.

Результаты, полученные для подложек обоих типов проводимости, приведенные на Рис. 80, подтверждают безусловное присутствие «элементарного» кремния в поверхностном слое всех исследованных образцов. Учитывая форму и положение основных особенностей краев, отсутствие в них тонкой структуры, по сравнению с с-Si, можно утверждать, что при обработке в плазме идет разупорядочение (аморфизация) поверхностных слоев.

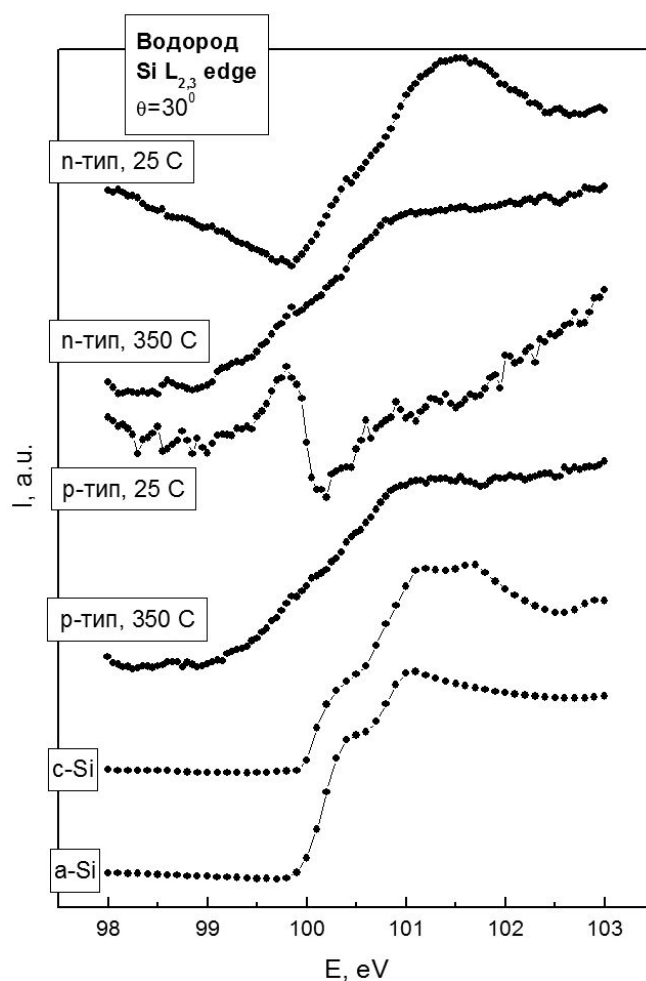


Рис. 80. Si L<sub>2,3</sub> спектры КВ исследованных пластин кремния после ионно-плазменной обработки в плазме водорода в области края поглощения элементарного кремния.

Этот результат находится в согласии с оценками влияния ионно-плазменной обработки на приповерхностную область пластин кремния. В

соответствии с [186, 187], объемная плотность упругих потерь энергии ионов, необходимая для аморфизации кремния, составляет  $(5-6) \times 10^{23}$  эВ/см<sup>3</sup>. Как показывают оценки, при использованных режимах ионно-плазменной обработки эта величина, в зависимости от типа ионов, составляет от  $1,5 \times 10^{25}$  до  $5,6 \times 10^{25}$  эВ/см<sup>3</sup>, что превышает на порядок и более необходимый порог.

Следует также отметить и следующий факт. При более внимательном рассмотрении результатов, представленных на Рис. 80, можно отметить, что сглаживание плотности состояний вблизи  $E_c$  ( $h\nu \approx 100$  эВ) может существенно отличаться. В некоторых образцах, в области  $h\nu \approx 100-102,5$  эВ, ход  $I(E)$  подобен  $I(E)$  в эталонном a-Si:H (Рис. 49).

В других образцах (Рис. 80) сглаживание плотности состояний выражено более сильно, что свидетельствует о большей степени беспорядка после ионной обработки. Кроме того, в образце (n-тип, 25 °С) главный пик плотности состояний выражен более сильно, чем в a-Si:H и c-Si. Такое снижение плотности состояний при  $E = E_c + 2,5$  эВ возможно связано с частичной кластеризацией пленки, в результате чего плотность состояний перестает быть монотонной функцией от энергии.

Наиболее интересный результат был получен для образца (p-тип,  $H^+$  25 °С), когда вместо скачка или роста плотности состояний вблизи  $E_c$  мы наблюдаем сигнал, включающий наличие провала в области после края поглощения элементарного кремния в спектре квантового выхода при больших углах скольжения СИ.

При этом уровень интенсивности спектра при 101 эВ, т.е. для области максимального поглощения элементарного кремния, в этом образце минимален из всех исследованных образцов. Исследование этого участка спектра при различных углах скольжения от 10° до 90°, что соответствует разным глубинам проникновения излучения [181], приведенное на Рис. 81, показывает, что лишь при угле 10° ход спектра ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения имеет нормальный вид, соответствующий нормальному поглощению элементарного кремния в поверхностном слое.

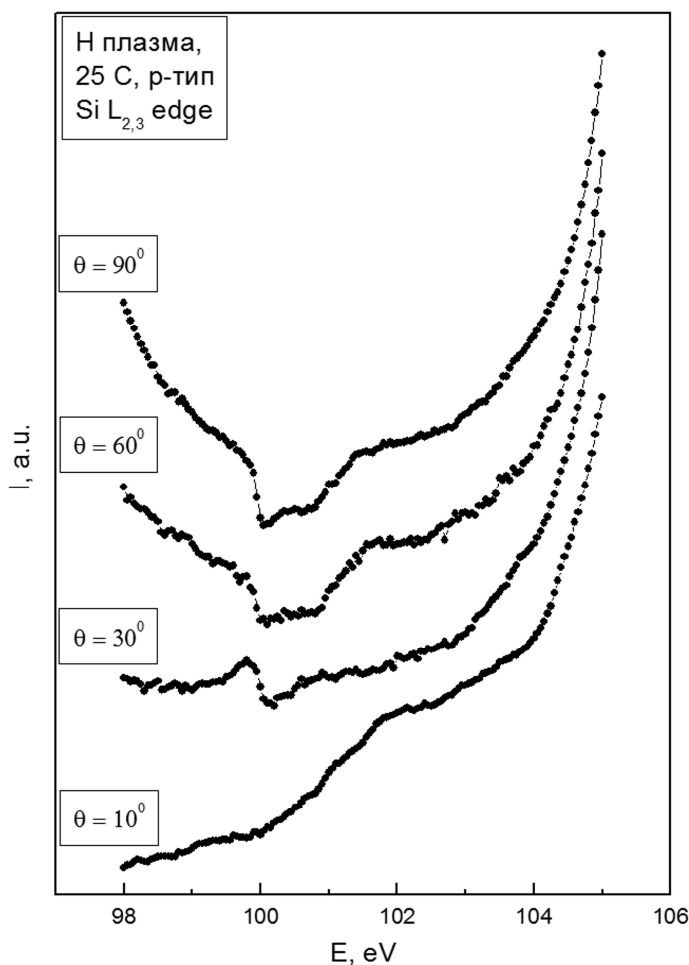


Рис. 81. Si L<sub>2,3</sub> спектры КВ исследованных пластин монокристаллического кремния после низкоэнергетической ионно-плазменной обработки в плазме водорода ( $\theta = 90^\circ, 60^\circ, 30^\circ, 10^\circ$ ).

При угле  $30^\circ$  наблюдается выше отмеченный излом в спектре при  $h\nu \approx 100$  эВ. При больших углах скольжения ( $60^\circ$  и  $90^\circ$ ) вместо роста интенсивности выхода электронов наблюдается спад интенсивности. Подобный аномальный эффект будет обсуждаться в разделе 4.2 для структур, содержащих нанокристаллы кремния в матрице SiO<sub>2</sub>, и может быть связан с эффектами аномального упругого рассеяния на частицах (кластерах), сопоставимых по размеру с длиной волны  $\sim 12$  нм [188, 189].

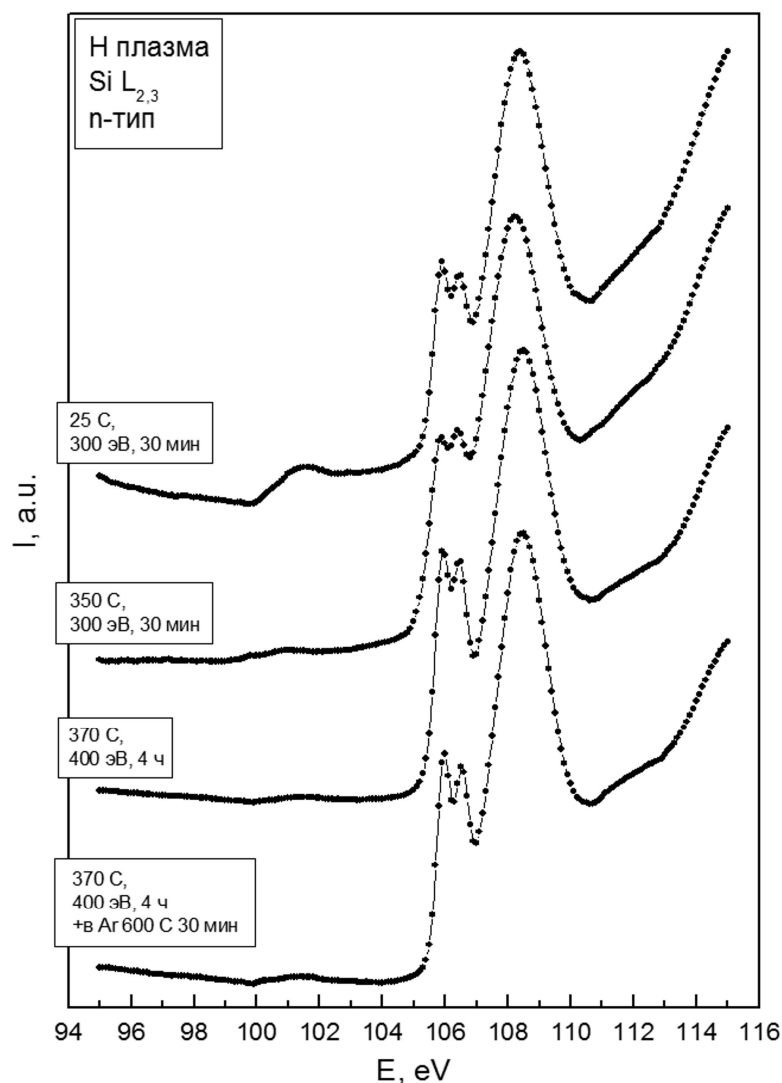


Рис. 82. Si L<sub>2,3</sub> спектры КВ исследованных пластин кристаллического кремния после низкоэнергетической ионно-плазменной обработки в плазме водорода.

При рассмотрении XANES Si L<sub>2,3</sub> спектров исследованных пластин с- Si после низкоэнергетической ионно-плазменной обработки в плазме Н при более высоких энергиях ионов 400 эВ (Рис. 82) существенных изменений не наблюдается. Отмечается снижение относительной интенсивности структуры в области края поглощения элементарного кремния, что свидетельствует о несколько более эффективном окислении в данном случае.

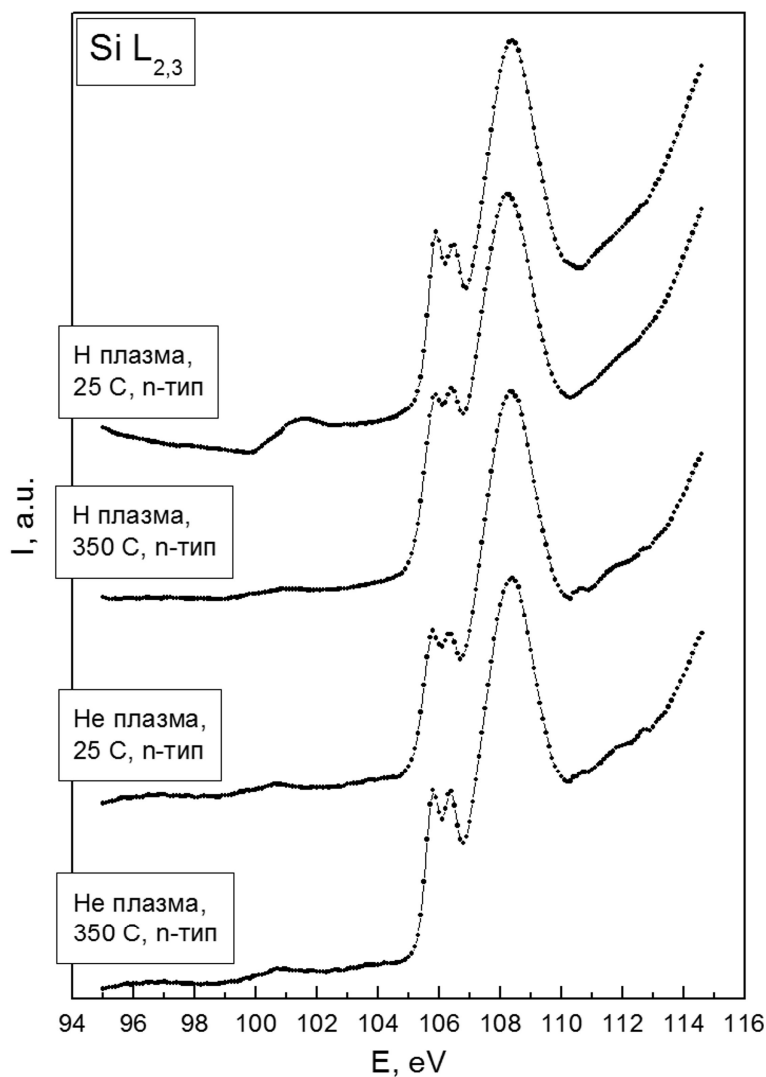


Рис. 83. Si L<sub>2,3</sub> спектры КВ исследованных пластин монокристаллического кремния n-типа после низкоэнергетической ионно-плазменной обработки в плазме водорода и гелия.

Использование для аморфизации поверхности несколько более тяжелых ионов существенно не изменяет состав и структуру поверхностных слоев. На Рис. 83 приведены Si L<sub>2,3</sub> спектры квантового выхода исследованных пластин монокристаллического кремния n-типа после обработки в атмосфере гелия и, для сравнения, после низкоэнергетической ионно-плазменной обработки в плазме водорода. Здесь можно лишь отметить, что в спектрах пластин, подвергнутых обработке в плазме гелия, также отмечается уменьшение относительной интенсивности структуры в области энергий 100-104 эВ, обусловленной переходами в свободные состояния «элементарного» кремния.

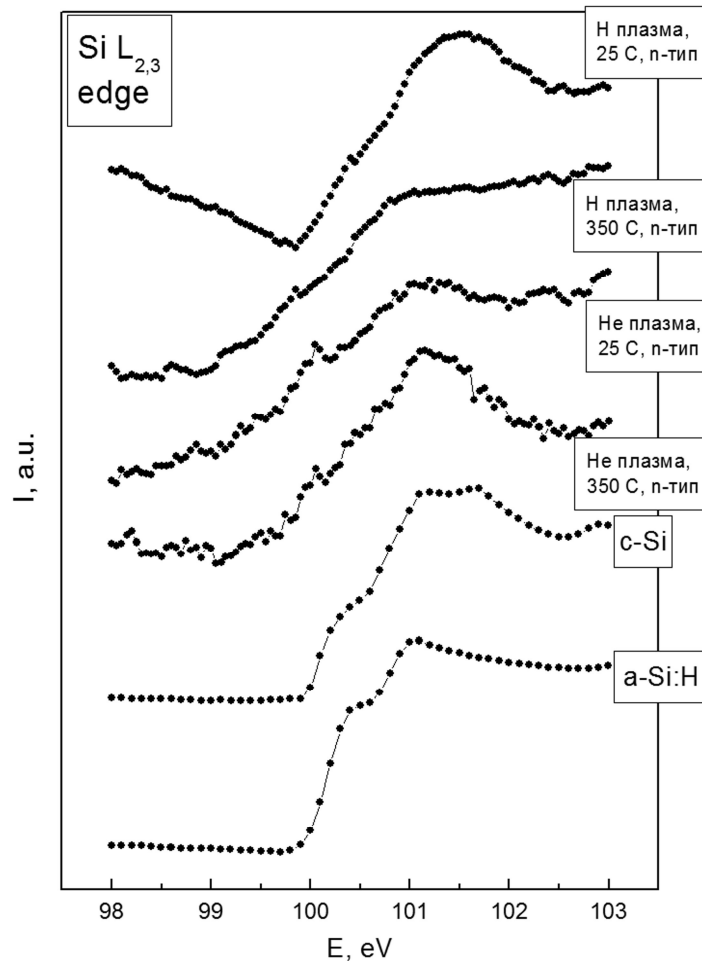


Рис. 84. Si  $L_{2,3}$  спектры КВ исследованных пластин монокристаллического кремния n-типа после низкоэнергетической ионно-плазменной обработки в плазме водорода и гелия в области края поглощения «элементарного» кремния.

При более детальном рассмотрении спектров КВ области края поглощения элементарного кремния (Рис. 84) также подтверждается присутствие сильно разупорядоченного кремния в поверхностном слое исследованных образцов.

Обработка пластин c-Si в плазме еще более тяжелых ионов аргона (Рис. 85 и 86) показывает схожие эффекты, такие как сильная аморфизация поверхности.

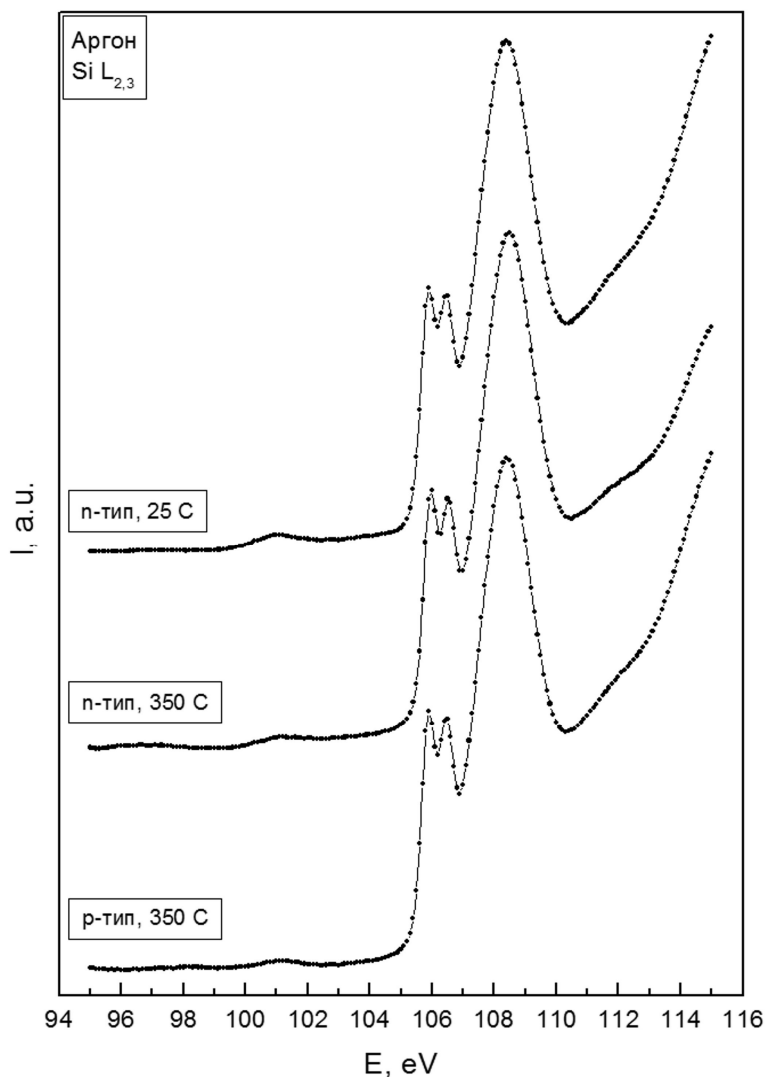


Рис. 85. Si L<sub>2,3</sub> спектры КВ исследованных пластин монокристаллического кремния после обработки в плазме аргона.

Исходя из куполообразной формы распределения плотности электронных состояний в области тонкой структуры краев рентгеновского поглощения элементарного кремния (Рис. 86), схожих со случаем, описанным для обработки в плазме водорода (Рис. 80), наличие кластеров разупорядоченного элементарного кремния также показано для пластин кристаллического кремния, обработанных в плазме аргона.

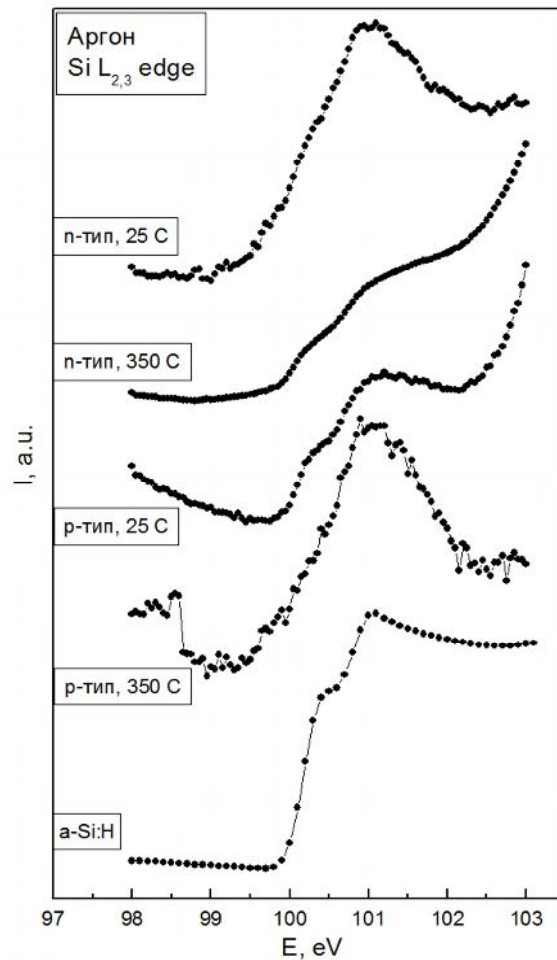


Рис. 86. Si L<sub>2,3</sub> спектры КВ в области края поглощения элементарного кремния, для исследованных пластин после обработки в плазме аргона.

Наиболее характерным и существенным отличием спектров образцов, подвергнутых обработке плазмой, от спектров КВ эталонного c-Si, безусловно является более интенсивный край поглощения в области энергий выше 104 эВ. Присутствие такого интенсивного края поглощения, очевидно, показывает существенный вклад поверхностного оксида в формирование исследуемого поверхностного слоя пластин, обработанных в плазме. То есть этот результат свидетельствует о росте толщины оксидного слоя на поверхности пластин в результате активации процесса окисления кремния в плазме, содержащей остаточную атмосферу, в том числе O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. При этом структура спектра в области 105-110 эВ, обусловленная образованием тетраэдров SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> в пленке SiO<sub>2</sub>, с ростом интенсивности сохраняет основные особенности, что свидетельствует только о количественном росте толщины оксида.



Оценка толщины оксидного слоя, формирующегося на поверхности исследованных пластин, была произведена путём сопоставления относительных интенсивностей краев поглощения в области элементарного кремния ( $\sim 100$  эВ) и диоксида кремния ( $\sim 106$  эВ), а также со спектрами КВ набора эталонных образцов с различной толщиной оксидного слоя [153]. Оценка позволила примерно установить толщину оксидного слоя после ионно-плазменной обработки пластин кремния в  $\sim 3-5$  нм, что в 3-5 раз больше толщины слоя обычного естественного оксида.

В дополнение к приведенным выше данным о толщине оксидного слоя, формирующегося на поверхности исследованных пластин, была проведена оценка этой толщины. Для оценки относительной толщины поверхностного оксидного слоя выбрано отношение интенсивностей Si L<sub>2,3</sub>-спектров в области КВ элементарного кремния I L (Si) и оксида кремния I L (SiO<sub>2</sub>), указывающее на относительный вклад спектра элементарного кремния в экспериментальные спектры (Табл. 14).

Табл. 14. Параметры Si L<sub>2,3</sub> спектров КВ «элементарного» кремния и оксида кремния.

Образец	I L(Si) / I L(SiO <sub>2</sub> )
Естественный оксид на c-Si	0.5
Естественный оксид на a-Si	0.3
H <sup>+</sup> 25° n-тип	0.17
H <sup>+</sup> 350° n-тип	0.04
H <sup>+</sup> 25° p-тип	0.04
H <sup>+</sup> 350° p-тип	0.05
H <sup>+</sup> 370° n-тип (400 эВ, 4 ч.)	0.04
H <sup>+</sup> 370° n-тип (400 эВ, 4 ч.) + Ar 600° 30 мин	0.05
He <sup>+</sup> 25° n-тип	0.09
He <sup>+</sup> 350° n-тип	0.08

В работе [153] были приведены результаты измерений методом XANES (КВ) при толщинах оксидного слоя от 0 до 7 нм, согласно которым естественный оксид на c-Si составляет около 1 нм. Учитывая, что интенсивность структуры элементарного кремния при аморфизации поверхности ионами уменьшается в 3-10 раз, то, согласно измеренным соотношениям интенсивностей (Табл. 14), толщина образующегося оксида будет выше в несколько раз (в предельном случае достигать ~ 10 нм).

Для уточнения толщин оксидных слоев нами были получены К спектры квантового выхода кремния исследованных образцов, что позволило увеличить глубину анализа до ~ 60 нм. На Рис. 87 приведены Si К спектры КВ исследованных пластин монокристаллического кремния n-типа после низкоэнергетической ионно-плазменной обработки в плазме водорода и гелия. При рассмотрении Si К – спектров КВ подтверждается присутствие элементарного кремния в поверхностном слое исследованных образцов по наличию пика края поглощения элементарного кремния на 1841.5 эВ для всех исследованных образцов.

Также следует отметить наличие наиболее интенсивной особенности оксида кремния в области энергии ~ 1847.5 эВ. Присутствие этой наиболее интенсивной в спектре особенности в распределении плотности состояний говорит о безусловном наличии слоя оксида кремния с заметно большей толщиной, чем естественный оксид.

Как и в случае Si L<sub>2,3</sub> спектров, по относительным интенсивностям указанных выше особенностей К спектров кремния была произведена оценка толщины оксидного слоя, формирующегося на поверхности исследованных пластин путем сопоставления со спектрами КВ и их параметрами для набора эталонных образцов с различной толщиной оксидного слоя [153].

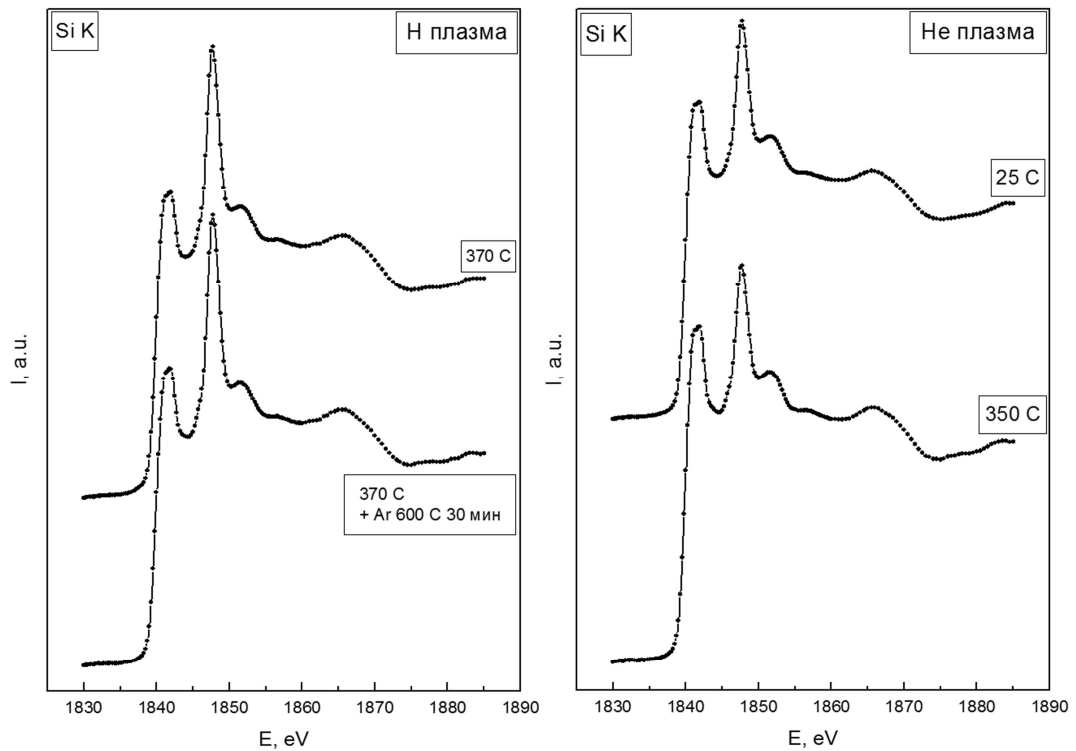


Рис. 87. Si K спектры КВ исследованных пластин монокристаллического кремния n-типа после низкоэнергетической ионно-плазменной обработки в плазме водорода и гелия.

В Табл. 15 приведено отношение интенсивностей пиков края поглощения элементарного кремния и края поглощения диоксида кремния. Заметно, что соотношение относительных интенсивностей пиков в исследуемых образцах выше, чем для естественного  $\text{SiO}_2$  на поверхности c-Si и a-Si, что говорит об увеличении толщины нанослоя  $\text{SiO}_2$  как результат обработки в плазме. Полученные данные подтверждают результаты, полученные по Si  $L_{2,3}$  спектрам квантового выхода.

Далее полученные данные были сопоставлены со спектрами КВ эталонных образцов и данными работы [153], в которой приведены результаты КВ Si K для тонких пленок  $\text{SiO}_2$  известной толщины. Опираясь на эти данные, были построены зависимости соотношения толщин краев поглощения оксида кремния и элементарного кремния, от толщины оксида кремния на подложке Si (Рис. 88). Нанесение на эту зависимость значений полученных параметров спектров КВ (Табл. 14, 15), дает увеличение

толщины оксидного слоя в среднем в 5 раз после обработки в плазме (прерывистая линия) по сравнению с толщиной естественного оксида.

Табл. 15. Отношение пиков края поглощения элементарного кремния и края поглощения диоксида кремния в К спектрах поглощения.

Образец	$I(\text{Si}) / I(\text{SiO}_2)$
Естественный оксид на c-Si	1.22
Естественный оксид на a-Si	1.06
$\text{H}^+$ 370° n-тип (400 эВ, 4 ч.)	0.67
$\text{H}^+$ 370° n-тип (400 эВ, 4 ч.) + Ar 600° 30 мин	0.66
$\text{He}^+$ 25° n-тип	0.79
$\text{He}^+$ 350° n-тип	0.84

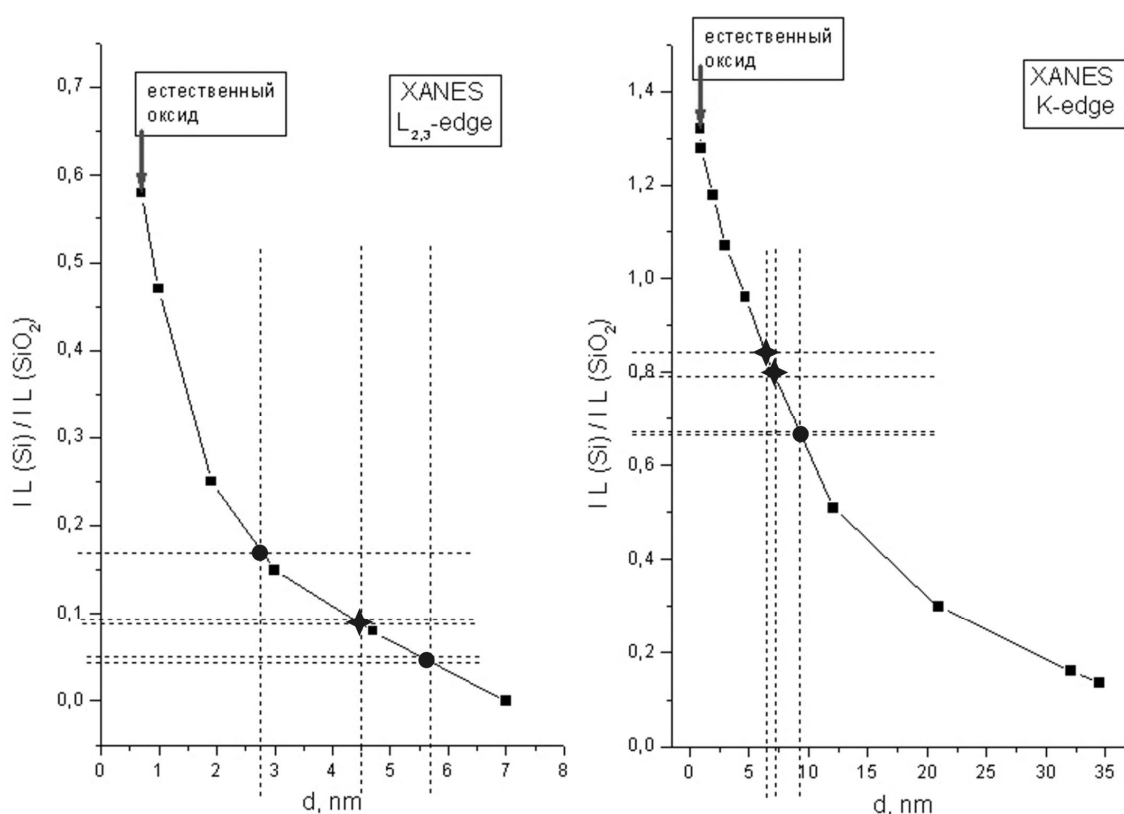


Рис. 88. Зависимость соотношения интенсивностей краев поглощения  $\text{SiO}_2$  и элементарного Si от толщины оксида кремния на подложке Si по данным работы [153]. Нанесены толщины экспериментальных образцов после обработки в плазме: круги - водород, звезды - гелий.

Отличие полученных значений для  $L_{2,3}$  и К спектров квантового выхода можно объяснить тем, что если полученные толщины слоев оксида сопоставимы с глубиной анализа ( $\sim 5$  нм) для более мягких  $L_{2,3}$  краев, то в случае более жестких К краев глубина информативного слоя составляет величину на порядок большую, что может внести существенную погрешность в оценку толщины поверхностного оксида. Тем не менее, данные К спектров квантового выхода качественно подтверждают увеличение толщины оксидного слоя в результате плазменных обработок.

Таким образом, результаты исследования электронного строения пластин монокристаллического кремния после обработки в низкоэнергетической плазме водорода, гелия и аргона, методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии, в том числе с применением синхротронного излучения, показывают рост толщины слоя оксида кремния обработанных пластин, по сравнению с естественным оксидом исходных пластин, как результат указанной обработки в плазме, содержащей ионы кислорода остаточной атмосферы. При этом формируемый оксид близок по своей структуре к нормальному термическому оксиду.

Показано, тем не менее, что поверхностные слои всех пластин после обработки содержат аморфный кремний. При этом предполагается возможная кластеризация кремния в поверхностных слоях, как результат обработки в плазме [188 - 191].

В заключении отметим, что авторы [28], формируя аналогичные образцы путем аморфизации пластин кремния в низкоэнергетической плазме водорода при схожих режимах, провели исследование их излучательных свойств, в результате чего наблюдалась видимая фотолюминесценция (данные приведены в Главе 1, совместно со спектром фотолюминесценции).

ФЛ, показанная авторами [28], имеет комплексную природу, где не только кислород, но также и водород имеет значение для наблюдения излучения в видимой части спектра. При этом происхождение ФЛ свойств в таких структурах, содержащих аморфизированный окисленный слой на

поверхности пластин кристаллического кремния, объясняется возникновением Si-O-H комплексов в структурах толщиной  $\sim 100$  нм, которые образуются в процессе плазменной гидрогенизации [28].

Таким образом, результаты данного раздела показывают, что аморфный кремний, находящийся на поверхности нанокристаллических столбов пористого кремния и плавно окисляющийся при длительном взаимодействии с атмосферой, может вносить существенный вклад в трансформацию ФЛ в видимой области при старении пористого кремния.

### **3.5. Модельные представления о фотолюминесценции нанопористого кремния по данным рентгеновской спектроскопии**

На Рис. 89 представлены результаты совмещения в единой энергетической шкале экспериментально полученных краёв зоны проводимости и валентной зоны для образцов пористого кремния с ориентацией подложки  $\langle 111 \rangle$  и временем травления 10 минут. Заметим, что время травления определяет толщину пористого слоя, а также размер пор в нём, что хорошо известно [6].

Согласно полученным нами данным, положение края  $E_v$  практически не зависит от пористости ПК, а край  $E_c$  с увеличением пористости немного сдвигается от  $E_v$ , то есть ширина запрещённой зоны образцов пористого кремния увеличивается с увеличением времени травления и, соответственно, пористости. Таким образом, мы наблюдаем явное проявление квантово-размерного эффекта, предполагаемое в различных моделях ФЛ пористого кремния.

Однако получаемые при этом оценки ширины запрещённой зоны  $E_g$  в  $\sim 1.1$  эВ (Рис. 89) соответствуют ближнему ИК-диапазону, а не видимой области наблюдаемой фотолюминесценции. Такое противоречие может быть объяснено тем, что мы не учитывали спин-дублетное расщепление  $L_{2,3}$ -остовного уровня на 0.6 эВ [149]. Так как  $L_2$  остовный уровень имеет большую энергию связи, то при эмиссии переходы из состояний у потолка валентной зоны на этот уровень формируют край эмиссионной полосы.

Таким образом, определяемое нами положение  $E_v = 99.0 - 99.5$  эВ соответствует расстоянию до  $L_2$ -уровня. Край квантового выхода или поглощения элементарного кремния ( $h\nu \sim 100$  эВ) представляет собой переходы с  $L_3$ -уровня, энергия связи которого меньше на 0.6 эВ, на состояния вблизи  $E_c$ . Тогда для правильной оценки  $E_g$  по Si  $L_{2,3}$ -спектрам необходимо рассматривать переходы с участием одного и того же основного уровня в эмиссии и поглощении. Так как  $E_v$  в эмиссии определяется переходами на  $L_2$ -уровень, то и в поглощении надо рассматривать переходы с этого уровня в зону проводимости. В работе [149], в которой удалось разложить  $L_{2,3}$  спектры поглощения кристаллического и аморфного кремния, показано, что  $L_2$ -край находится выше на 0.6 эВ  $L_3$ -края. Следовательно, к наблюдаемой нами  $\Delta E_g$  между краями эмиссии и поглощения надо добавить 0.6 эВ. В этом случае мы получим значение близкое к 1.8 эВ.

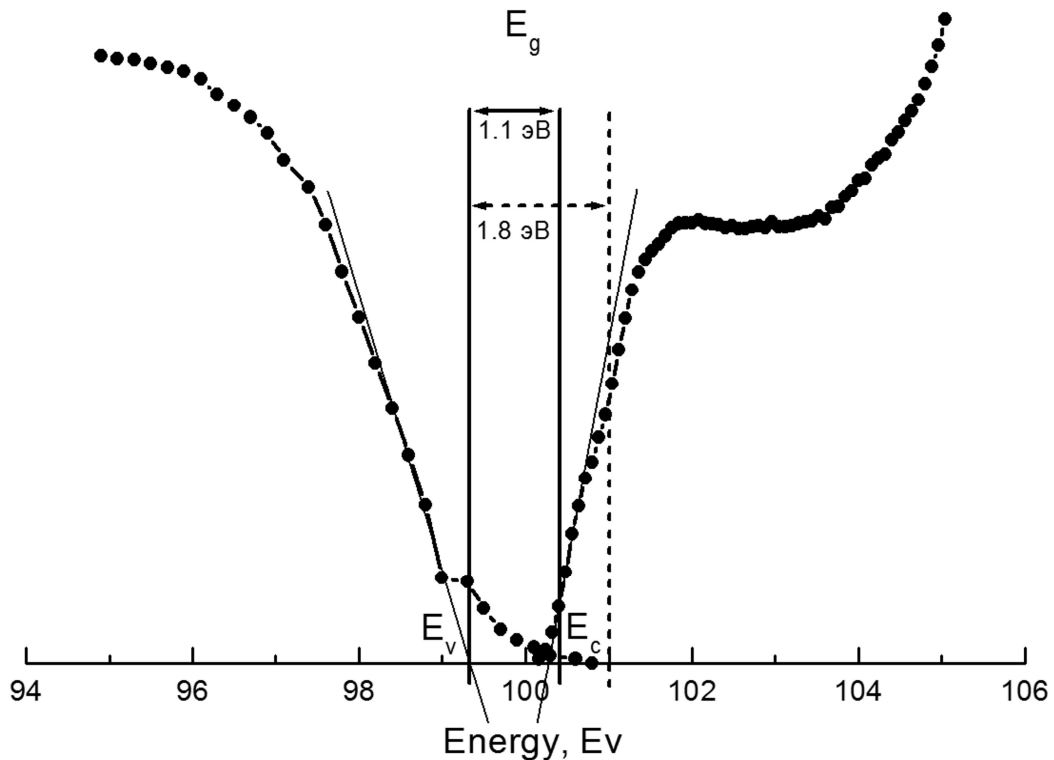


Рис. 89. Электронно-энергетическая структура образцов пористого кремния и оценка ширины запрещенной зоны по результатам совмещения данных УМРЭС и КВ в единой энергетической шкале.

Кроме того, рентгеновские спектры эмиссии и спектры квантового выхода отражают распределение электронных состояний в определённом объёме, содержащем наноразмерные объекты разного размера и состава, а согласно нашим данным, пористый кремний, проявляющий эффективную фотолюминесценцию, представляет собой сложную многофазную структуру, состоящую из нанокристаллических столбиков, покрытых аморфным кремнием и оксидом, как нестехиометрическим  $\text{SiO}_x$ , так и близким к  $\text{SiO}_2$ . Как показывают вышеприведенные данные, соотношение этих фаз зависит от типа подложки и последующего старения.

В спектрах фотолюминесценции могут проявляться только те нанокристаллические Si образования, размеры которых снимают ограничение по квазиимпульсу в результате квантово-размерного эффекта. Обнаруженное нами смещение положения дна зоны проводимости с увеличением времени травления только свидетельствует в пользу квантово-размерного эффекта и коррелирует с литературными данными [см. например 1, 20, 27]. В зависимости от размеров нанокристаллов эта ФЛ может менять свое спектральное положение [9, 27].

С другой стороны, в исходном ПК содержатся оксидные фазы, в том числе близкие к SiO, что также может вносить существенный вклад в ФЛ свойства, а выдержка на воздухе, как это показано, приводит и к доокислению поверхностных слоев до  $\text{SiO}_2$ . Эти данные находятся в согласии с моделями ФЛ, предполагающими наличие излучательных центров ФЛ ПК на дефектной границе Si-SiO<sub>x</sub> (связи типа Si-O или Si-OH) [192-194].

Таким образом, полученная нами оценка  $E_g$  в исходном ПК в 1.7 - 1.8 эВ примерно соответствует максимуму фотолюминесценции в 1.77 эВ, причем меньшая интенсивность ФЛ в ПК на подложке КЭС соответствует менее развитой структуре, согласно РЭМ данным, при примерно одинаковом фазовом составе. Выдержка на воздухе приводит к образованию на поверхности ПК субоксида кремния. Ширина запрещенной зоны в  $\text{SiO}_{1.3}$ , согласно литературным данным, около 4 эВ [195], но поскольку в нем много



различных дефектов, включая атомы неокисленного кремния, то в запрещенной зоне может наблюдаться спектр дополнительных уровней. Кроме того, с учетом энергии связи Si 2p уровня в SiO (101.0 эВ) и положения экстраполированного края в рентгеновской эмиссии (99 эВ), потолок валентной зоны должен находиться на 1 - 1.5 эВ ниже, чем в nc-Si и a-Si. Поэтому с учетом того, что субоксид находится на поверхности, возможны оптические переходы как внутри субоксида, так и перекрестные переходы на границе Si - SiO<sub>x</sub>. Следовательно, наблюдаемый нами коротковолновый сдвиг ФЛ можно объяснить формированием субоксида кремния на поверхности наночастиц кремния.

Кроме того, следует учесть, что при окислении нанокристаллов и наночастиц кремния их собственные размеры должны уменьшаться. В результате этого также должен увеличиваться энергетический зазор между занятыми и свободными состояниями.

На Рис. 90 представлена модельная энергетическая схема возможных оптических переходов в нанопористом кремнии, учитывающая изменения фазового состава при старении. Показан нанокристаллический столбик (наноразмерное образование) кремния (nc-Si), покрытый слоем переосажденного аморфного кремния (a-Si), субоксидом и/или диоксидом кремния (SiO<sub>x</sub> и SiO<sub>2</sub> соответственно). Также стрелочками на Рис. 90 показаны возможные оптические переходы, включающие как переходы в пределах энергетических уровней одной фазы, так и возможные межфазные излучательные переходы. Пунктирными линиями выделено как уменьшение содержания кристаллической фазы элементарного кремния (что связано с образованием нанокристаллов малых размеров), так и увеличение общей доли оксидных фаз в случае подложек КЭФ, что приводит к их более интенсивной фотолюминесценции, по сравнению с подложками КЭС. Таким образом, модель фотолюминесцентных свойств и их эволюции в зависимости от времени выдержки на атмосфере и типа подложки представлена на Рис. 90.

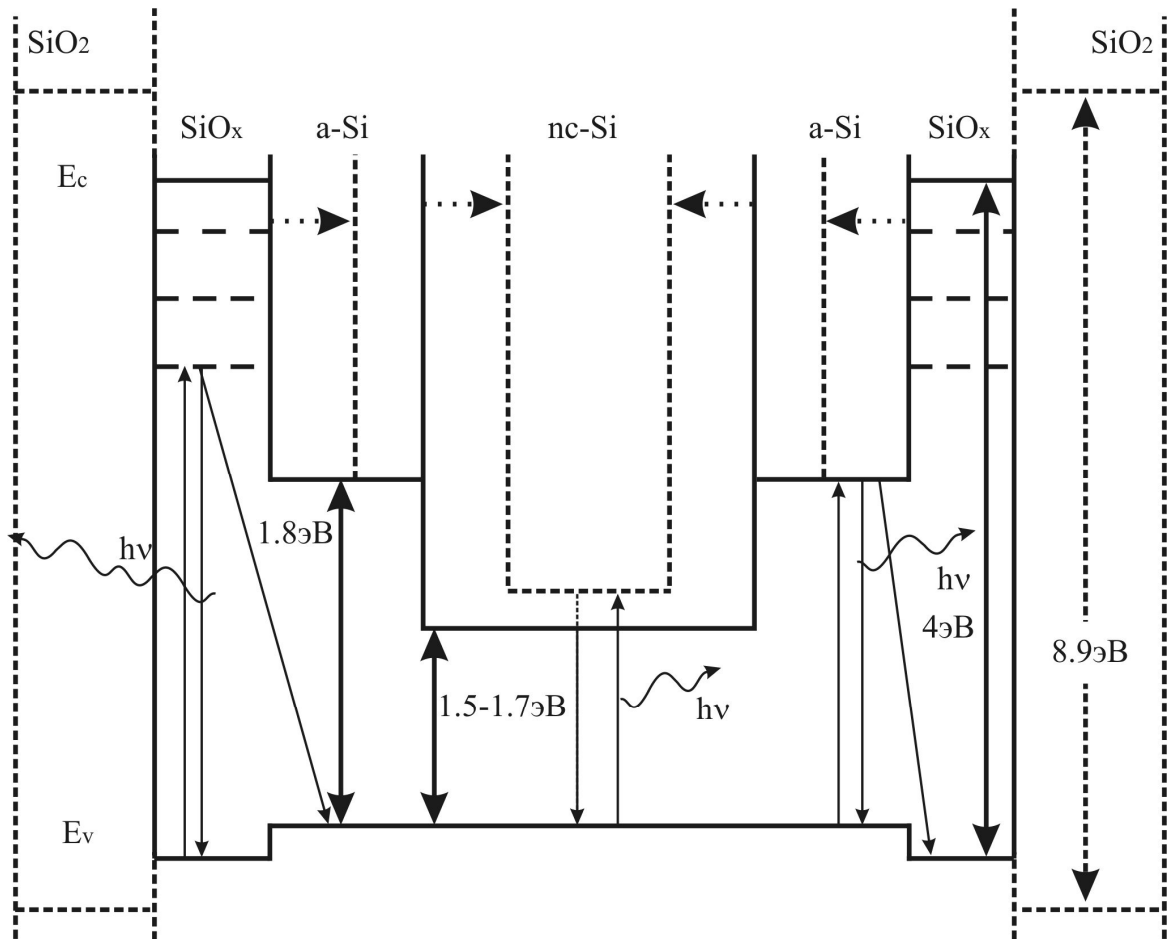


Рис. 90. Модель фотолюминесценции пористого кремния и эволюции ее свойств. Цифрами указаны значения ширины запрещенных зон соответствующих фаз и возможные оптические переходы в НПК.

Анализируя все вышесказанное и сопоставляя данные по закономерностям и особенностям формирования распределения плотности электронных состояний валентной зоны и зоны проводимости поверхностных нанослоев пористого кремния, следует, что в исходном ПК люминесцирует нанокристаллический кремний, покрытый слоем аморфного кремния. Затем, в процессе образования субоксида начинается его фотолюминесценция, смещенная в коротковолновую сторону. Дальнейшее уменьшение интенсивности пиков ФЛ, наблюдаемое нами для обоих типов использованных подложек, связано с постепенным «зарастанием» пористого слоя стехиометрическим оксидом с большей шириной запрещенной зоны.

### 3.6. Выводы

В заключении отметим, что в данной главе показано следующее. Показаны изменения в распределении плотности электронных состояний сложной многофазной системы - нанопористом кремнии различного типа. Установлено, что электронно-энергетическое строение зависит как от степени пористости, так и от типа проводимости (и легирования) используемой подложки. Показано существенное изменение в энергетическом спектре электронов при эволюции пористого слоя в процессе естественного старения. Показано увеличение толщины слоя  $\text{SiO}_2$ , покрывающего пластины кристаллического кремния, аморфизированные в низкоэнергетической плазме  $\text{H}^+$ ,  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ .

На основании полученных данных установлена связь пористости кремния с энергетическим положением дна зоны проводимости. Уточнена предложенная модель фотолюминесценции нанопористого кремния, позволяющая объяснить эволюцию его фотолюминесцентных свойств.

## **ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ АТОМНОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОКЛАСТЕРЫ/НАНОКРИСТАЛЛЫ КРЕМНИЯ**

Задачей данного цикла исследований было получение информации об особенностях формирования атомной структуры, электронного строения и оптических свойств наносистем, содержащих массивы нанокристаллов/нанокластеров кремния в зависимости от способа их формирования в диэлектрической среде с помощью методов ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии, а также спектроскопии квантового выхода, с привлечением данных электронной микроскопии, фотоэлектронной спектроскопии и ряда других методов. Проявляемые оптические свойства в данных структурах будут зависеть от размеров нанокристаллов, наличия в них искажений в структуре, характера и состава границ с диэлектрической матрицей, а также концентрации и распределения нанокристаллов. Таким образом, представляют интерес исследования локальной атомной и электронной структуры указанных систем в зависимости от методов и условий формирования [196-204]. Особенности технологии при формировании исследованных образцов представлены в разделе 2.4.

### **4.1. Плотность состояний и особенности формирования в слоях оксидов кремния кластеров и нанокристаллов после ионной имплантации $\text{Si}^+$ в матрицу $\text{SiO}_2$**

Одним из наиболее перспективных методов получения кластеров и/или нанокристаллов кремния является имплантация ионов кремния в диэлектрические пленки [205, 206]. Требуемые дозы ионов составляют величину  $\sim 10^{17}$  см<sup>-2</sup>, с последующим радиационным отжигом при температуре  $\sim 1100^\circ\text{C}$ . Имеются отдельные, относительно новые методы воздействия, которые позволяют стимулировать процессы образования

нанокристаллов или непосредственно модифицировать их свойства [207-210].

Учитывая результаты этих работ, в данном разделе представлены результаты исследования возможности и особенностей формирования массива нанокристаллов кремния в матрице  $\text{SiO}_2$  при ионной имплантации кремния дозой  $10^{17} \text{ см}^{-2}$  и последующим отжигом при температуре  $1100^\circ \text{C}$  в атмосфере азота в течение двух часов (см. раздел 2.4.2). Проведенные в Нижегородском госуниверситете исследования сколов этих образцов методом высокоразрешающей электронной микроскопии (Рис. 58) показали наличие в матрице  $\text{SiO}_2$  кластеров размеров  $\sim 2\text{-}3$  нм независимо от способа набора дозы имплантации. Фурье-фильтрация наиболее яркой из частиц показала возможность упорядочения атомов кремния внутри этих частиц. Однако однозначно утверждать, что представляет собой наблюдаемый массив частиц - упорядоченные образования или аморфные, на основании таких данных сказать нельзя. В то же время спектры квантового выхода чувствительные к локальному окружению атомов дают усредненную информацию по площади засветки пучка, то есть несколько квадратных миллиметров. Рассмотрим эти результаты на Рис. 91, где представлены Si  $L_{2,3}$  спектры квантового выхода первой серии образцов 01, 02 и 03 (см. раздел 2.4.2), для которых циклическая имплантация проводилась в достаточно "рыхлый" оксид, полученный влажным окислением. Если сопоставить представленные на Рис. 91 спектры с данными эталонов (Рис. 49), то можно отметить, что в Si  $L_{2,3}$  спектрах исследованных образцов, в области, характерной для элементарного кремния ( $h\nu \sim 98 - 104 \text{ эВ}$ ), наблюдается слабо выраженная структура, проявление которой зависит от количества использованных циклов имплантации для набора дозы. Эта область спектров КВ образцов 01, 02 и 03 приведена нами отдельно на Рис. 92. Более детальный анализ этой области энергий (Рис. 92) показывает, что при имплантации всей дозы кремния одним циклом (образец 01) в области элементарного кремния структура выражена крайне слабо [196, 197].

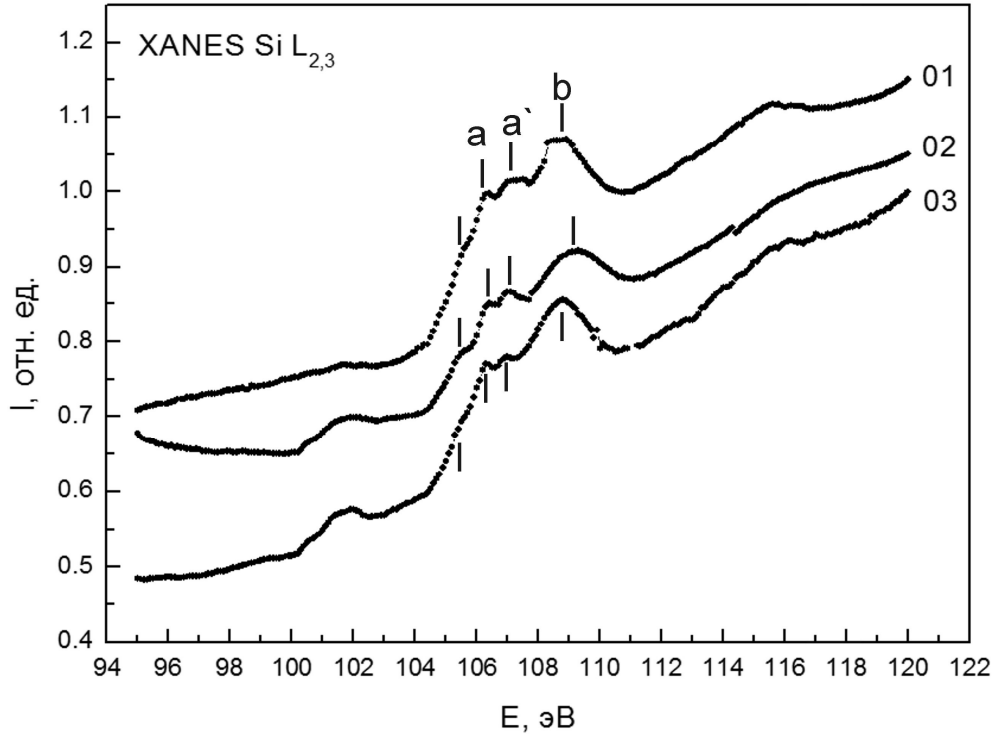


Рис. 91. Si  $L_{2,3}$  спектры квантового выхода образцов 01, 02 и 03, полученных при различном количестве циклов набора общей дозы имплантации ( $\Phi=10^{17}\text{см}^{-2}$ ) 01: 1 х  $\Phi=10^{17}\text{см}^{-2}$ ; 02: 2 х  $\Phi=5\cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$ ; 03: 3 х  $3.3\cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$  в пленку  $\text{SiO}_2$ .

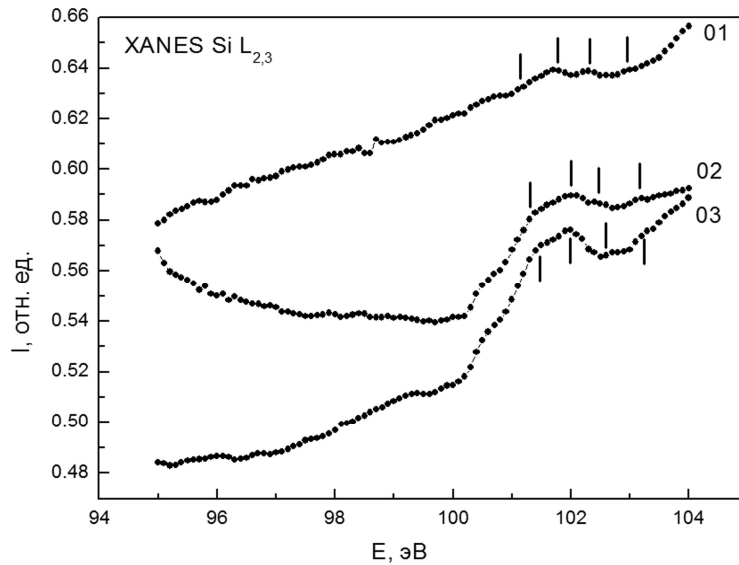


Рис. 92. Si  $L_{2,3}$  спектры квантового выхода в области краев поглощения элементарного кремния образцов 01, 02 и 03, полученных при различном количестве циклов набора общей дозы имплантации ( $\Phi=10^{17}\text{см}^{-2}$ ) 01: 1 х  $\Phi=10^{17}\text{см}^{-2}$ ; 02: 2 х  $\Phi=5\cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$ ; 03: 3 х  $3.3\cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$  в пленку  $\text{SiO}_2$ .

Разбиение дозы имплантации на два цикла явно способствует формированию частиц элементарного кремния, причем в виде нанокристаллов, так как четко обнаруживаются особенности в распределении плотности состояний характерные для c-Si (см. Рис. 49) с энергетическим положением 100.6; 101.2 и 101.9 эВ. При разбиении дозы на три цикла (образец 03) интенсивность структуры в области элементарного кремния становится выше, а тонкая структура еще более четкой и характерной для кристаллического кремния. Эти результаты говорят о том, что циклический набор дозы способствует выделению нанокристаллов кремния, по крайней мере, в поверхностных слоях (~ 5 нм) и, самое главное, способствует упорядочению атомов в формируемых частицах - то есть образованию нанокристаллов.

Кроме того, анализ тонкой структуры спектра в области, характерной для оксида кремния (Рис. 91,  $h\nu > 104$  эВ), и сопоставление этой структуры со структурой в эталонном SiO<sub>2</sub> (Рис. 49) показывает, что в случае достаточно рыхлого влажного оксида, постимплантационный отжиг не приводит к полному восстановлению структурной сетки оксида. Это хорошо видно по уменьшению относительной интенсивности максимума b относительно a и a'. Однако использование циклической имплантации приводит к лучшему залечиванию оксидной структуры и соответствующему проявлению максимума b. Очевидно, что радиационный отжиг структуры после меньшей дозы имплантации приводит к более эффективному восстановлению структурной сетки пленки (матрицы) SiO<sub>2</sub>, чем отжиг структуры после имплантации всей дозы в одном цикле [196, 197]. Отдельно следует отметить, что в Si L<sub>2,3</sub> спектрах КВ образцов 01, 02 и 03 кроме структурных особенностей характерных для c-Si и SiO<sub>2</sub> отмечается плечо при 105 эВ (Рис. 91). Наличие этого плеча может быть связано с образованием карбида кремния в поверхностных слоях после имплантации и отжига.

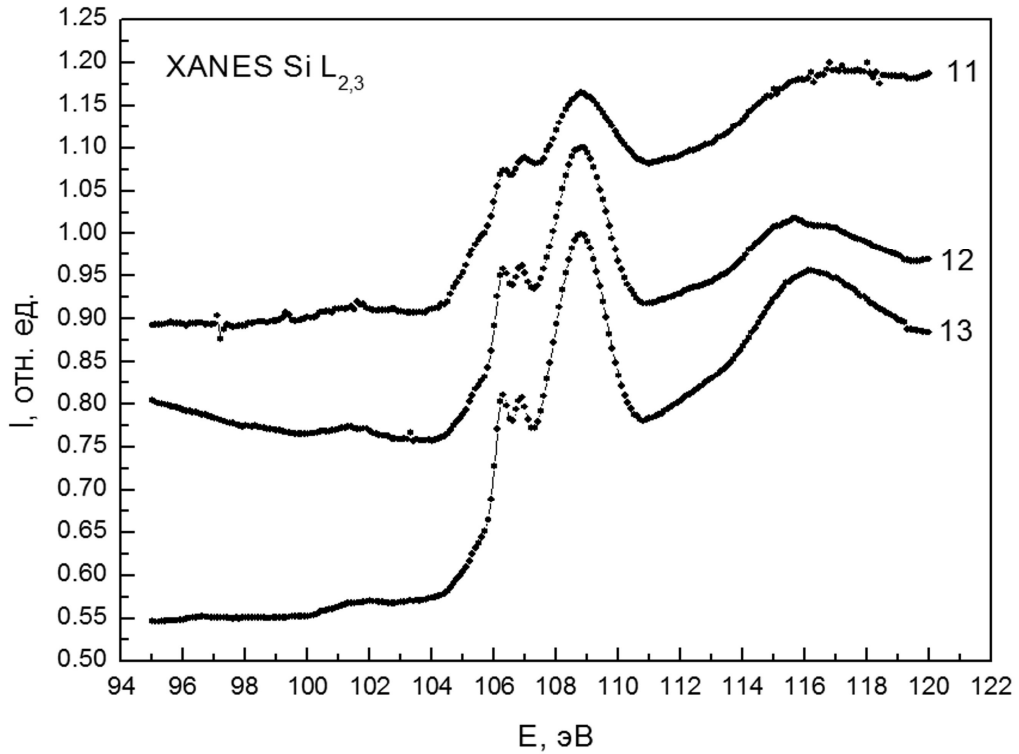


Рис. 93. Si  $L_{2,3}$  спектры квантового выхода образцов 11, 12 и 13, полученных при различном количестве циклов набора общей дозы имплантации ( $\Phi=10^{17}\text{см}^{-2}$ ) 11: 1 х  $\Phi=10^{17}\text{см}^{-2}$ ; 12: 2 х  $\Phi=5\cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$ ; 13: 3 х  $3.3\cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$  в дополнительно отожженную пленку  $\text{SiO}_2$ .

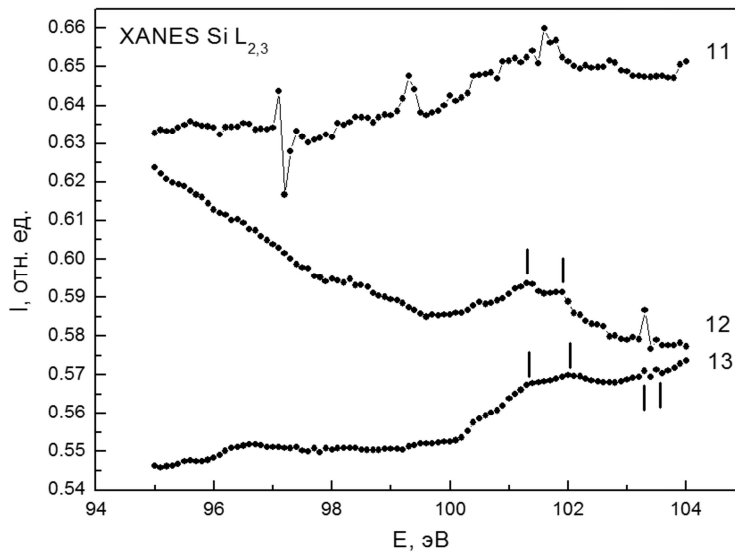


Рис. 94. Si  $L_{2,3}$  спектры квантового выхода в области краев поглощения элементарного кремния образцов 11, 12 и 13, полученных при различном количестве циклов набора общей дозы имплантации ( $\Phi=10^{17}\text{см}^{-2}$ ) 11: 1 х  $\Phi=10^{17}\text{см}^{-2}$ ; 12: 2 х  $\Phi=5\cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$ ; 13: 3 х  $3.3\cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$  в дополнительно отожженную пленку  $\text{SiO}_2$ .



При имплантации кремния в более плотный оксид после радиационного отжига структура плотности состояний в области, соответствующей оксиду, приближается к таковой в эталонном  $\text{SiO}_2$ , особенно если имплантация разделена на три цикла (образец 13). При этом наибольшие искажения структуры оксида наблюдаются при одноцикловой имплантации (образец 11), хотя они менее существенны, чем в изначально более рыхлых пленках (образцы 01, 02, 03 - Рис. 91). То есть структура оксида лучше восстанавливается при отжиге при циклической имплантации.

Анализ  $\text{Si L}_{2,3}$  спектров КВ для образцов 11, 12 и 13 в области энергетических особенностей, присущих элементарному кремнию (Рис. 93 и 94,  $h\nu = 100 - 104$  эВ), показывает, что содержание элементарного кремния в поверхностных слоях этих образцов заметно меньше. При однократном наборе общей дозы имплантации наблюдается, как и в образце 01, слабый размытый максимум, а при циклическом наборе общей дозы (образцы 12 и 13, Рис. 94) интенсивность этого максимума растет, и при этом проявляется тонкая структура, характерная для кристаллического кремния. Этот результат свидетельствует о том, что и при использовании более "плотных" пленок  $\text{SiO}_2$ , циклический набор дозы ионов кремния и последующий отжиг способствуют формированию в поверхностных слоях пленки нанокристаллов кремния. Заметно меньшее содержание этих кристаллов в поверхностных слоях, очевидно, обусловлено меньшей скоростью диффузионного перераспределения атомов кремния из глубины пленки, определяемой  $R_p$  к поверхности в более плотном по структуре оксиде [196, 197].

Таким образом, можно заключить следующее. Полученные результаты синхротронных исследований спектров КВ в наноструктурах  $\text{Si-SiO}_2$  показывают, что циклический набор дозы имплантации является более эффективным при формировании нанокристаллического кремния в поверхностном слое матрицы  $\text{SiO}_2$ . В то же время, относительное содержание нанокристаллической фазы nc-Si в поверхностных слоях  $\text{SiO}_2$  понижается при использовании матрицы с более плотным оксидом.

## 4.2. Закономерности формирования системы нанокристаллов кремния при термических отжигах пленок субоксида кремния

Для характеристики исследуемых структур рассмотрим, прежде всего, данные по их фотолюминесценции, в зависимости от условий формирования образцов. На Рис. 95 приведены спектры фотолюминесценции исходных пленок  $\text{SiO}_x$ , осажденных при температурах подложки  $T_s=250, 300$  и  $350^\circ\text{C}$  (Рис. 95 а) и тех же плёнок, отожженных при температурах  $T_a = 900, 1000$  и  $1100^\circ\text{C}$  (Рис. 95 б, в, г).

Исходная пленка, осажденная при минимальной температуре подложки, характеризуется наличием широкой полосы ФЛ в области 350-750 нм (Рис. 95 а, кривая 1) с максимумом при 575 нм (2.17 эВ). Основываясь на литературных данных, эту ФЛ можно связать с излучением, по-видимому, одновременно нескольких типов дефектных центров в пленке нестехиометричного оксида – нейтральных кислородных вакансий и парамагнитных центров типа немостикового атома кислорода [75, 211 - 215]. С увеличением температуры подложки интенсивность ФЛ в области 500-600 нм монотонно уменьшается и намечается появление плеча в области 600-700 нм. Такое поведение интенсивности связано с уменьшением общего числа дефектов в пленке и трансформацией одиночных кислородо-дефицитных центров в более сложные образования – "нефазовые" включения и аморфные кластеры Si, даже в отсутствие отжига [75, 212].

Высокотемпературный отжиг пленок  $\text{SiO}_x$  приводит к практически полному гашению дефектной фотолюминесценции и появлению полосы в области 700-800 нм, которая наиболее отчетливо выражена в пленках, полученных при температуре подложки 300 и  $350^\circ\text{C}$  и отожженных при  $1100^\circ\text{C}$  (Рис. 95 в и г). ФЛ в этой области характерна для межзонных излучательных переходов между уровнями размерного квантования в КТ Si с размером 3-5 нм [65]. Кроме того, после высокотемпературного отжига появляется максимум фотолюминесценции при  $\lambda \sim 470$  нм.

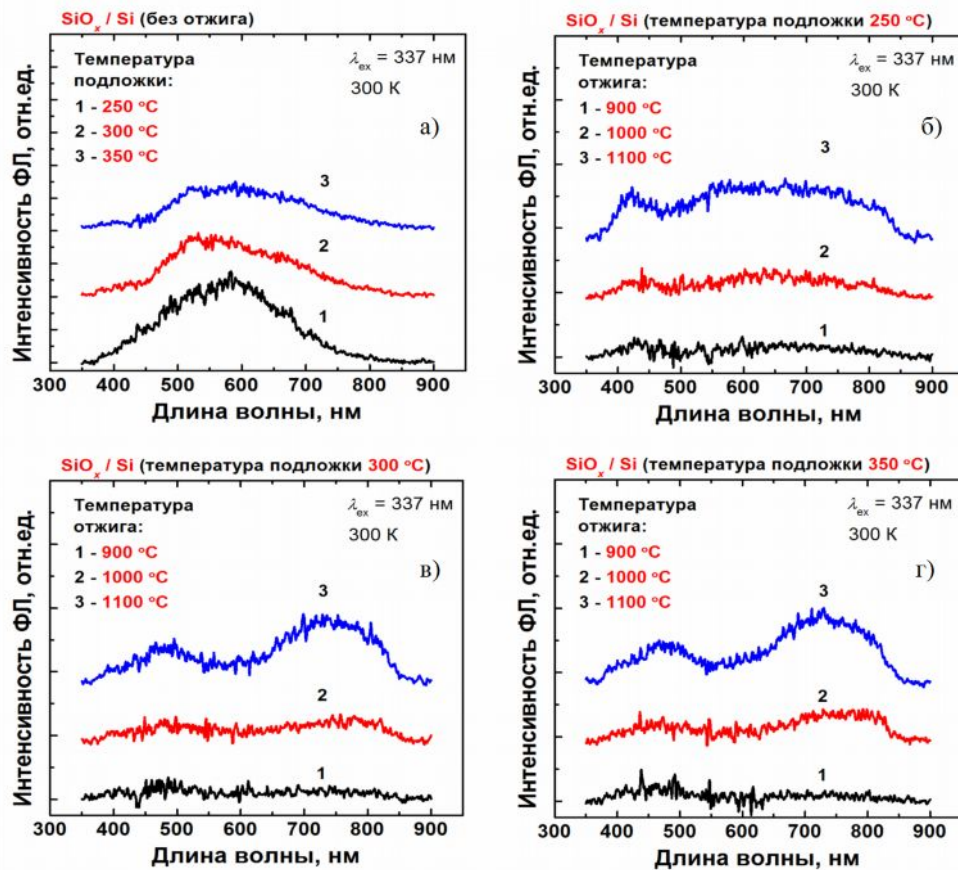


Рис. 95. Спектры ФЛ исходных пленок  $\text{SiO}_x$  (а) и пленок, отожжённых в интервале температур 900-1100 °С (б, в, г) при трех температурах подложки.

С целью уточнения фазового состава аморфных пленок были сняты рентгеновские эмиссионные Si  $L_{2,3}$ -спектры структур, представленные на Рис. 96. На нём приведены спектр исходного порошка  $\text{SiO}_2$ , из которого изготавливались плёнки, а также спектры плёнок, полученных при температуре подложки 250 °С и затем отожжённых при  $T=1000$  °С и 1100 °С. При этом глубина анализа составляла 60 нм.

Исследование энергетического спектра валентных электронов по данным УМРЭС плёнок  $\text{SiO}_x$ , позволило установить, что сразу после нанесения плёнки в ней обнаруживается значительное количество элементарного кремния. Об этом свидетельствует проявление в Si  $L_{2,3}$ -спектре эмиссии плёнки максимума с энергией, соответствующего главному максимуму кристаллического кремния (~92 эВ) (Рис. 96 и 35).

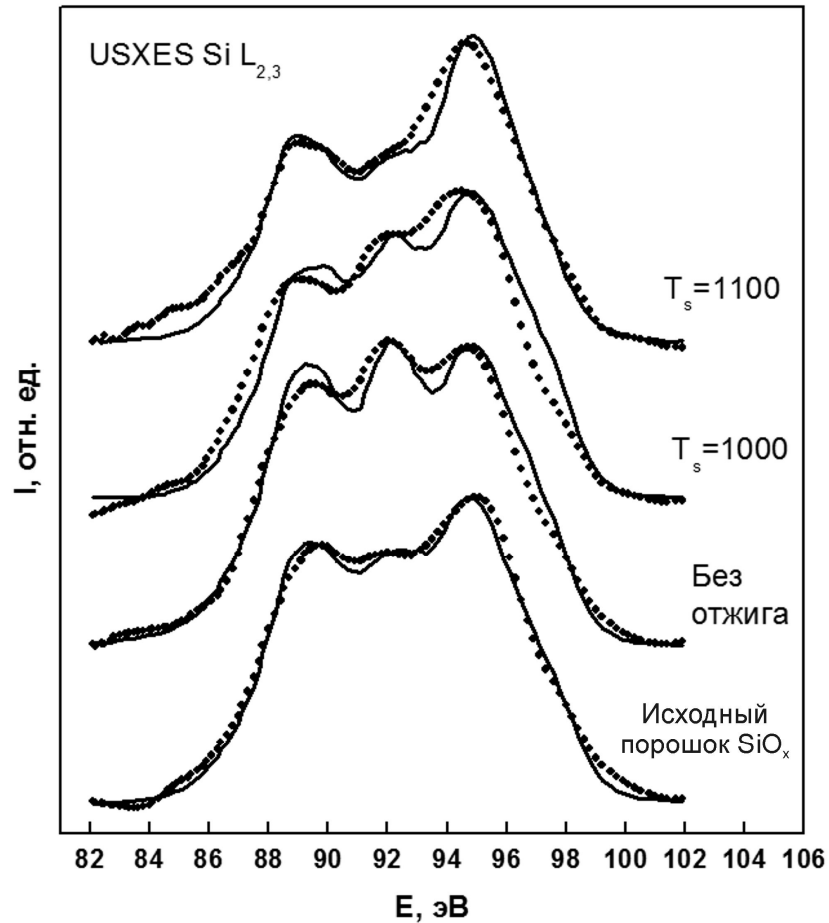


Рис. 96. УМРЭС Si  $L_{2,3}$ -спектры исходного порошка  $\text{SiO}_x$  и плёнок  $\text{SiO}_x/\text{Si}$  с  $T_s=250^\circ\text{C}$  и различными температурами отжига.

Одновременно по обеим сторонам от этого максимума проявляются два максимума, характерные для оксидов кремния ( $\sim 89,4$  эВ и  $94,7$  эВ). Более детальный анализ спектра неотожжённой плёнки с помощью моделирования показал, что она содержит около 43% нанокристаллического кремния (nc-Si),  $\sim 15\%$  аморфного (a-Si) и 42% оксида  $\text{SiO}_2$  (Табл. 16). Смоделированные спектры представлены на Рис. 96 в виде тонких сплошных линий, и степень их соответствия экспериментальным спектрам определяет точность оценки содержания эталонных фаз в анализируемом слое. Исследование Si  $L_{2,3}$ -эмиссионных спектров порошка “SiO”, из которого производилось напыление плёнок, показало по наличию более слабо выраженного максимума при 92 эВ его значительное разложение на Si и  $\text{SiO}_2$  уже на стадии хранения (Табл. 16).

Табл. 16. Фазовый состав плёнок  $\text{SiO}_x:\text{nc-Si/Si}$   $T_s=250^\circ\text{C}$  и исходного порошка  $\text{SiO}$  по данным УМРЭС.

	c-Si, %	a-Si, %	$\text{SiO}_2$ , %	$\text{SiO}_{1.3}$ , %
Исходный порошок $\text{SiO}$	22	18	43	17
Пленка без отжига	43	15	42	0
Отжиг при $1000^\circ\text{C}$	34	13	53	0
Отжиг при $1100^\circ\text{C}$	23	0	77	0

С ростом температуры отжига плёнок постепенно уменьшается относительная интенсивность максимума, соответствующего элементарному кристаллическому кремнию ( $\sim 92$  эВ), и увеличивается относительный вклад пиков, относящихся к диоксиду кремния. Однако и после отжига  $1100^\circ\text{C}$  отмечается слабая структура в спектре, обусловленная кристаллическим кремнием (23%).

Для уточнения данных по химическому и фазовому составу слоев  $\text{SiO}_x/\text{Si}$  был также применен метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС (XPS - X-ray photoelectron spectroscopy). Исследование состава плёнок производилось путём измерения энергии связи  $E_{\text{св}}$  в энергетической области основных линий кремния Si 2p и кислорода O 1s. Репером служила линия C 1s углеводородных загрязнений, приведённая к энергии 285 эВ. Глубина анализа методом XPS составляет несколько нм и зависит от кинетической энергии вылетающих электронов.

На Рис. 97 приведены спектры в области Si 2p уровня для эталонов и плёнок, осаждённых при  $T_s=250^\circ\text{C}$  до и после отжига.

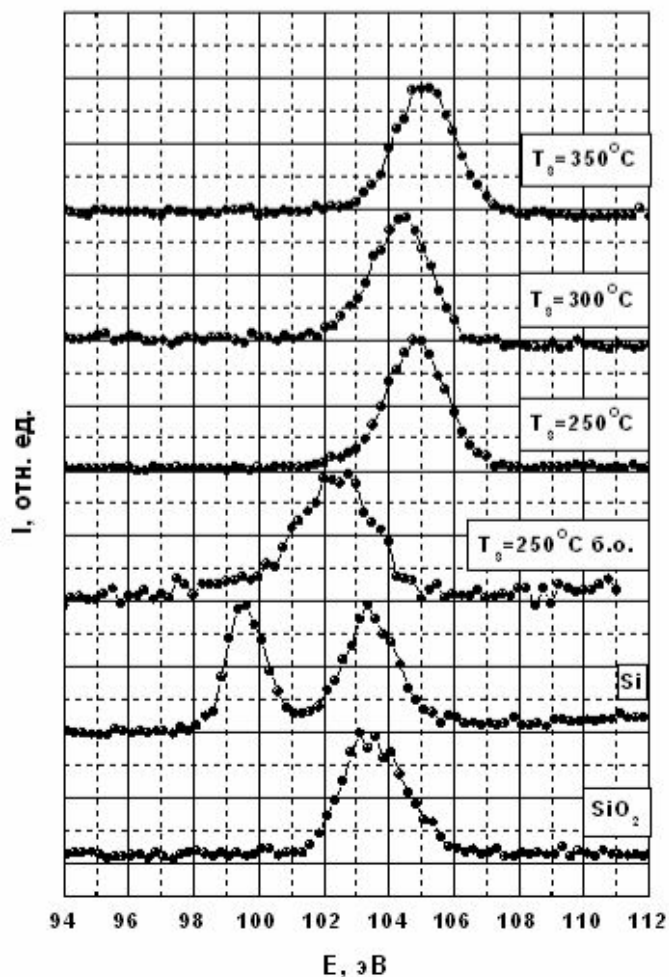


Рис. 97. Спектры РФЭС в области Si 2p уровня кристаллического кремния c-Si, термического оксида  $\text{SiO}_2$ , плёнки осаждённой при  $T_s=250^\circ\text{C}$  до и после отжига.

В Табл. 17 приведены полученные значения энергий связи основных уровней Si 2p и O 1s на поверхности исследуемых образцов, для различных температур подложки  $T_s$  и при температуре отжига  $T_a=1100^\circ\text{C}$ , вместе с известными литературными данными [216]. Измерения проводились на канале HERMON синхротрона SRC [144]. Результаты, приведённые в Табл. 17, показывают, что у поверхности неотожжённой плёнки ( $T_s=250^\circ\text{C}$ ) наблюдается только оксид кремния, но со степенью окисления меньшей, чем в диоксиде кремния, т.е. мы имеем фазу  $\text{SiO}_x$ . Об этом свидетельствует промежуточная энергия связи Si 2p-уровня (102.6 эВ) между элементарным кремнием (99.5 эВ) и диоксидом (103.3 эВ).

Табл. 17. Энергии связей Si2p и O1s уровней в плёнках и эталонах ( $C1_s=285$  эВ).

	c-Si [216]	SiO <sub>2</sub> [216]	T <sub>s</sub> =250°C без отжига	T <sub>s</sub> =250°C T <sub>a</sub> =1100 °C	T <sub>s</sub> =300°C T <sub>a</sub> =1100°C	T <sub>s</sub> =350°C T <sub>a</sub> =1100°C
Si 2p, эВ	99.5;103.3	103.3	102.6	104.9	104.5	105
	99.5	103.4				
O 1s, эВ	532.1	532.2	532	532.8	532.5	533

Анализ данных РФЭС для отожжённого при 1100 °C образца обнаруживает заметный сдвиг Si 2p уровня в сторону больших энергий связи – до 104.9 эВ, что больше, чем в стехиометрическом оксиде SiO<sub>2</sub> по нашим и литературным данным (Табл. 17). В плёнках, полученных при T<sub>s</sub>=300 и 350°C после отжига 1100°C энергия связи Si 2p – уровня оказалась равной 104.5 и 105 эВ, т.е. тоже больше, чем в эталонном SiO<sub>2</sub>. Так как при этом энергия связи O 1s-уровня тоже немного увеличивается по сравнению с SiO<sub>2</sub>, то сдвиг Si 2p-уровня не может быть объяснён только увеличением степени окисления кремния. Контроль энергии связи C 1s-уровня углерода, присутствующего на поверхности в виде загрязнения, до и после измерения Si 2p-уровня не обнаруживает более заметной зарядки поверхности этих плёнок по сравнению с другими образцами. Сдвиг Si 2p и O 1s уровней в сторону больших энергий связей ранее наблюдался [217] в тонких плёнках SiO<sub>2</sub>, полученных золь-гель методом и отожжённых в азоте, и связывался с образованием многочленных кремний-кислородных структур.

Следует отметить, что элементарный кремний на поверхности не обнаруживается ни в исходной, ни в отожжённых пленках. Однако, как указано выше, ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия свидетельствует о наличии кристаллической (нанокристаллической) фазы кремния в отожженных пленках, по крайней мере, на глубине около 60 нм.

На лабораторном электронном спектрометре Omicron Multiprobe Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского были проведены РФЭС измерения тех же основных уровней Si 2p и O 1s в образце с  $T_s=300$  °С после отжига 1100 °С, с послойным ионным травлением. Согласно этим измерениям, элементарный кремний обнаруживается после стравливания ионной пушкой на глубине примерно 60 нм (Рис. 98).

Обращает на себя внимание тот факт, что до появления элементарного кремния энергия связи Si 2p-уровня остаётся увеличенной как на поверхности, так и в глубине плёнки в пределах 104.5 – 104.7 эВ. При появлении максимума с энергией 99.3 эВ, соответствующего элементарному кремнию, энергия максимума, соответствующего оксиду, уменьшается до 103.7 эВ, что близко к нормальному значению в SiO<sub>2</sub> [216].

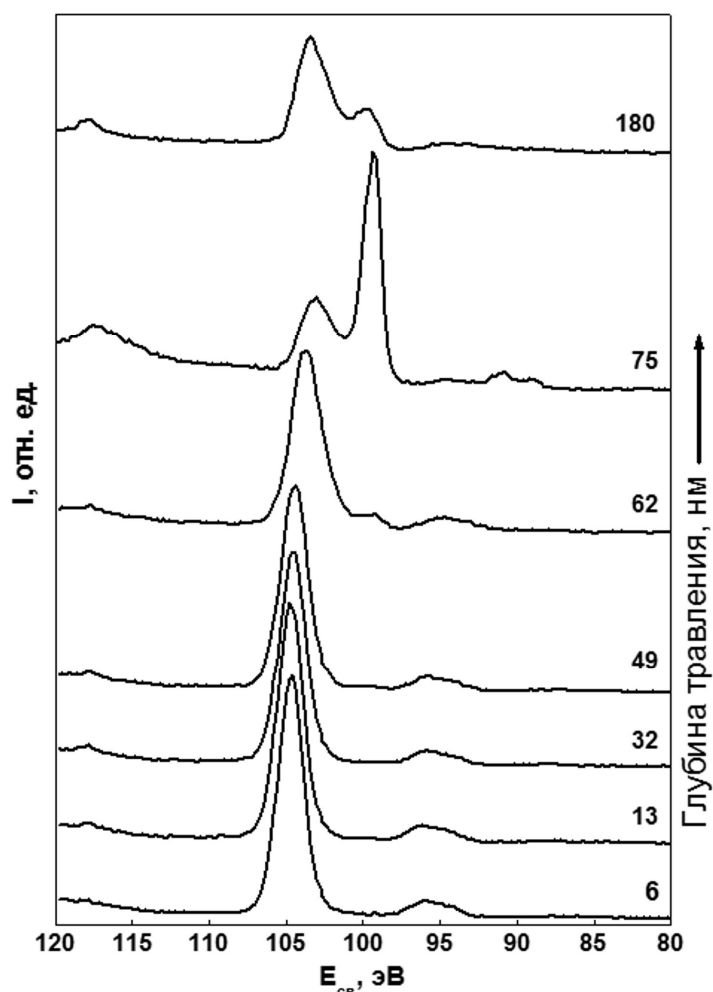


Рис. 98. РФЭС Si 2p-спектры пленки SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>:nc-Si/Si ( $T_s=300$ °С) после отжига 1100 °С, подвергнутой послойному ионному травлению.



На глубине 75 нм максимум с энергией 99.4 эВ становится основным, а с энергией 103.1 эВ перестает быть таковым, то есть на такой глубине от поверхности плёнки преобладают частицы нанокристаллического кремния. Однако после стравливания 180 нм вновь основным становится максимум, соответствующий  $\text{SiO}_2$  (Рис. 98), что свидетельствует о неравномерном распределении нанокристаллов кремния по глубине, и только после полного стравливания плёнки остаётся лишь максимум, соответствующий элементарному кремнию. Таким образом, данные XPS показывают, что в плёнке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  элементарный кремний находится в слое  $\text{SiO}_2$  на глубине  $\geq 60$  нм, что соответствует данным УМРЭС. В дальнейшем, пленки, содержащие нанокристаллы кремния nc-Si, будем обозначать  $\text{SiO}_x:\text{nc-Si}/\text{Si}$ .

Образование НК Si было подтверждено с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Поскольку толщина образца была слишком большой для прохождения электронного пучка насквозь, то кремниевая подложка сошлифовывалась с тыльной стороны до слоя  $\text{SiO}_2$ , что контролировалось по появлению светопропускания. Оставшийся слой  $\text{SiO}_2$  протравливался насквозь ионным травлением. Периферийная область получившегося сферического клина была доступна для исследования электронным пучком на глубину до 100 нм, в то время как толщина поверхностного оксида по данным РФЭС и УМРЭС составляет 60 нм, следовательно, для исследования был доступен слой  $60 < d < 100$  нм, содержащий НК Si. На Рис. 99 приведён снимок ПЭМ для структуры  $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}/\text{Si}$  полученной при  $T_s=250^\circ\text{C}$  и  $T_a=1000^\circ\text{C}$ . Как видно из рисунка, в толще плёнки  $\text{SiO}_2$  наблюдается большое количество частиц элементарного кремния с размером в несколько десятков нм. Кроме того, наблюдается небольшое количество частиц с размером от 200 до 500 нм. Распределение частиц по толще плёнки достаточно неоднородное.

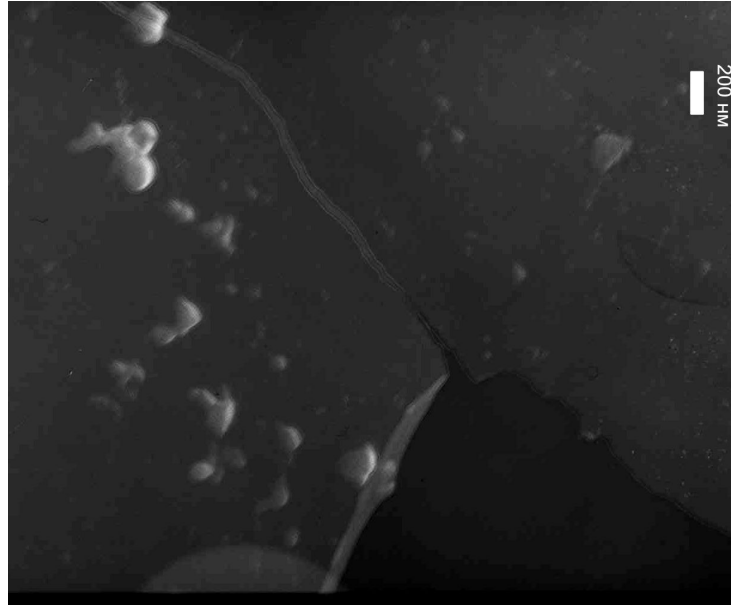


Рис. 99. Снимок ПЭМ структуры  $\text{SiO}_2:\text{nc:Si/Si}$  с  $T_s=250^\circ\text{C}$ ,  $T_a=1000^\circ\text{C}$ .

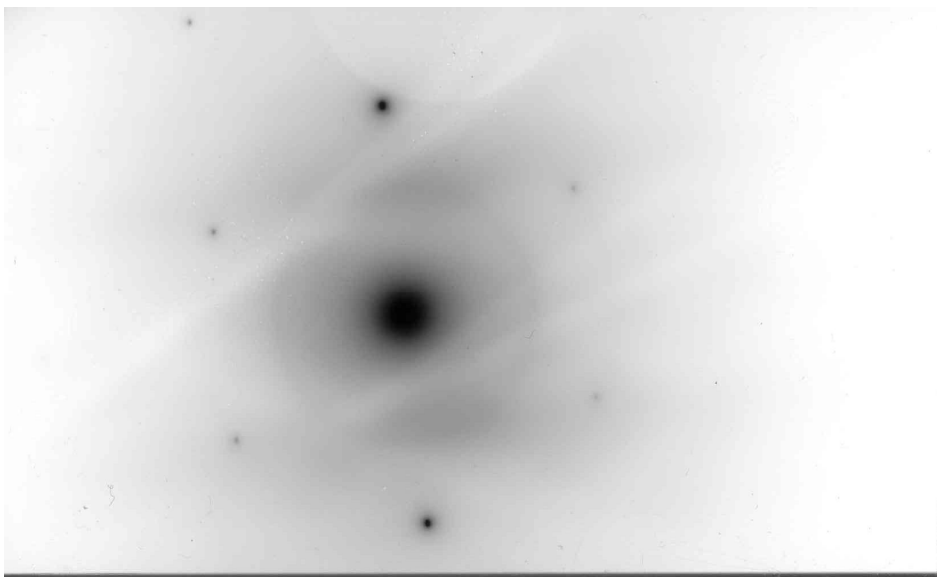


Рис. 100. Микродифракция электронного луча на структуре  $\text{SiO}_2:\text{nc:Si/Si}$  с  $T_s=250^\circ\text{C}$  и  $T_a=1000^\circ\text{C}$ .

Обращает на себя внимание тот факт, что на результатах микродифракции (Рис. 100) получились точки вместо колец, характерных для поликристаллов. Это соответствует наличию нанокристаллических образований.

Так как исследованию методом ПЭМ был доступен только верхний слой оксида  $\leq 100$  нм, то наличие фазы элементарного упорядоченного кремния во всей толще плёнки  $\text{SiO}_2$  было проверено путем рентгеновской дифракции с применением излучения  $\text{Cu K}_\alpha$ . Дифрактометрические исследования плёнок  $\text{SiO}_x$  в области  $2\theta=10-60^\circ$  позволили обнаружить дифракционный максимум, соответствующий плоскости (111) Si с  $d \approx 3.13 \text{ \AA}$  (Рис. 101). В указанном диапазоне углов в поликристаллическом Si (pc-Si) должны наблюдаться ещё два дифракционных максимума интенсивностью 35% и 19% от интенсивности первого. Однако в плёнках они не были обнаружены, в то время как в исходном порошке SiO все три линии, хотя и с малой интенсивностью, обнаруживаются (Рис. 101).

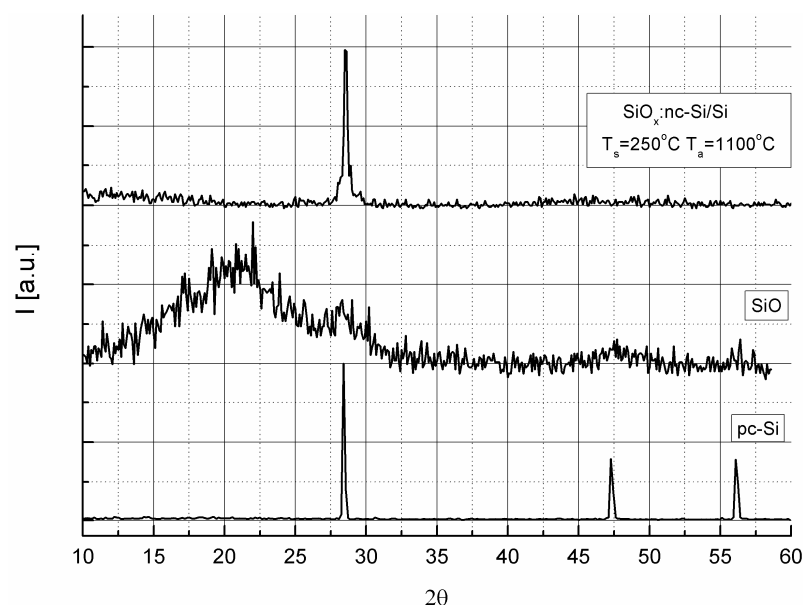


Рис. 101. Дифрактограммы поликристаллического кремния (pc-Si), порошка SiO и плёнки  $\text{SiO}_x:\text{nc-Si/Si}$ .

Это свидетельствует о том, что в случае плёнки  $\text{SiO}_x/\text{Si}$  формирующиеся в матрице  $\text{SiO}_2$  кристаллиты имеют преимущественную ориентацию, обусловленную, по всей видимости, ориентирующим действием упругих напряжений, направленных параллельно поверхности, в системе пленка–подложка. При этом наблюдается заметное уширение максимума Si в плёнках по сравнению с pc-Si (Рис. 102, Табл. 18).

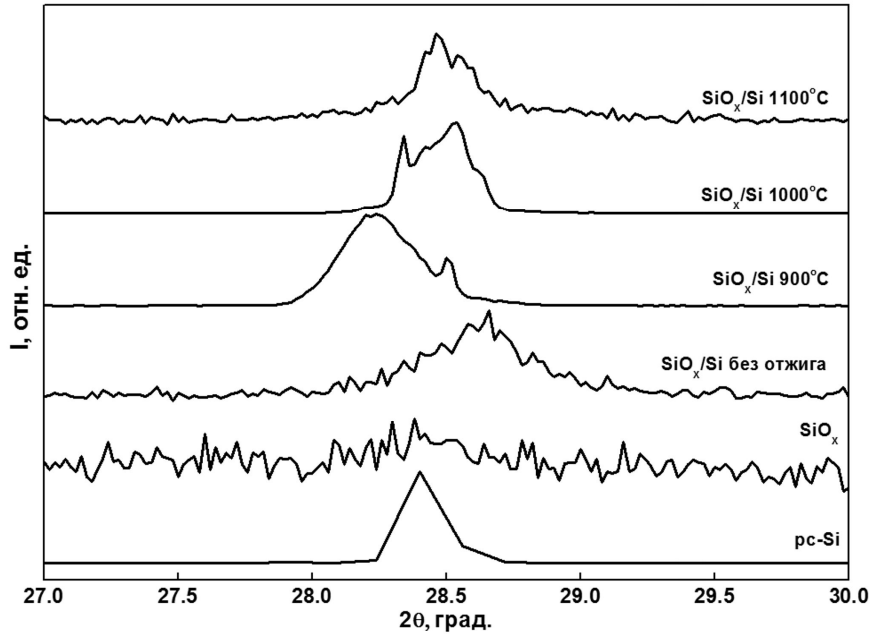


Рис. 102. Рефлекс плоскости (111) для эталонного образца кремния, исходного порошка  $\text{SiO}_x$  и кремния в плёнках  $\text{SiO}_x/\text{Si}$  с  $T_s=250^\circ$ .

Табл. 18. Дифрактометрические характеристики плёнок  $\text{SiO}_x:\text{nc-Si}$  с  $T_s=250\text{-}350^\circ\text{C}$ .

параметр	pc-Si	без отжига	900 °C	1000 °C	1100 °C
d, Å	3.13	3.12	3.16;3.13	3.13;3.15	3.14
		3.13	3.17;3.14	3.13	3.14
B, град.	0.17	0.56	0.34	0.32	0.24
L, нм	–	19	34	37	59

Наибольшее уширение наблюдается в неотожжённой плёнке, а с ростом температуры отжига уширение дифракционной линии уменьшается (Табл. 18), что связано с увеличением размеров нанокристаллов. Оценка по формуле Дебая-Шеррера:

$$L = \frac{\lambda}{\sqrt{B^2 - b^2} \cos \theta}$$

показывает, что при переходе от исходной плёнки к плёнке после отжига 1100 °С размер кристаллитов меняется в пределах от ~20 до ~60 нм (Табл. 18).

Кроме уширения дифракционной линии отмечаются изменения в положении максимума, т.е. в среднем значении межплоскостного расстояния. В неотожжённой плёнке межплоскостное расстояние имеет меньшее значение по сравнению с поликристаллом, т.е. кристаллиты испытывают сжатие со стороны матрицы. Отжиг при 900°С приводит к заметному росту интенсивности этой линии на дифрактограмме и смещению её максимума в сторону меньших углов, наблюдается плечо, соответствующее увеличенному значению межплоскостного расстояния ( $d=3.16 \text{ \AA}$ ). При этом со стороны больших углов наблюдается плечо, близкое по своему положению к  $d=3.13 \text{ \AA}$  (Табл. 18). Увеличение температуры отжига до 1000 °С вызывает обращение соотношения интенсивностей дифракционной линии в этих точках, т.е. максимуму интенсивности соответствует нормальное значение  $d$ , а плечо с меньшей интенсивностью – увеличенному значению. После отжига с максимальной температурой (1100 °С) наблюдается дифракционный максимум, практически соответствующий нормальному значению  $d$  массивного кремния. При этом уширение линий минимально и соответствует размеру нанокристаллов в 60 нм (Табл. 18).

Раздвоение дифракционной линии при отжиге свидетельствует о появлении двух видов кристаллитов Si: одни из них – с нормальным периодом решетки, другие – напряженные, с увеличенным  $d$ . В кристаллитах первого вида напряжения (которые существовали до отжига) релаксировали, скорее всего, благодаря образованию дислокаций. Кристаллиты второго типа, вероятно, содержат внутри себя нановключения частиц другой фазы, оказывающие на нанокристаллы растягивающее действие. Это могут быть, например, частицы  $\text{SiO}_x$ , оказавшиеся внутри кристаллитов элементарного кремния в результате быстрого распада монооксида и образования кластеров элементарного кремния. С ростом температуры отжига частицы  $\text{SiO}_x$  диссоциируют, кислород растворяется в междоузлиях (как в массивном

кремнии), и параметр решетки принимает нормальное значение. Не исключено, что два вида кристаллитов не перемешаны между собой, а расположены на разных глубинах. Что касается относительно небольших по размеру кристаллов с уменьшенным межплоскостным расстоянием в неотожжённой плёнке, после отжига количество их становится малым, но присутствие все же проявляется в том, что у дифракционной линии наблюдаются плечи со стороны больших  $\theta$  (меньших  $d$ ).

Перейдем к рассмотрению особенностей плотности электронных состояний в зоне проводимости исследуемых объектов. Для исходной плёнки  $\text{SiO}_x$ , полученной при температуре подложки  $T_s = 250$  °С, в области энергий края поглощения элементарного кремния 100-104 эВ наблюдается слабо выраженная структура (нижняя кривая на Рис. 103).

После отжига плёнки при 900 °С структура спектра квантового выхода в этой энергетической области становится более контрастной, но при этом она инвертируется по знаку и становится ниже уровня фона. При увеличении температуры отжига эта структура проявляется еще сильнее, но в отрицательную сторону (Рис. 103). Таким образом, в этих плёнках вместо нормальной эмиссии Оже-электронов при  $h\nu \geq 100$  эВ, обусловленной поглощением излучения кластерами элементарного кремния (как это наблюдалось нами при формировании нанокристаллов кремния в термической плёнке  $\text{SiO}_2$  при имплантации ионов  $\text{Si}^+$  и последующих высокотемпературных отжигах), мы наблюдаем аномальный выход в энергетической области, соответствующей структуре элементарного кремния (Рис. 103). Здесь надо отметить, что на рассматриваемых структурах, да и в общем, для наноструктур на основе кремния мы экспериментально наблюдали такой эффект обращения части спектра ближней тонкой структуры края поглощения впервые, в области длин волн ультрамягкого рентгеновского (синхротронного) излучения при нормальной геометрии съемки спектров квантового выхода (XANES). Мы назвали это явление "эффектом обращенной интенсивности" [198, 199].

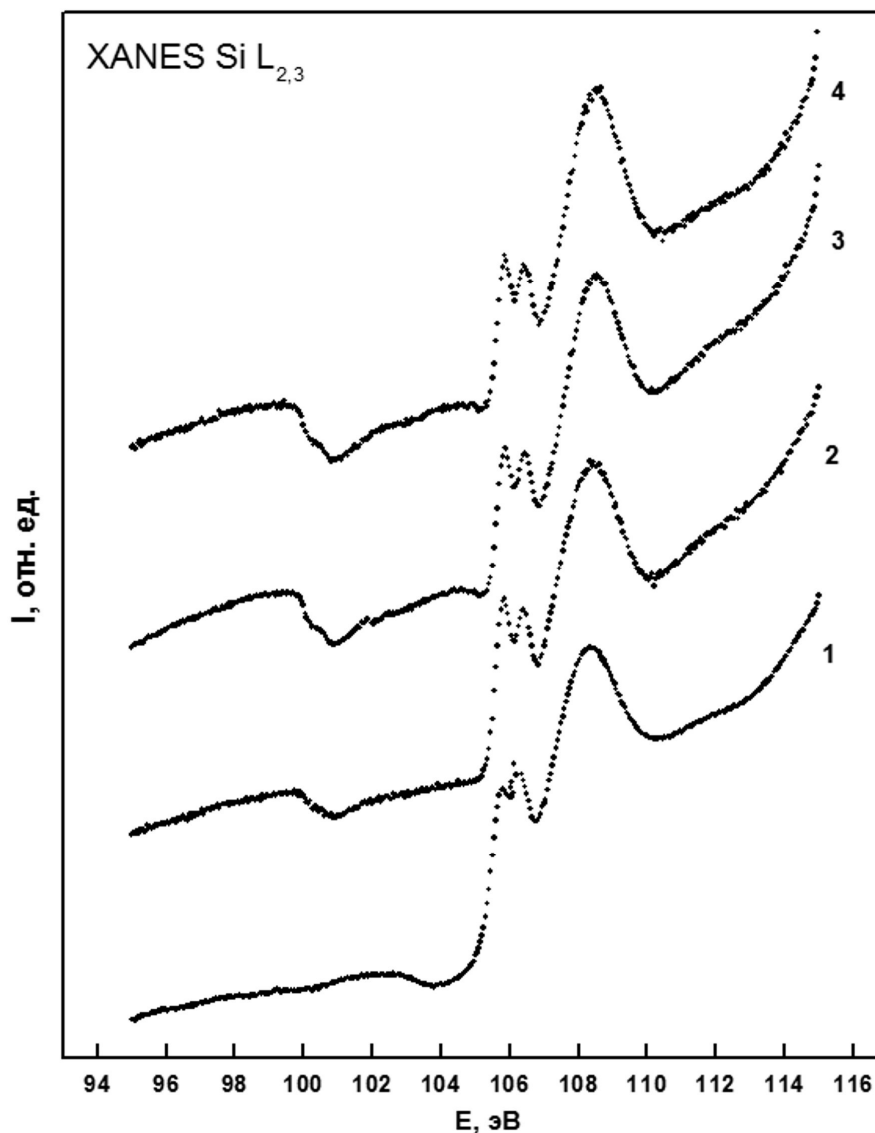


Рис. 103. Si  $L_{2,3}$ -спектры квантового выхода плёнок  $\text{SiO}_2:\text{nc-Si/Si}$  полученных при  $T_s=250^\circ\text{C}$ : 1 –  $T_a=0^\circ\text{C}$ , 2 –  $T_a=900^\circ\text{C}$ , 3 –  $T_a=1000^\circ\text{C}$ , 4 –  $T_a=1100^\circ\text{C}$  ( $\theta=90$ ).

В плёнках, полученных при более высоких температурах подложки –  $300^\circ\text{C}$  и  $350^\circ\text{C}$ , и при последующих высокотемпературных отжигах аномальное поведение спектра в области состояний элементарного кремния усиливается. Спектры КВ в области Si  $L_{2,3}$ -края для плёнок, полученных при  $T_s = 350^\circ\text{C}$  и отожжённых при температурах  $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ , приведённые на Рис. 104, подтверждают наблюдение эффекта «обращенной интенсивности».

Следовательно, обращение спектра в отрицательную область не является случайным. Причем для структур, полученных при  $T_s = 350$  °С, эффект обращения интенсивности наблюдается уже в исходной пленке, хотя и слабо (Рис. 104), а после отжигов он усиливается.

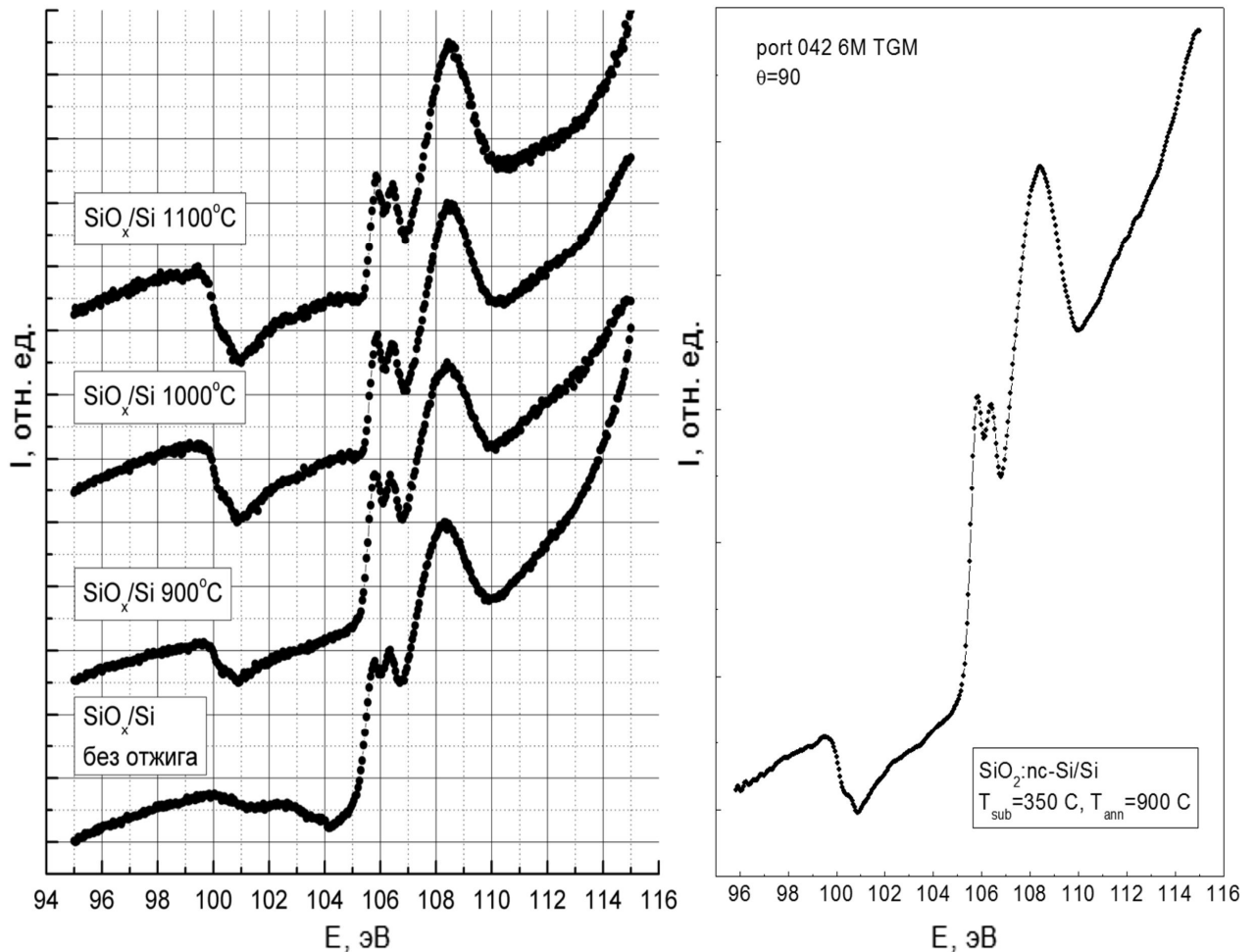


Рис. 104. а: Si  $L_{2,3}$ -спектры КВ плёнки, полученной при  $T_s=350$ °С для различных температур отжига ( $\theta=90$ ) (канал MARK V [142]). б: спектр той же пленки, после отжига при 900 С зарегистрированный на канале 6m TGM [143] при угле скольжения СИ  $\theta=90$ .

В дальнейшем такой эффект неоднократно был нами воспроизведен на различного рода каналах вывода СИ двух источников синхротронного излучения, использованных в работе (Рис. 104.б), а также повторен при отжигах пленок SiOx на кремнии [200]. По-видимому, это связано с



неоднородной структурой формирующихся плёнок, состоящей из нанокристаллов кремния в диоксидной матрице. Согласно данным РФЭС, элементарный кремний в заметном количестве наблюдается при глубине  $\geq 60$  нм, что на порядок превышает глубину анализируемого слоя КВ.

Т.к. спектры квантового выхода анализируемых образцов в данной работе получали с помощью измерения полного выхода электронов при регистрации компенсационного тока с помощью пикоамперметра, то, согласно (8), аномальный ход спектра квантового выхода для исследуемых плёнок мог быть обусловлен необычным поведением эффективного коэффициента отражения  $R(\theta)$  этих плёнок. Так как  $R(\theta)$  должен зависеть от угла скольжения, был снят спектральный ход КВ при различных углах скольжения  $\theta = 10, 30, 60$  и  $90^\circ$ . На Рис. 105 приведён спектральный ход квантового выхода для плёнки, полученной при  $T_s=250^\circ\text{C}$  и отожжённой при  $1100^\circ\text{C}$  при указанных углах скольжения. Как видно, по мере уменьшения  $\theta$  интенсивность обращённой части спектра КВ в области 100-104 эВ по абсолютному значению сначала увеличивается, оказывается наиболее выраженной при угле скольжения  $30^\circ$ , и только при угле скольжения около  $10^\circ$  спектр приобретает «нормальный» вид, но с пологим краем поглощения и со слабым проявлением особенностей, типичных для элементарного кремния. Таким образом, эксперимент показывает, что при больших углах скольжения, когда отражение должно быть близко к нулю, в плёнках  $\text{SiO}_x$  после отжига наблюдается обращённая структура квантового выхода в области, соответствующей элементарному кремнию, а при малых углах скольжения, когда коэффициент отражения мог возрасти (8) и спектральный ход квантового выхода в области  $h\nu=100-105$  эВ начинает приобретать обычный вид.

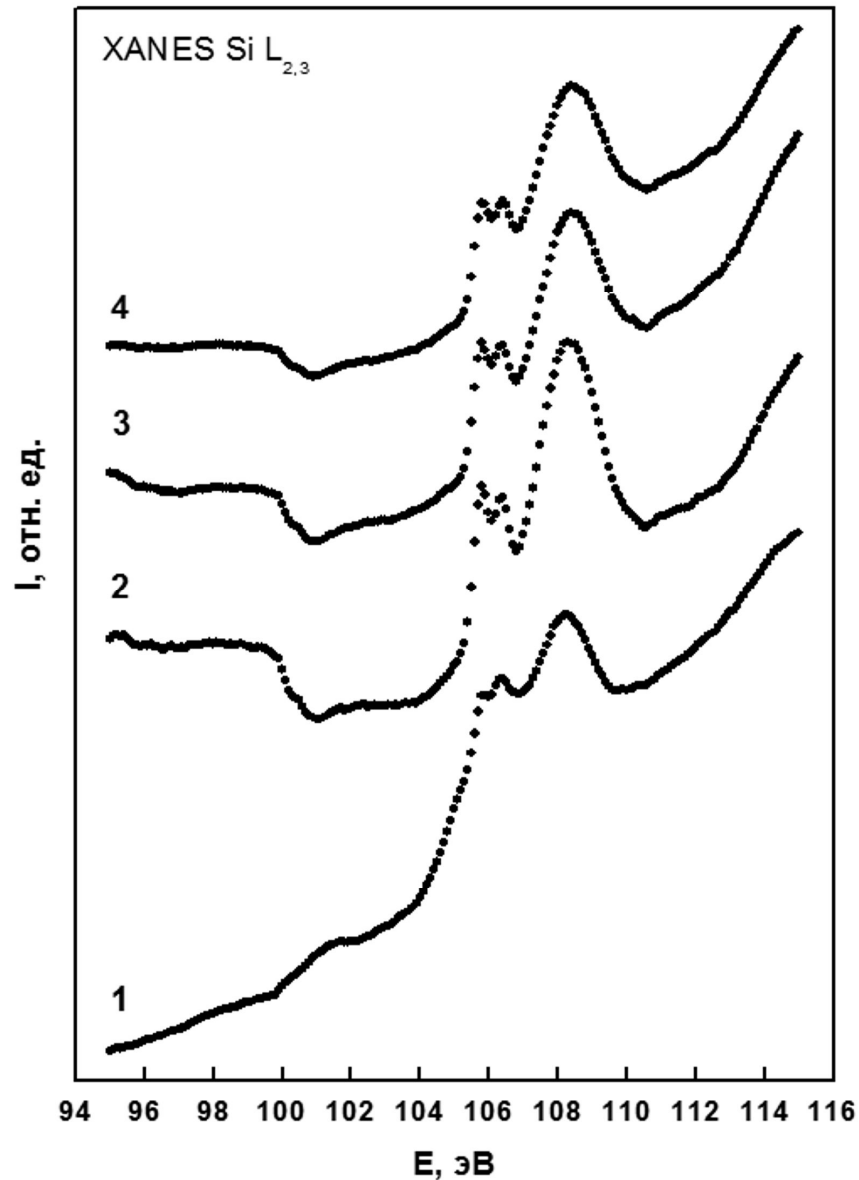


Рис. 105. Si L<sub>2,3</sub>-спектры КВ плёнки SiO<sub>2</sub>:nc-Si/Si, полученной при T<sub>s</sub>=250°C и T<sub>a</sub>=1100°C для различных углов скольжения первичного пучка: 1 – 90°, 2 – 60°, 3 – 30°, 4 – 10°.

Отметим, что в то же время, исследование угловой зависимости спектров КВ эталонных образцов SiO<sub>2</sub> и c-Si (Рис. 51) не обнаруживает никаких особенностей в поведении квантового выхода.

Аномальное поведение спектра квантового выхода и характер его изменения с уменьшением угла в наших плёнках SiO<sub>x</sub>:nc-Si/Si могут быть объяснены проявлением эффектов либо дифракции, либо интерференции в этой области длин волн, что не учтено в выражении (8). В 2001 году, на

открытии Российско-Германского канала синхротрона BESSY II в Берлине, профессором Э.П. Домашевской было отмечено, что при исследовании наноструктур с размером, сопоставимым с излучением нанометровых длин волн (ультрамягкий диапазон длин волн), не исключено, и даже более того, ожидаемо проявление различного рода рентгенооптических явлений при взаимодействии излучения (синхротронного, рентгеновского) с такими структурами, по своей природе схожих с явлениями, наблюдаемыми в видимом диапазоне - интерференцией или дифракцией.

Дифракция или интерференция могут изменять интенсивность электромагнитных волн синхротронного излучения рентгеновского диапазона в том поверхностном слое, откуда выходят фото- и Оже-электроны, и тем самым влиять на спектральную зависимость квантового выхода электронов. Для возникновения брэгговского отражения фотонов с энергией 100-105 эВ в системе, состоящей из кластеров элементарного кремния в матрице  $\text{SiO}_2$  (сверхрешетке), необходимо, чтобы кластеры располагались упорядоченно – периодически или квазипериодически в направлении нормали к поверхности. Если учесть длину волны фотонов, дающих аномальный ход квантового выхода при угле скольжения  $30^\circ$  (Рис. 105), то можно показать, что нанокластеры кремния в наших образцах должны располагаться в плоскостях, отстоящих друг от друга с периодом 6-8 нм (в зависимости от температуры отжига). Необычность наблюдаемой ситуации состоит и в том, что “провал” (инверсия) в спектрах наблюдается как раз в той области энергий, которая соответствует  $L_{2,3}$  краю элементарного кремния. Если бы этот провал был обусловлен брэгговской дифракцией, то такое совпадение объяснить чрезвычайно трудно. Против гипотезы о брэгговской дифракции свидетельствует также слабая зависимость интенсивности отрицательного пика в спектрах от угла скольжения. Эффект аномального хода спектров КВ вблизи  $C K_\alpha$ -края наблюдался нами и ранее, в работе [218] для плёнок  $a\text{-SiC}_x$  определённых составов, тем не менее, отмечен

не был. В силу аморфности структуры пленок он не мог быть обусловлен эффектами брэгговской дифракции.

Поэтому для объяснения представленных результатов по КВ можно предложить слоистую модель. Согласно данным РФЭС, плёнка  $\text{SiO}_x$  от поверхности до 60 нм состоит из практически чистого диоксида кремния. Под этим слоем располагается слой, содержащий в большом количестве элементарный кремний. При этом мы исходим из того, что выходящие в вакуум электроны, регистрируемые в эксперименте, порождаются как первичным пучком квантов, так и рассеиваемым обратно. При этом первичное излучение проникает на всю глубину плёнки. Если предположить, что аномальный ход квантового выхода рентгеновского фотоэффекта обусловлен интерференцией лучей на структуре  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2:\text{nc-Si}/\text{c-Si}$ , то при использованных углах скольжения для  $\lambda = 12.4 \div 11.9$  нм оценка толщины слоя, обеспечивающего необходимую разность хода лучей для минимума интенсивности при интерференции с углом скольжения  $30^\circ$ - $60^\circ$  даёт значения в диапазоне  $3.6 \div 6.2$  нм. Однако эксперименты по спектрам КВ структуры  $\text{SiO}_2(5 \text{ нм})/\text{c-Si}$  не обнаруживают никаких особенностей в его поведении во всём диапазоне энергий [153]. То есть эффекты интерференции от такой структуры малы. Следует отметить, что и в случае спектров квантового выхода для структуры  $\text{SiO}_2(60 \text{ нм})/\text{c-Si}$ , исследованной нами (Рис. 51), также нет никаких особенностей в исследуемой области энергий фотонов. То есть интерференция на тонком поверхностном слое  $\text{SiO}_2$  не может привести к наблюдаемым эффектам.

В работе [219] заметные эффекты обращения интенсивности в области Si  $L_{2,3}$ -края наблюдаются (исторически примерно тогда же, когда и мы впервые получили этот эффект экспериментально) для трёхслойных структур  $\text{LiF}/\text{Si}/\text{LiF}/\text{Si}(100)$  при углах скольжения  $\leq 30^\circ$ . В нашем случае мы имеем дело с плёнками  $\text{SiO}_x$ , в которых поверхностный слой толщиной  $\leq 60$  нм представляет собой почти чистый  $\text{SiO}_2$ , а далее начинается слой, содержащий большое количество нанокристаллов кремния.

Чтобы объяснить аномальный выход и то, что он наблюдается именно в той области спектра, где находится Si  $L_{2,3}$ -край элементарного кремния, рассмотрим более детально спектральный ход квантового выхода электронов в исследуемой структуре [199]. В зависимости от энергии фотонов в этом случае возможен различный характер его взаимодействия с исследуемой структурой. Выходящие в вакуум из тонкого поверхностного слоя электроны, регистрируемые в эксперименте, порождаются как первичным пучком квантов, так и рассеянным из объёма плёнки обратно (Рис. 106). На этом рисунке показаны падающие на структуру лучи 1-4. Лучи 1', 2' рассеяны из объёма, содержащего нанокристаллы, обратно, луч 3 поглощается непосредственно в поверхностном слое с образованием фотоэлектрона, лучи 4' 4'' отраженные от поверхностей нанокристалла с образованием разности фаз.

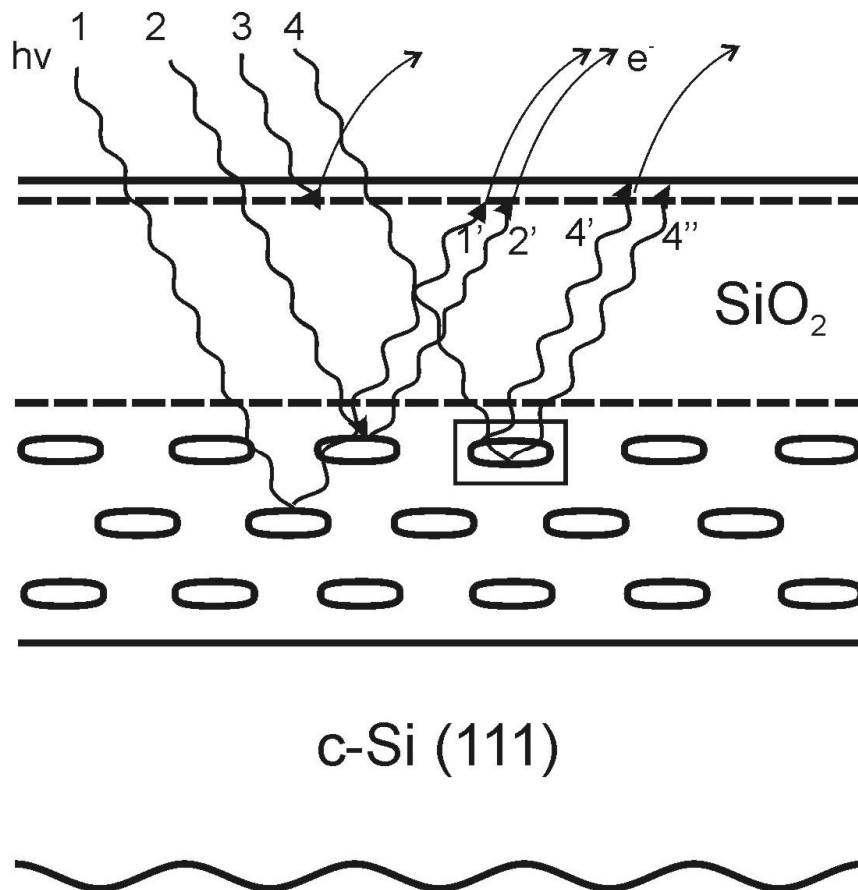


Рис. 106. Модель формирования внешнего фотоэффекта при взаимодействии ультрамягкого рентгеновского излучения со структурой. SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>:nc-Si/Si.

При этом необходимо учитывать, что коэффициент преломления  $n$  в рентгеновском диапазоне немного меньше единицы и определяется соотношением [220]:

$$n = 1 - i\alpha - \beta, \quad (9)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – способность атомов поглощать и рассеивать, соответственно. В слоях вещества, состоящего из атомов одного сорта,  $\alpha$  и  $\beta$  можно представить в виде [220]:

$$\alpha = \frac{e^2 \lambda^2}{8\pi^2 \varepsilon_0 m_e c^2} N_a f_{a1}, \quad (10)$$

$$\beta = \frac{e^2 \lambda^2}{8\pi^2 \varepsilon_0 m_e c^2} N_a f_{a2}$$

где  $f_{a1}$  и  $f_{a2}$  атомные факторы, определяющие  $\alpha$  и  $\beta$ ,  $N_a$ - концентрация атомов. В области  $E < 100$  эВ энергия фотонов  $h\nu$  недостаточна для ионизации  $L_{2,3}$  уровня Si (как в элементарном Si, так и в  $\text{SiO}_2$ ). В этом случае поглощение и рассеяние фотонов определяется преимущественно взаимодействием с валентными электронами. Т.к. при этом энергия фотонов намного превышает энергию связи валентных электронов, то процесс поглощения и рассеяния этих фотонов слабо зависит от их энергии и практически одинаков как для поверхностного слоя  $\text{SiO}_2$ , так и более глубокого оксидного слоя, содержащего элементарный кремний. В этом случае слоистость пленки не проявляется, и мы наблюдаем при  $E < 100$  эВ бесструктурный участок квантового выхода. При этом значение коэффициента поглощения для элементарного кремния составляет  $0.3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$  ( $h\nu = 99$  эВ) [149], а для  $\text{SiO}_2$  на порядок меньше [148], так что излучение с такой энергией проходит всю структуру до подложки.

При энергии  $100 \text{ эВ} \leq h\nu \leq 104 \text{ эВ}$  в поверхностном оксидном слое будет наблюдаться по-прежнему поглощение на валентных электронах, т.к.  $h\nu$  меньше энергии связи Si 2p уровня атомов кремния, связанных с кислородом в  $\text{SiO}_2$  (см. Табл. 17). В более глубоком слое двуокиси кремния, содержащем

элементарный кремний, коэффициент поглощения возрастает, т.к. энергия фотона достаточна для фотоионизации Si 2p-уровня элементарного кремния и выброса фотоэлектрона в зону проводимости. Следовательно, исходя из формул (9) и (10), коэффициенты преломления для слоя SiO<sub>2</sub> и слоя, содержащего nc-Si в этом диапазоне энергий фотонов, должны заметно отличаться (для слоя SiO<sub>2</sub> он должен быть больше). При этом коэффициент поглощения в этой области энергий должен существенно возрасти, т.к. в чистом кремнии его величина достигает  $1.5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$  [149].

Если энергия фотонов становится больше 104 эВ, то в поглощении начинают участвовать атомы окисленного кремния, т.е. атомы, входящие в состав и поверхностного, чисто оксидного слоя, и более глубокого слоя с включениями элементарного кремния. Т.к. во втором слое большинство атомов кремния тоже находится в окисленном состоянии, то изменение коэффициента преломления на границе раздела между SiO<sub>2</sub> и nc-Si будет небольшим. Поэтому в этой области энергий фотонов спектр квантового выхода будет определяться обычным поглощением.

Итак, в области Si L<sub>2,3</sub>-края поглощения исследуемые плёнки SiO<sub>x</sub> ведут себя двойственным образом: 1) в области энергий  $E < 100 \text{ эВ}$  и  $E > 104 \text{ эВ}$  они ведут себя как достаточно однородные структуры с нормальным спектром квантового выхода; 2) в области энергии  $100 \text{ эВ} \leq h\nu \leq 104 \text{ эВ}$ , характерной для края поглощения элементарного кремния, они ведут себя как двухфазные, содержащие в слое SiO<sub>2</sub> нанокристаллы с другим показателем преломления и существенно большим поглощением. Исходя из такого поведения оптических свойств плёнок в аномальной области, рассмотрим возможный механизм возникновения аномального хода спектра поглощения в таких структурах.

Выходящие в вакуум из тонкого поверхностного слоя электроны, регистрируемые в эксперименте, порождаются как первичным пучком квантов, так и рассеянным обратно. При этом, если  $h\nu < 100 \text{ эВ}$ , поглощение мало и обратно рассеянные фотоны формируются по всей толщине плёнки, и

выход электронов пропорционален общей интенсивности фотонов вблизи поверхности ( $\leq 5$  нм).

При энергии  $h\nu > 100$  эВ часть фотонов начинает поглощаться нанокристаллами кремния, но это поглощение не приводит к росту фотоэмиссии, т.к. слой, содержащий нанокристаллы, находится на глубине, на порядок превышающую анализируемую толщину ( $\sim 5$  нм) в квантовом выходе. Однако в результате образования вакансий на  $L_{2,3}$ -уровне достаточно вероятно образуется флуоресцентное излучение с  $h\nu < 100$  эВ, которое также частично может идти к поверхности и участвовать в фотоэмиссии валентных электронов. Поэтому в структуре  $\text{SiO}_2(60 \text{ нм})/\text{Si}$  (Рис. 51) мы не видим никаких особенностей в спектре КВ при  $h\nu > 100$  эВ, хотя элементарный кремний находится примерно на той же глубине, что и в исследованных структурах с нанокристаллами.

Выше мы уже отмечали, что ранее [219] заметные эффекты обращения XANES (КВ) в области Si  $L_{2,3}$ -края наблюдались в многослойных структурах  $\text{LiF}/\text{Si}/\text{LiF}$  при толщинах кремниевого слоя порядка  $\lambda$  в результате интерференции лучей, отражённых от границ раздела слоёв этих структур. Поэтому можно предположить, что нанокристаллы кремния в слое  $\text{SiO}_2$  представляют собой наноразмерные структуры с двумя границами  $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$ , и амплитудный коэффициент отражения  $r$  определяется известной формулой (11):

$$r = (r_{12} + r_{21}e^{2i\Delta}) / (1 + r_{12}e^{2i\Delta}) \quad (11)$$

где  $r_{12}$  – коэффициент отражения на границе  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ,  $r_{21}$  – на границе  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ , а фазовый сдвиг  $D = (2\pi d n_2 / \lambda) \cos\theta$  зависит от размеров нанокристаллов  $d$  и показателя их преломления  $n_2$ . В зависимости от размера нанокристалла может возникнуть либо эффективное отражение электромагнитной волны, и тогда это излучение участвует в образовании поверхностной фотоэмиссии, либо заметное ослабление отражённой электромагнитной волны в результате интерференции, что приводит к общему уменьшению суммарной интенсивности электромагнитного поля в



поверхностных слоях. В последнем случае в результате соответствующего снижения фотоэмиссии мы должны наблюдать уменьшение выхода электронов по отношению к его выходу при  $h\nu < 100$  эВ и  $h\nu > 104$  эВ. Т.к. показатель преломления материала нанокристаллов, согласно (9) и (10), в области 100-104 эВ будет колебаться в значении из-за изменения коэффициента поглощения, то соответствующие небольшие колебания будут проявляться в фазовом сдвиге  $\Delta$  и результирующем ослаблении электромагнитного поля. Выше мы уже отмечали, что для уменьшения интенсивности излучения в результате интерференции на тонком слое nc-Si в матрице SiO<sub>2</sub>, толщина этого слоя должна быть в пределах 3.6-6.2 нм. Такая оценка размера наночастиц довольно хорошо согласуется с таковой по положению максимума ФЛ (1.7 эВ), наблюдаемой нами в этих образцах (Рис. 95). Согласно экспериментальной зависимости пика фотолюминесценции от размера наночастиц [65], это положение соответствует среднему размеру частиц  $\sim 4.1$  нм. Такая интерпретация ФЛ с максимумом при 1.7 эВ согласуется также с данными по ФЛ нанокристаллов кремния в матрице SiO<sub>2</sub> [221]. В то же время полученная оценка размеров нанокристаллов кремния противоречит данным рентгеновской дифракции, которая даёт размеры  $\sim 20$ -60 нм в зависимости от температуры отжига. Это противоречие можно устранить, если предположить, что в нашем случае нанокристаллы кремния формируются различных размеров, в том числе и с большим латеральным размером (20-60 нм) и, возможно, малой толщиной  $\sim 5$  нм. В этом случае из-за наноразмерной толщины в частице nc-Si происходит одномерное ограничение носителей заряда, обеспечивающее ФЛ структуры и условие для интерференции волн с  $\lambda = 12.4$  нм, соответствующей энергии главного края поглощения Si L<sub>2,3</sub>.

Следует отметить, что при рассеянии фотонов из объема пленки к поверхности возможно упругое рассеяние фотонов, в том числе аномальное на наночастицах кремния, размеры которых сопоставимы с длиной волны излучения ( $\sim 12$  нм) как это происходит в оптическом диапазоне при

прохождении мутной среды [222]. В этом случае аномальное рассеяние может дать провал интенсивности рассеяния в области края поглощения [223]. Однако, в настоящее время нет работ по аномальному упругому рассеянию в ультрамягком рентгеновском диапазоне, позволяющих более детально рассмотреть высказанные предположения.

В заключение следует отметить, что формирование и эволюция светоизлучающих слоев в полученных из порошка SiO пленках носит сложный характер. Во-первых, сразу после осаждения в пленке присутствуют аморфная и нанокристаллическая фазы элементарного кремния. Во-вторых, при отжиге избыточный кремний в процессе разделения фаз расходуется на формирование нанокристаллов толщиной 3-5 нм, и преимущественно ориентированных параллельно подложке (111), люминесцирующих в области 700-800 нм. При этом латеральные размеры частиц могут на порядок превосходить их толщину. Интерференция СИ в слое, содержащем формирующиеся частицы, может приводить к обращению интенсивности в спектрах квантового выхода в области возбуждения L-оболочки элементарного кремния.

#### **4.3. Перестройка энергетического спектра электронов кремния и алюминия в многослойных нанопериодических структурах $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}\dots\text{Si}$ при высокотемпературном отжиге**

Приведенные выше результаты исследований показывают, что, несмотря на наличие достаточно жесткой матрицы  $\text{SiO}_2$ , заметная часть нанокристаллов может вырасти до размеров в десятки и сотни нанометров. Это существенно снижает технологические возможности управления фотолюминесценцией. Одним из способов ограничения роста нанокристаллов и/или нанокластеров Si в кремниевых наносистемах является формирование барьеров для перераспределения атомов кремния с помощью многослойных наногетероструктур, один или несколько слоев которых, содержащих наночастицы, ограничен наличием прослойки из другого материала. Представим результаты изучения особенностей формирования

наночастиц кремния в таких объектах - многослойных нанопериодических структурах  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}\dots\text{Si}(100)$  [201, 202].

Прежде всего, рассмотрим данные (Рис. 107) по распределению электронных состояний в зоне проводимости для исходной пленки  $\text{SiO}$  толщиной 18 нм и отожженной при тех же температурах, что и МНС в данном исследовании.

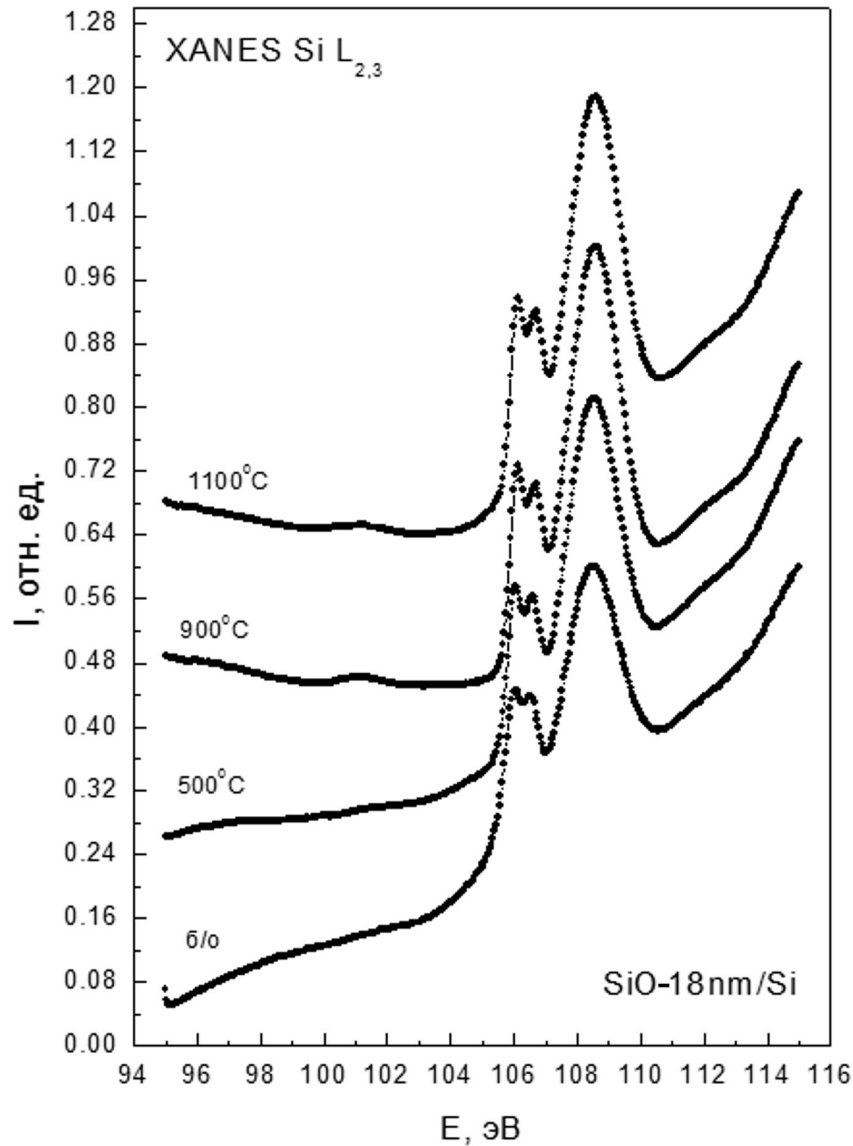


Рис. 107. Si  $L_{2,3}$  спектры КВ термически напыленной пленки  $\text{SiO}$  толщиной 18 нм при разных температурах отжига.

Сопоставление спектров эталонных образцов монокристаллического и аморфного кремния (Рис. 49) с напыленной и затем отожженной пленкой

оксида кремния толщиной 18 нм (Рис. 107) в области  $L_{2,3}$  края поглощения кремния ( $E < 104$  эВ) позволяет говорить о том, что исходная пленка SiO не содержит элементарный кремний в поверхностных 5 нм слоях, о чем можно судить по бесструктурному спектральному распределению интенсивности в области 100 - 104 эВ (Рис. 108), даже при увеличенном времени набора этого участка спектра [201, 202].

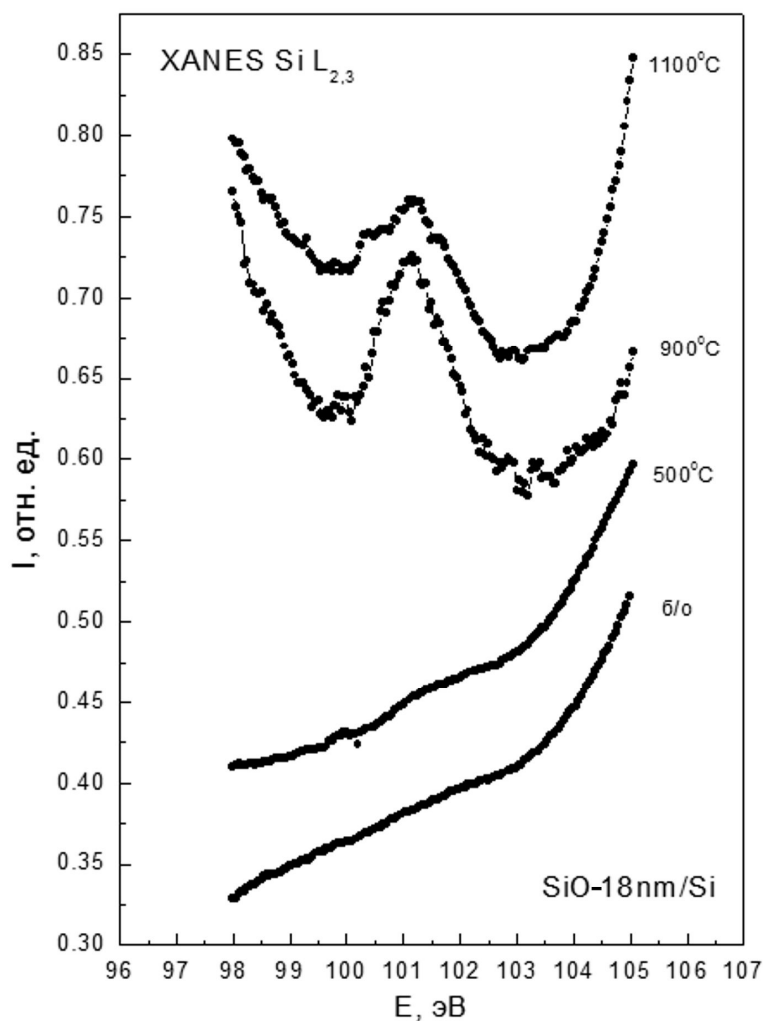


Рис. 108. Si  $L_{2,3}$  спектры КВ термически осажденной пленки SiO толщиной 18 нм при разных температурах отжига в области края поглощения "элементарного" кремния при большем времени накопления сигнала.

Отжиг этой пленки при 500 °С приводит к появлению слабого диффузного максимума в области, свойственной элементарному кремнию ( $E = 100 - 103$  эВ), при съемке с большим накоплением, и только при

температуре отжига 900 °С наблюдается хорошо выраженная полоса с максимумом при  $E \sim 101$  эВ и слабо выраженными плечами, а после отжига при 1100 °С на месте слабовыраженных плеч появляется уже хорошо выраженная особенность спектра КВ при  $E \sim 100.5$  и  $101.5$  эВ. То есть мы наблюдаем, что в результате термических отжигов пленки SiO идет ее разложение на Si + SiO<sub>2</sub>, и при 1100 °С упорядочение структуры в кластерах элементарного кремния.

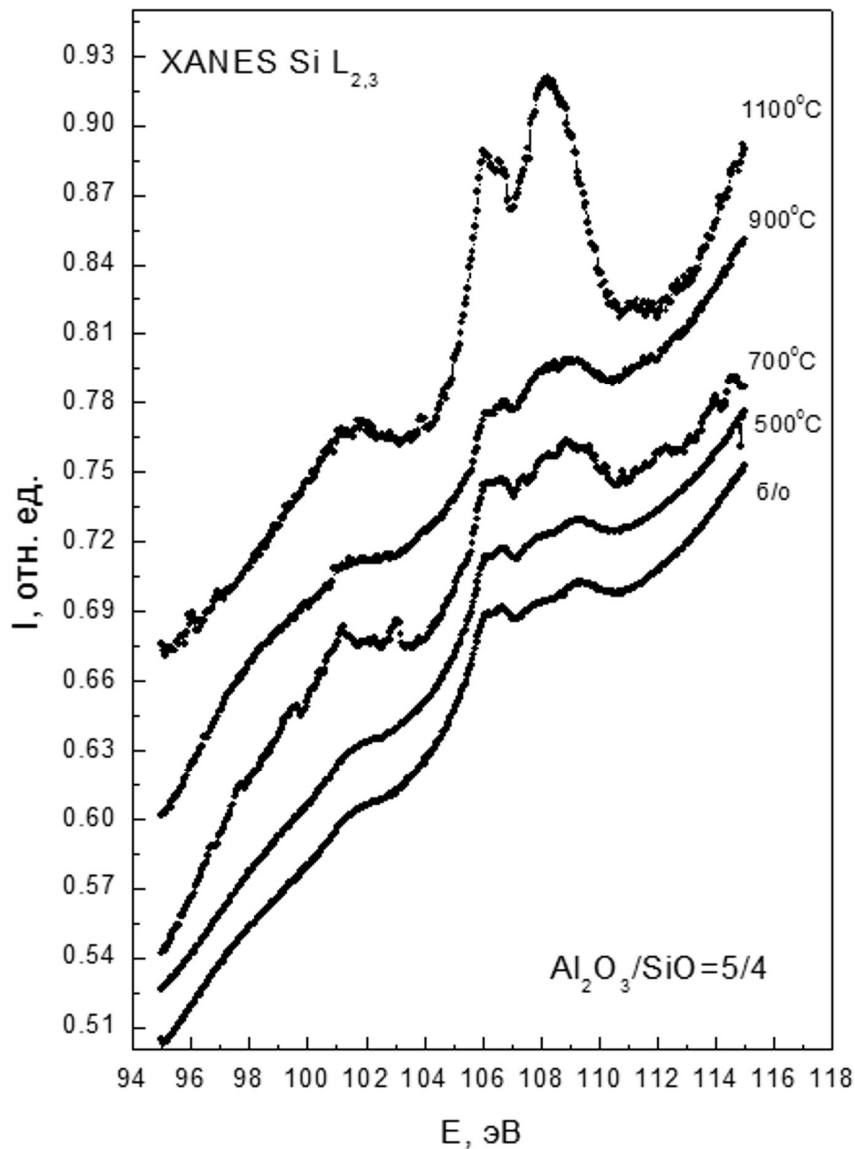


Рис. 109. Si L<sub>2,3</sub> спектры квантового выхода МНС с соотношением толщин слоев 5/4 при разных температурах отжига.

Перейдем к рассмотрению спектров КВ для многослойных структур. На Рис. 109 изображены Si L<sub>2,3</sub> спектры квантового выхода МНС с соотношением толщин слоев Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>x</sub> = 5/4. В первую очередь, следует отметить слабую интенсивность спектра в области Si L<sub>2,3</sub> - края, особенно в МНС исходных и отожженных при температурах 500–900 °С. Это обусловлено тем, что в многослойной структуре самый верхний слой представляет собой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а слой SiO<sub>x</sub> находится под ним. Так как глубина анализа в области Si L<sub>2,3</sub>-спектра сопоставима с толщиной закрывающего слоя, то происходит значительное ослабление спектра, связанное с выходом электронов из слоя SiO<sub>x</sub> через 5-нанометровый слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Тем не менее, основные спектральные особенности, присущие оксиду кремния ( $h\nu \sim 106$  эВ и  $h\nu \sim 108.5$  эВ), наблюдаются, а также присутствует широкий максимум в области, характерной для элементарного кремния ( $h\nu = 100–102$  эВ).

После отжига МНС при 1100 °С отмечается небольшой рост интенсивности Si L<sub>2,3</sub> спектра, прежде всего, в области оксидной структуры. Это увеличение интенсивности характеристического спектра кремния через слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, возможно, обусловлено частичным растрескиванием последнего при высокой температуре отжига.

Более детальный анализ области Si L<sub>2,3</sub> спектра, свойственной элементарному кремнию (Рис. 110), не позволяет обнаружить тонкой структуры, характерной для кристаллического кремния (ср. с Рис. 49) в области  $h\nu = 100–104$  эВ. Это обусловлено слабым «полезным» сигналом и, возможно, тем, что часть атомов кремния, образующегося при распаде 2SiO<sub>x</sub> → xSiO<sub>2</sub> + (2-x)Si, по крайней мере, в области исследуемой глубины образца МНС, то есть на поверхности слоя SiO<sub>x</sub>, находится в неупорядоченном состоянии даже при отжиге в 1100°С по-видимому из-за больших напряжений, возникающих на границе раздела Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>x</sub>.

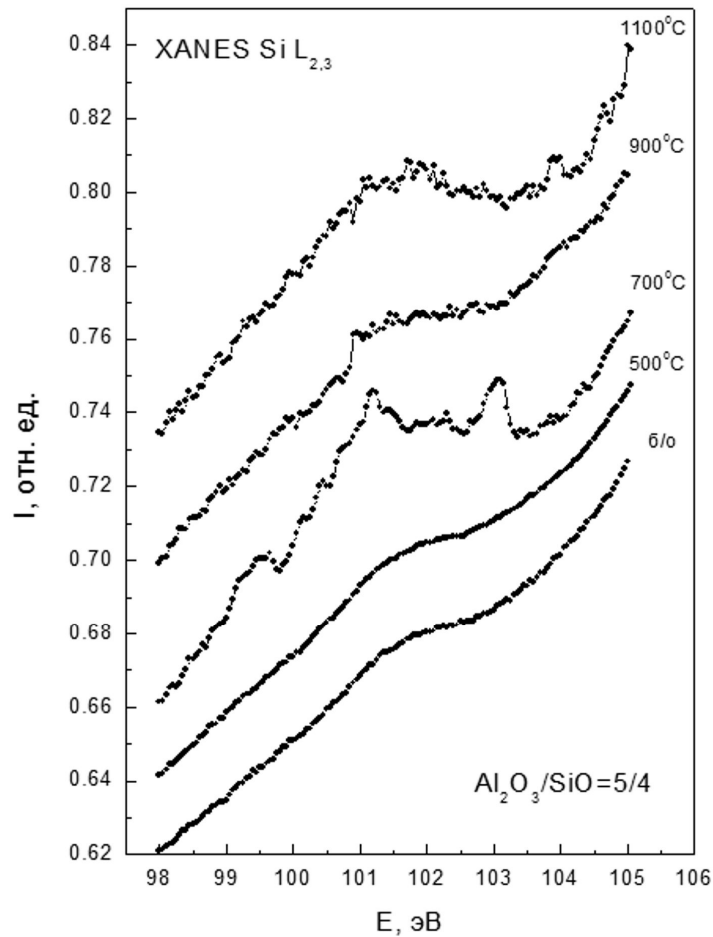


Рис. 110. Край поглощения элементарного кремния для Si L<sub>2,3</sub> спектров квантового выхода МНС с соотношением толщин слоев 5/4 при разных температурах отжига.

Увеличение толщины слоя субоксида кремния в МНС до 7 нм, согласно Si L<sub>2,3</sub> спектрам КВ, мало влияет на образование элементарного кремния (Рис. 111 и 112), демонстрируя тот же результат, что и в случае предыдущего соотношения толщин. В то же время увеличение толщины слоя SiO<sub>x</sub> в МНС до 7 нм существенно меняет характер Si L<sub>2,3</sub> спектра в области оксидной структуры (Рис. 111). В неотожженной структуре, а также в структурах, отожженных при температурах до 900 °С включительно, при угле скольжения в 30° вместо максимума поглощения при 108 эВ (Рис. 111) наблюдается провал интенсивности, иначе говоря – ее "обращение". Так как наличие этого провала не может быть обусловлено поглощением, то, согласно формуле (8)

для квантового выхода, оно может быть связано со специфическим поведением коэффициента отражения  $R$  на многослойной структуре.

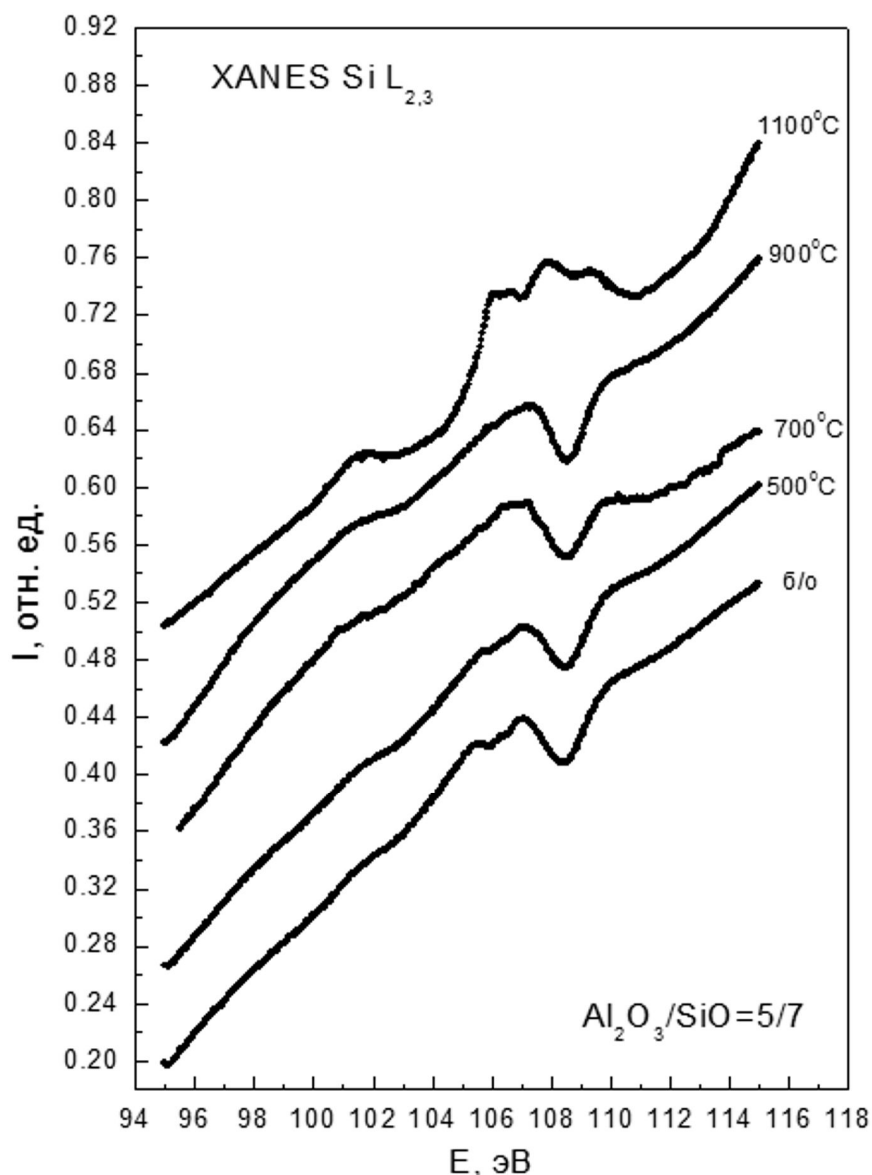


Рис. 111. Si L<sub>2,3</sub> спектры квантового выхода МНС с соотношением толщин слоев 5/7 при разных температурах отжига.

Для установления причины появления такой спектральной особенности нами были сняты спектры КВ при других углах скольжения  $\theta = 10^\circ$ ,  $60^\circ$  и  $90^\circ$  (Рис. 113). Также для иллюстрации того, что данный эффект наблюдался только для соотношения толщин 5/7 нм, на Рис. 113 приведены спектры образцов с соотношением толщин 5/4 и 5/10 при том же угле  $\theta=30^\circ$ , при котором наблюдался эффект обращения структуры спектра КВ.



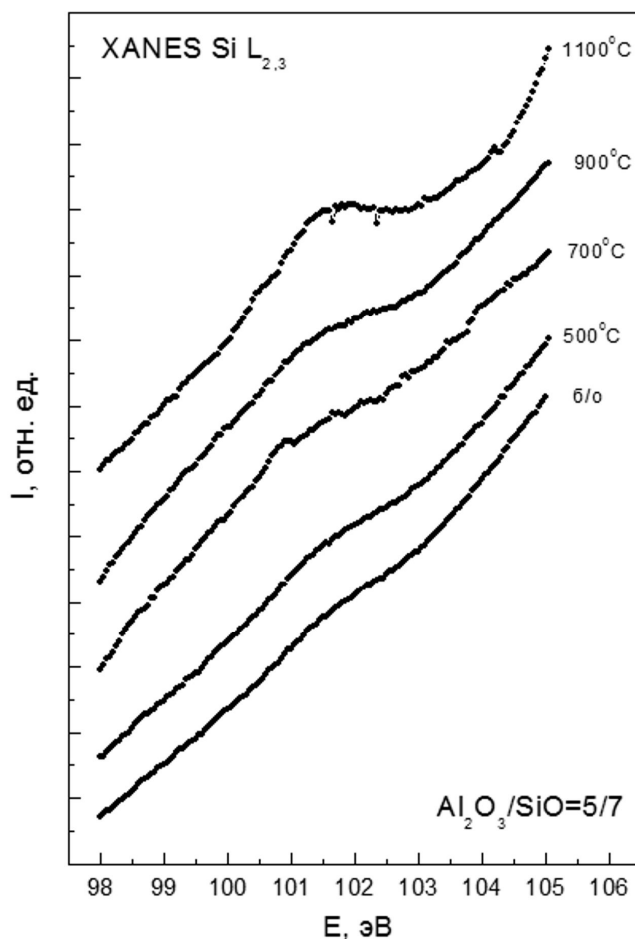


Рис. 112. Si L<sub>2,3</sub> спектры квантового выхода МНС с соотношением толщин слоев 5/7 при разных температурах отжига в области краев поглощения "элементарного" кремния.

Результаты измерения КВ при различных углах не обнаружили такого провала, то есть данная особенность наблюдается только при угле скольжения около 30°. Очевидно, что такое поведение КВ в структуре 5/7 не может быть обусловлено интерференцией излучения, с  $\lambda = 11.4$  нм ( $h\nu = 108.5$  эВ) на двухслойной структуре Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>x</sub>, так как интерференция должна наблюдаться в достаточно широком диапазоне углов [198, 199, 219].

Хорошо выраженная угловая зависимость может наблюдаться при дифракции излучения на многослойной структуре с параметром  $d = 12$  нм (Рис. 114). В этом случае, согласно формуле Вульфа-Брэгга  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , расчет толщины  $d$  при  $\lambda = 11.4$  нм и  $\theta = 30^\circ$  дает значения  $d = 11.4$  нм, что близко к технологическому значению  $d = 12$  нм.

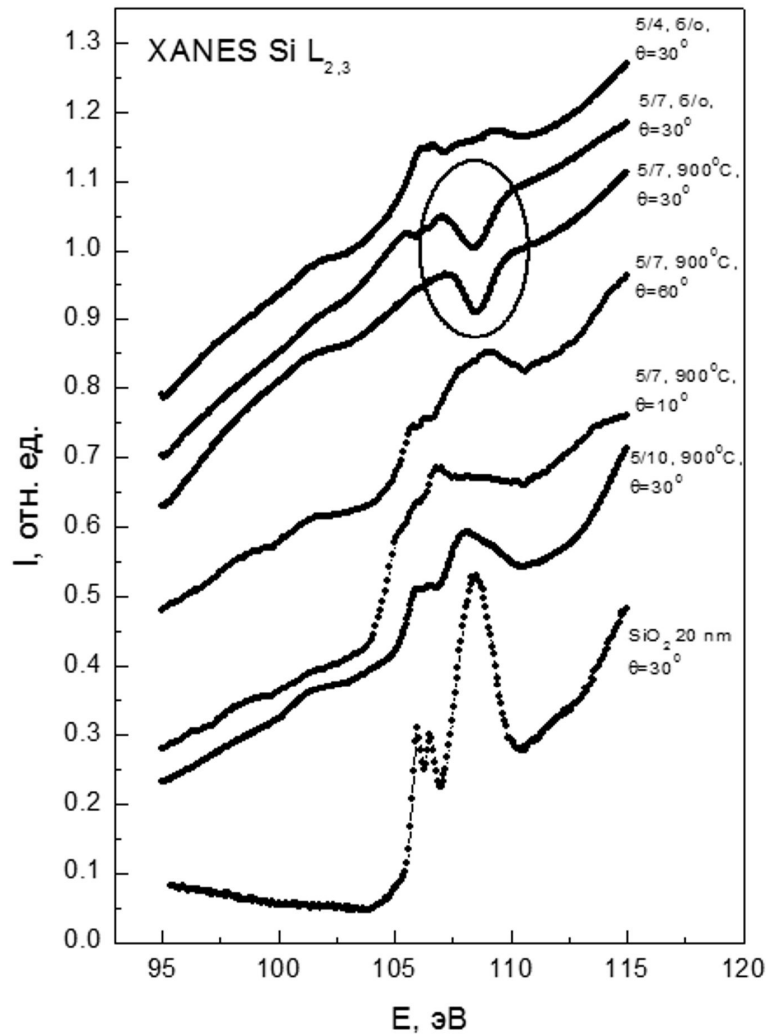


Рис. 113. Проявления эффекта "обращенной интенсивности" в ближней тонкой структуре  $L_{2,3}$  спектров КВ кремния для МНС различных толщин и при различных углах скольжения СИ.

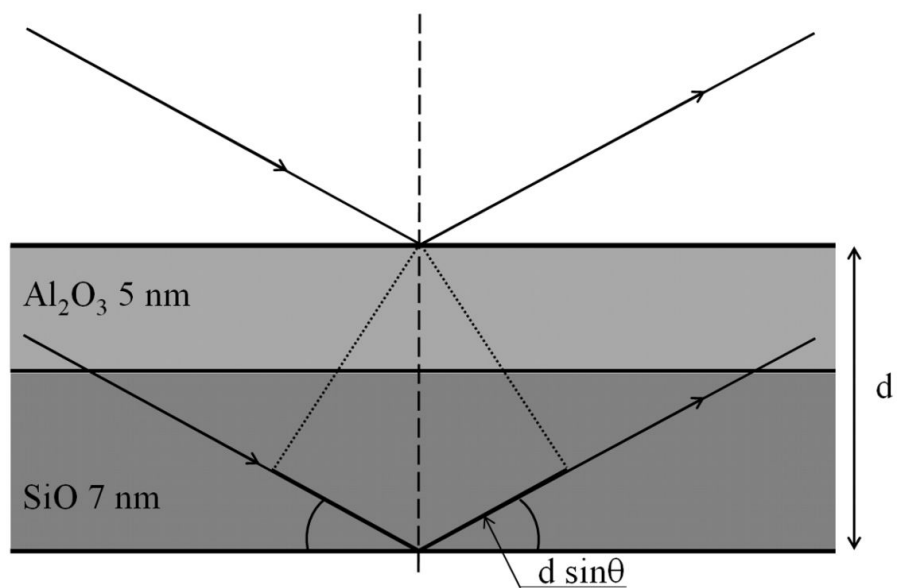


Рис. 114. Модельное представление эффекта брэгговской дифракции на МНС с соотношением толщин 5/7.

Слабое проявление эффекта обращенной интенсивности для МНС с соотношением толщин нанослоев 5/7, но отожженных при температуре 1100 °С (Рис. 111), вероятнее всего, говорит о том, что слоистая структура образца деформируется и/или частично разрушается вследствие высокой температуры отжига, что не позволяет наблюдать хорошо выраженные эффекты брэгговского отражения. Вследствие этого разрушения, как и в случае слоев 5/4, заметно увеличивается интенсивность спектра кремния [224].

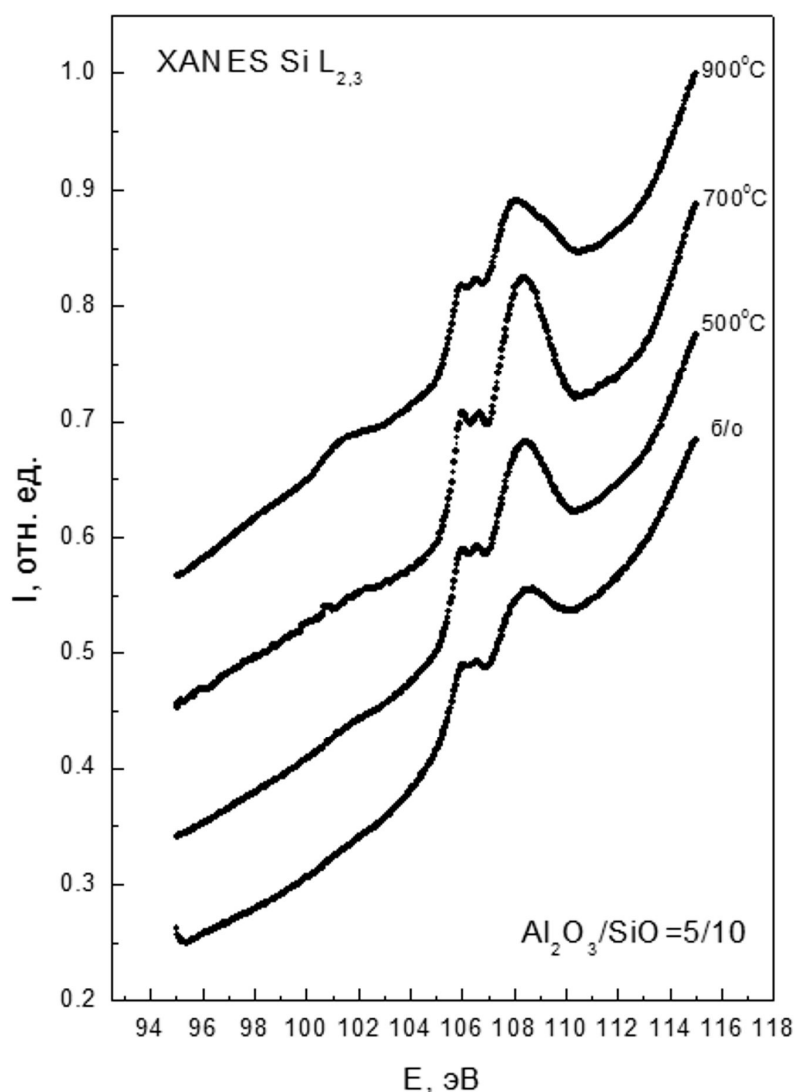


Рис. 115. Si L<sub>2,3</sub> спектры квантового выхода МНС с соотношением толщин слоев 5/10 при разных температурах отжига.

Для структур с соотношением толщин нанослоев оксидов алюминия и кремния 5/10 также наблюдалась бесструктурная спектральная особенность в области поглощения элементарного кремния при температуре отжига 900 С, что свидетельствует о формировании кластеров кремния. Отметим также, что тонкая структура спектров КВ Si L<sub>2,3</sub> для этих МНС имела вид, более близкий к эталонному диоксиду кремния (Рис. 115). Скорее всего, это связано с большей толщиной нанослоя оксида кремния для МНС 5/10 (Рис. 115).

Так как высокотемпературный отжиг может приводить не только к структурно-фазовым изменениям в слое SiO<sub>x</sub>, но может влиять на характер атомной и электронной структуры слоев Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в результате взаимодействия со слоем SiO<sub>x</sub>, то помимо исследований особенностей электронного строения и структуры слоев, содержащих нанокластеры кремния в МНС (L<sub>2,3</sub> спектры поглощения кремния), интерес также представляет изучение нанослоев оксида алюминия, фактически ограничивающих размеры формируемых нанокластеров Si. При помощи метода спектроскопии КВ с использованием синхротронного излучения было показано, что при наличии в многослойных нанопериодических структурах тонких слоев кремния и ограничивающих слоев металла возможно эффективное образование переходных слоев, для МНС Si/Mo/Si...c-Si(100) [225]. Поэтому нами были зарегистрированы спектры КВ в области Al L<sub>2,3</sub> края для МНС с соотношением толщин 5/4 при различных температурах отжига (Рис. 116). Также для сопоставления приведены спектры металлического алюминия, покрытого естественным оксидом [226] и силиката *s*-Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> [227]. Анализ спектров показывает, что в структуре без отжига и в структурах, отожженных при 500 °С, наблюдаются спектральные особенности А' и В, присущие только естественному оксиду алюминия [226]. При температуре 700 °С появляется дополнительная особенность А''' при энергиях ~ 79.2 эВ, происхождение которой не ясно.

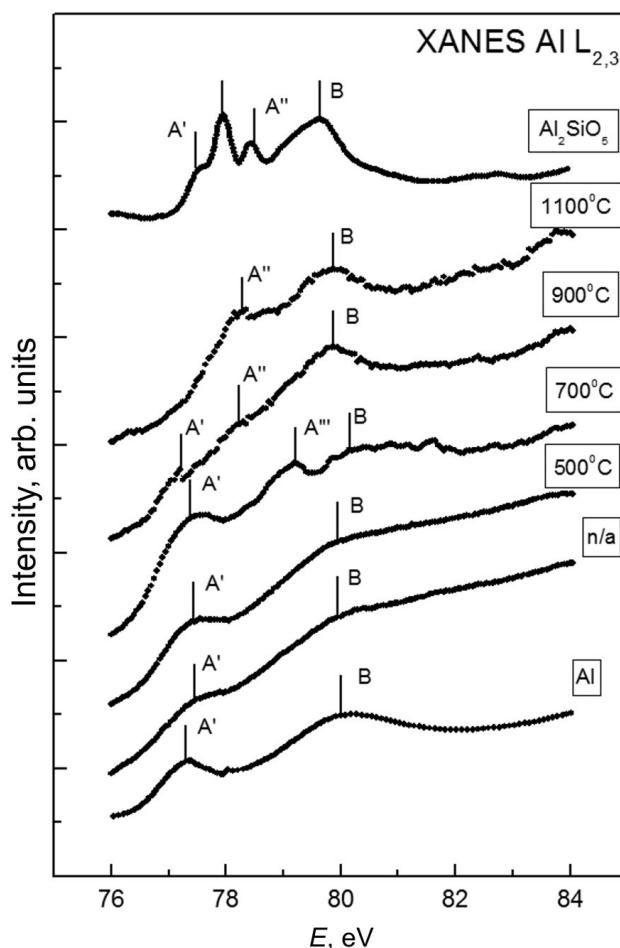


Рис. 116. Al L<sub>2,3</sub> спектры КВ для МНС с соотношением толщин слоев Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>x</sub> = 5/4 при различных температурах отжига ( $\theta = 30^\circ$ ) совместно с данными КВ для естественного оксида металлического алюминия [226] и для алюмосиликата силлиманит s-Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> [227].

При температурах отжига 900 и 1100 °С наблюдается дополнительный максимум А'' в районе ~78.3 эВ, который, согласно [227], соответствует по своему энергетическому положению алюмосиликату sillimanite s-Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (Рис. 116). То есть при температурах отжига 900–1100 °С мы наблюдаем образование фазы, являющейся результатом взаимодействия слоев SiO<sub>x</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с образованием на границе соединения промежуточного слоя близкого к алюмосиликату. Отметим, что при увеличении температуры отжига в этом интервале положения пиков А'' и В не претерпевают существенных изменений, свидетельствуя о том, что даже при высоких температурах основной слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сохраняет свой ближний порядок. По-видимому,

процесс формирования алюмосиликатов происходит преимущественно на границе слоев  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_x$ .

Таким образом, наши исследования показали, что при отжигах идет образование нанокластеров кремния и возможное образование алюмосиликатов в поверхностных слоях многослойных нанопериодических структур  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$ .

#### **4.4. Электронно-энергетическое строение и фазовый состав нанопорошков кремния, полученных распылением кремния мощным электронным пучком**

В данном разделе рассмотрим результаты исследований нанопорошков кремния, полученные распылением мощным электронным пучком в ИЯФ СО РАН г. Новосибирск (см. раздел 2.4). Морфология нанопорошка исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), полученные результаты представлены на Рис. 117 и 118. По данным ПЭМ нанопорошок кремния (np-Si) состоит из сферических частиц размером от десятков до сотен нанометров (Рис. 117).

Некоторые частицы имеют кристаллическое ядро, окружённое тонкой переходной аморфной оболочкой (Рис. 118). Определённое количество этих частиц, объединяясь, образуют гораздо более крупные сферические агломераты субмикронных размеров.

В целом частицы полученного нанопорошка похожи по строению на частицы np-Si, полученные другими методами, например, лазерным пиролизом силана [228], высокочастотным разложением аргон-силановой смеси [47], отличие состоит лишь в их несколько больших размерах. Межплоскостное расстояние в ядре по данным ПЭМ, составляющее  $3.1 \text{ \AA}$ , соответствует плоскости (111) кристаллического кремния.

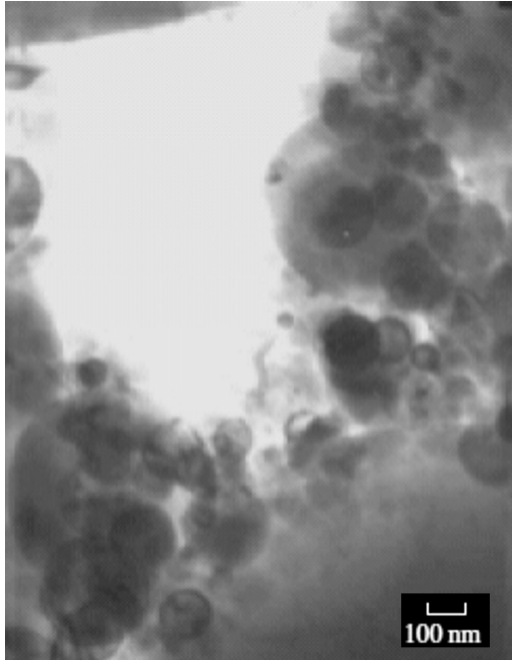


Рис. 117. Снимок ПЭМ частиц n-Si.

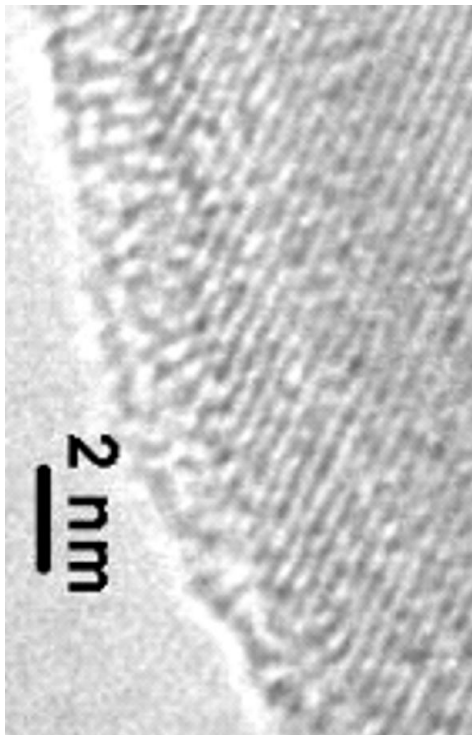


Рис. 118. Снимок ПЭМ высокого разрешения частицы n-Si.

Для изучения фазового состава образцов был применен метод комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС нанопорошков, полученных в атмосфере азота (n-Si(N<sub>2</sub>)) и аргона (n-Si(Ar)), а также спектр эталонного кремния в диапазоне оптических колебаний представлены на Рис. 119.

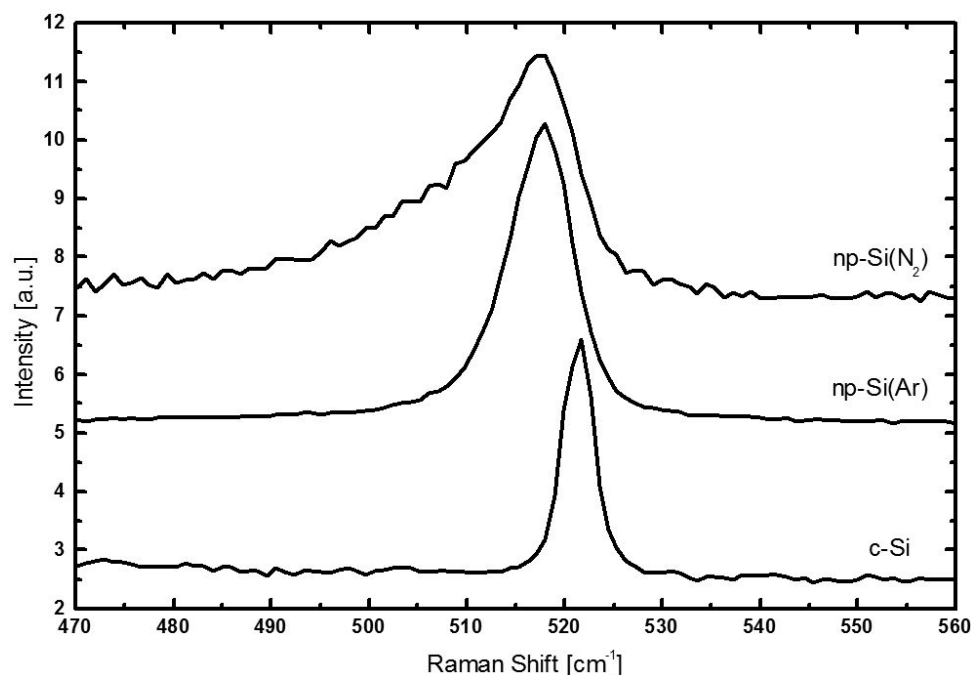


Рис. 119. Спектры КРС np-Si(N<sub>2</sub>), np-Si(Ar) и кристаллического кремния c-Si.

Из этого рисунка можно установить следующие характерные изменения в спектрах КРС порошков – частотный сдвиг в область меньших волновых чисел и уширение спектральной линии. Спектр КРС нанопорошка, полученного в атмосфере аргона, имеет пик с максимумом  $518 \text{ см}^{-1}$  и полушириной  $7.6 \text{ см}^{-1}$ , в то время как у эталонного кремния эти значения составляют соответственно  $521.4 \text{ см}^{-1}$  и  $3.8 \text{ см}^{-1}$ . Смещение пика в np-Si(Ar) проявляется вследствие образования нанокристаллов и смягчения правил отбора по импульсу. В спектрах КР нанокристаллов проявляются колебательные моды с волновыми векторами, отличными от нуля, частота которых меньше частоты длинноволновых оптических фононов. Большая ширина пика на полувысоте по сравнению с c-Si говорит о большом разбросе частиц по размерам. Из работы [229], в которой авторы использовали модель «пространственной корреляции фононов» для описания процесса комбинационного рассеяния света нанокристаллами кремния, можно получить выражение для оценки среднего размера нанокристаллов:

$$D = 0.543 (\Delta\omega/52.3)^{-0.631}$$



где  $D$  – средний размер нанокристаллов, нм,  $\Delta\omega$ -сдвиг линии КРС,  $\text{см}^{-1}$ . Оценка для нанокристаллов с использованием этого выражения даёт для нанокристаллов  $\sim 3$ -4 нм.

Для порошков, полученных в атмосфере азота, пик спектра КРС получился широким и асимметричным, с максимумом  $517.5 \text{ см}^{-1}$  и полушириной  $13.1 \text{ см}^{-1}$ . Плечо, медленно спадающее в сторону  $480 \text{ см}^{-1}$ , соответствует большей аморфизации наночастиц.

Различие данных о размерах частиц по результатам исследований с помощью ПЭМ и КР спектроскопии можно объяснить тем, что из-за большого разброса частиц по размерам, в том числе микронном, выбранный режим увеличения не позволял обнаруживать частицы малого размера. В то же время изображение, приведённое на Рис. 117, позволяет предположить, что все наблюдаемые частицы состоят из более мелких, средний размер которых и даёт КР спектроскопия. Таким образом, спектры комбинационного рассеяния показывают, что нанопорошок содержит нанокристаллический и аморфный кремний.

С целью уточнения информации о структуре частиц и характере локального окружения кремния в них нанопорошки были исследованы методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии. На Рис. 120 приведены эмиссионные Si  $L_{2,3}$  – спектры нанопорошков, полученные в аргоне и азоте [203, 204].

Сопоставление этих спектров с эталонным  $c$ -Si (Рис. 35) показывает преобладание в этих порошках упорядоченной кристаллической фазы кремния. Об этом свидетельствует наличие в спектрах порошков двух максимумов плотности состояний 92 эВ и 89.4 эВ с провалом между ними как у эталонного  $c$ -Si. В то же время в спектре порошка, полученного в азоте  $np$ -Si( $N_2$ ) по сравнению с эталонным  $c$ -Si, отмечается более высокая интенсивность спектра в области 94-95 эВ, а в  $np$ -Si(Ar) отмечается появление хорошо выраженного максимума с энергией  $\sim 94,7$  эВ, что может свидетельствовать о частичном окислении порошка.

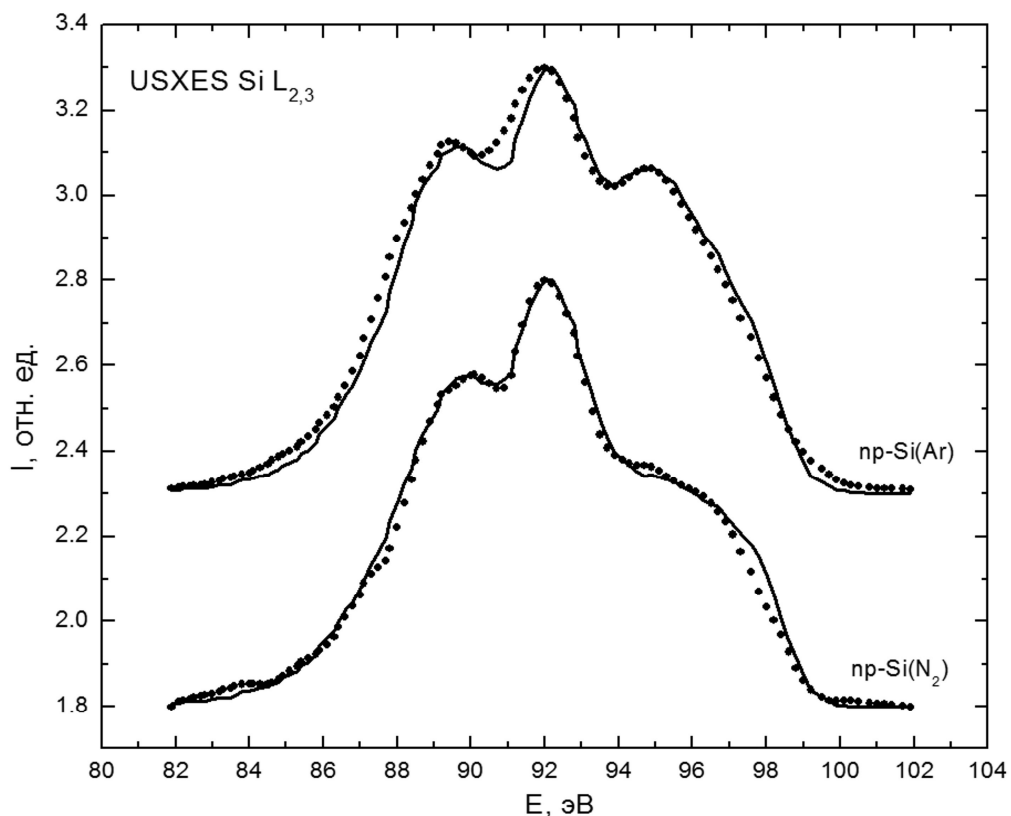


Рис. 120. УМРЭС Si  $L_{2,3}$ -спектры нанопорошков кремния. Сплошные линии - модельные спектры.

Результаты моделирования экспериментальных спектров нанопорошков, представленные на Рис. 120 в виде тонких линий, позволяют сделать вывод о наличии в составе порошков в основном кристаллического кремния и оксида кремния (Табл. 19) [203, 204].

Табл. 19. Фазовый состав нанопорошков по результатам моделирования.

Образец	c-Si, %	SiO <sub>2</sub> , %
np-Si(N <sub>2</sub> )	93	7
np-Si(Ar)	71	29

При этом «азотный» нанопорошок кроме кристаллического кремния содержит очень мало оксида, порошок, полученный в аргоне, содержит

достаточно много  $\text{SiO}_2$ . Таким образом, данные, полученные методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии, свидетельствуют о преобладании в порошках упорядоченной кристаллической фазы. Так как по данным электронной микроскопии и рамановской спектроскопии порошок представляет собой совокупность наноразмерных кремниевых частиц, то данные метода УМРЭС свидетельствуют о преобладании в нанопорошках фазы нанокристаллического кремния nc-Si.

Эмиссионные спектры возбуждались электронами с энергией 3 кВ, что соответствует глубине анализа около 60 нм, поэтому результаты исследования отражают содержание фаз в объёме частичек нанопорошка. Для анализа особенностей состава и структуры более поверхностных слоёв (<5 нм) частичек порошка была использована методика спектроскопии квантового выхода. На Рис. 121 приведены Si  $L_{2,3}$ -спектры КВ нанопорошков.

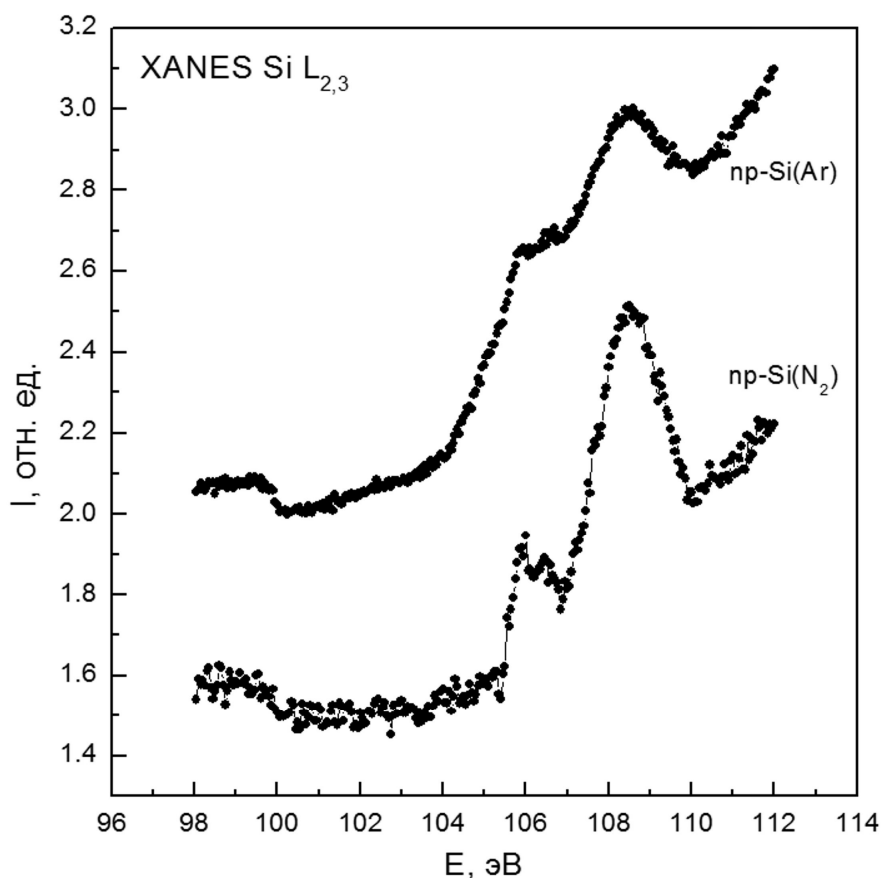


Рис. 121. Si  $L_{2,3}$ -спектры КВ нанопорошков кремния.

Плохая статистика спектров на Рис. 121 объясняется тем, что сигнал от нанопорошка был достаточно слабым, ввиду малой плотности вещества, закрепленного на держателе. Как следует из Рис. 121, наличие на поверхности частиц нанопорошка естественного оксида, о котором свидетельствуют данные УМРЭС, приводит к проявлению в Si L<sub>2,3</sub>-спектре структуры плотности состояний, связанных с образованием тетраэдрических связей с кислородом E~106–107 эВ, 108,5 эВ и хорошо наблюдаемых в Si L<sub>2,3</sub>-спектре эталонного SiO<sub>2</sub> (Рис. 49).

В то же время Si L<sub>2,3</sub> – спектры КВ эталонных образцов показывают, что наличие естественного оксида на поверхности c-Si и a-Si, кроме проявления структуры, обусловленной окислением при  $h\nu > 105$  эВ, не препятствует наблюдению структуры спектров КВ, характерной для элементарного кремния, как кристаллического, так и аморфного (Рис. 49). Согласно Рис. 121, в спектре квантового выхода нанопорошка, полученного в атмосфере азота и аргона, наблюдается только выраженная структура при E > 105 эВ, обусловленная окислением. В то же время никакой структуры поглощения, характерной для элементарного (аморфного или кристаллического) кремния в спектре КВ при  $100 \geq E \geq 105$  эВ не наблюдается [203, 204].

Так как по данным эмиссии (Рис. 120, Табл. 19) этот порошок состоит в основном из кристаллического кремния, то отсутствие соответствующей структуры в спектре КВ свидетельствует о достаточно толстом поверхностном оксиде толщиной более 5 нм [153], что существенно превышает толщину обычного естественного оксида на c-Si и a-Si. По-видимому, большая толщина оксидного слоя обусловлена тем, что окисление наночастиц кремния в остаточном кислороде происходит, когда они ещё разлетаются из мишени и имеют существенно большую температуру.

Спектр квантового выхода образца, полученного распылением в аргоне, несмотря на большую общую интенсивность спектра, имеет меньшую контрастность структуры, соответствующей оксиду, и сильно размытый край поглощения при  $h\nu < 106$  эВ. Обычно край поглощения кремния в оксиде находится в области 105.5-106 эВ как в случае термической плёнки SiO<sub>2</sub>, так и в естественном

оксиде на  $\text{c-Si}$  и  $\text{a-Si}$ . В рассматриваемом нанопорошке этот край простирается от 104 эВ до 106 эВ без явно выраженных особенностей. Почти аналогичный эффект уширения края наблюдается в КВ  $\text{SiO}_2$  после имплантации больших доз кремния, приведенный в разделе 4.1, в результате образования на поверхности пленки карбида кремния (Рис. 91, 93). В этом случае спектр поглощения карбида начинается со 103 эВ и затем накладывается на спектр поглощения оксида. Для уточнения нами были проведены измерения коммерческих порошков различных карбидов кремния фирмы Alfa Aesar. На Рис. 122 приведены  $\text{Si L}_{2,3}$  спектры квантового выхода коммерческих порошков  $\alpha$ -фазы карбида кремния с размерами частиц  $\sim 2$  мкм,  $\beta$ -фазы карбида кремния с размерами частиц  $\sim 1$  мкм и нанопорошка  $\beta$ -фазы карбида кремния с размерами частиц менее 30 нм.

В самом деле, на Рис. 122 видно, что во всех случаях край поглощения карбида кремния сдвинут относительно диоксида в сторону меньших энергий и начинается при  $h\nu \sim 102$  эВ. На спектрах, безусловно, присутствует особенность характерная для оксида кремния при  $E \sim 108$  эВ, однако она выражена слабее, чем главный пик карбида при  $E \sim 104,5$  эВ.

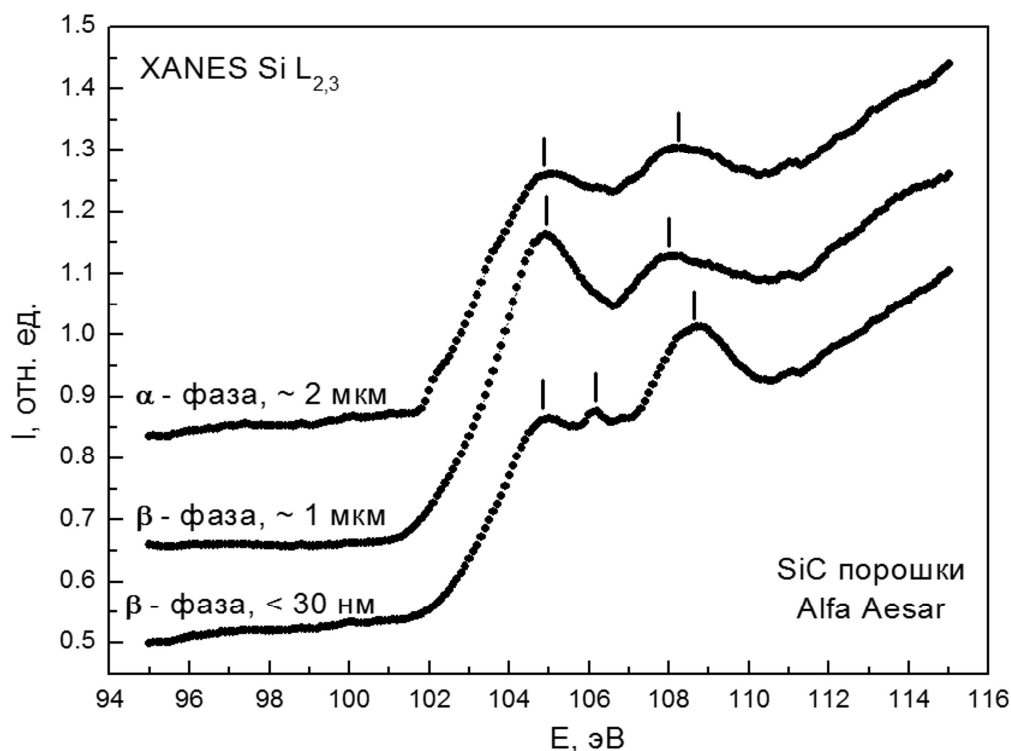


Рис. 122.  $\text{Si L}_{2,3}$ -спектры КВ коммерческих порошков карбида кремния.

Таким образом, исследование спектров КВ нанопорошка, полученного в аргоне, показало, что поверхностные слои этого порошка имеют сильно разупорядоченную структуру и более толстый слой оксида, чем частицы порошка, полученные в атмосфере азота. Следует отметить в спектрах КВ нанопорошков в области энергий  $\geq 100$  эВ, в которой должны появляться состояния элементарного кремния, всё-таки отмечается слабая особенность в виде ступеньки уменьшения выхода интенсивности при  $h\nu > 100$  эВ, как это отмечалось в аморфном кремнии, полученном бомбардировкой ионами [230, 23].

Кроме структурных особенностей системы наночастиц кремния в порошках *pr-Si*, полученных распылением мощным электронным пучком, были проведены исследования фотолюминесценции этого порошка, спектр которой приведен на Рис. 123.

Как видно, спектр фотолюминесценции представляет собой широкую полосу с максимумом на длине волны 580 нм, что соответствует энергии рекомбинации 2,1 эВ. Кроме того, с длинноволновой стороны от него можно отметить два плеча - одно при  $\lambda \sim 640$  нм и другое, при  $\lambda \sim 750$  нм, что соответствует энергиям оптических переходов 1,9 и 1,6 эВ соответственно.

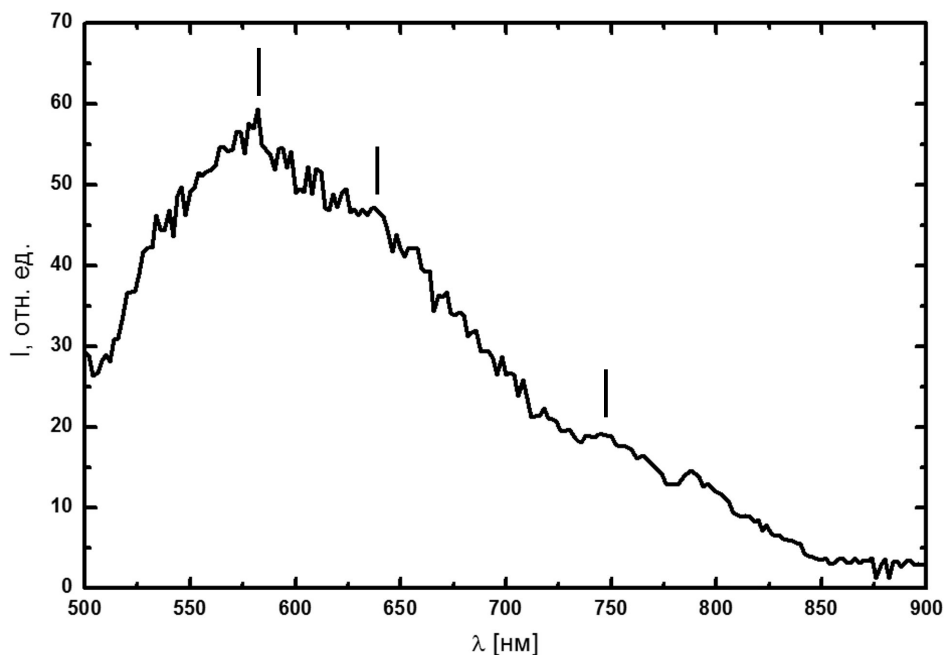


Рис. 123. Спектр ФЛ нанопорошка кремния.

Дифференцирование спектра дает значения 1,98 и 1,68 эВ. Согласно [65], ФЛ с энергией 1.68 может соответствовать размеру нанокластера в 4 нм, а с 1.98 – в 3 нм. В работе [221] по результатам исследований ФЛ многослойных наноструктур  $\text{nc-Si/SiO}_2/\dots$  максимум ФЛ с энергией 1.65 эВ наблюдается в структурах с исходной толщиной (до отжига) слоёв 2/4 нм. Теоретический расчёт  $\Delta E_g$  нанокластеров в рамках LCAO [66] даёт значение 1.6 эВ для кластера размером 4.2 нм, 1.7 эВ для 3.7 нм, 2 эВ – 3 нм, 2.1 эВ – для 2.8 нм. Таким образом, с учётом данных комбинационного рассеяния (Рис. 123), указывающих на наличие в порошке нанокристаллов с размерами 3-4 нм, достаточно однозначно можно интерпретировать люминесценцию  $h\nu=1.68$  эВ как ФЛ нанокластеров с размером 4 нм, а 1.98 эВ – как ФЛ нанокристаллов с размерами 3 нм. Наиболее интенсивную люминесценцию с  $h\nu=2.16$  эВ однозначно интерпретировать трудно. Возможно, она связана с самыми маленькими кластерами кремния с размерами около 2.5 нм, либо с дефектным оксидом на поверхности нанокристаллов. Высокая интенсивность этой ФЛ свидетельствует скорее в пользу второго вывода, т.к. по данным УМРЭС и спектров КВ нанокристаллы порошка покрыты достаточно толстым  $>5$  нм слоем оксида [203, 204].

На основании выше приведённых данных, нанопорошки представляют собой сложные образования, внутри которых находится нанокристалл, а снаружи слой оксида кремния. Между ними формируется промежуточный слой разупорядоченного кремния. Необходимо отметить факт образования на поверхности наночастиц кремния достаточно толстого оксида, толщина которого может существенно превышать толщину естественного оксида на объемном кремнии. Образующийся толстый оксид на поверхности в дальнейшем препятствует срастанию нанокристаллов.

#### 4.5. Выводы

Результаты исследования закономерностей и особенностей распределения плотности электронных состояний систем, содержащих нанокластеры/нанокристаллы кремния, рассмотрения свойств этих систем и технологических условий их формирования, представленные в настоящей главе, позволяют сформулировать следующие выводы.

Показано, что формирование массивов нанокластеров кремния в матрице  $\text{SiO}_2$  с помощью ионной имплантации и последующего отжига позволяет получить большую часть нанокластеров с упорядоченной структурой - то есть в виде нанокристаллов. При этом циклический набор дозы имплантации является более эффективным способом, чем однократный набор общей дозы.

Формирование нанокристаллов Si с помощью высокотемпературного отжига тонкой пленки  $\text{SiO}_x$  на кремниевой подложке приводит к расслоению этой пленки на области, не содержащие и содержащие нанокристаллы кремния в матрице  $\text{SiO}_2$  с преимущественной ориентацией последних параллельно плоскости подложки.

Показан аномальный эффект взаимодействия электромагнитного излучения нанометровых длин волн с системой нанокристаллов кремния - эффект обращенной интенсивности излучения в области края поглощения кремния, и предложен возможный механизм этого явления.

Установлено формирование кремниевых кластеров, преимущественно аморфных, в матрице нанослоев оксидов кремния в многослойных нанопериодических структурах  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . При высоких температурах отжига этих структур на границе раздела велика вероятность образования алюмосиликатов.

Обнаружено влияние нанопериодической многослойной структуры в определенном диапазоне длин волн рентгеновского излучения на спектральное распределение квантового выхода рентгеновского фотоэффекта за краем поглощения в результате Брегговского отражения.



Показано, что большая часть частиц, составляющих нанопорошки кремния, содержит нанокристаллы кремния, покрытые достаточно толстым ( $> 5$  нм) оксидом кремния. Эти порошки обладают свойством видимой фотолюминесценции, наиболее интенсивный пик которой может быть связан с образованием дефектного оксида на поверхности нанокристаллов.

## **ГЛАВА 5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ЭЛЕКТРОНОВ НАНОСЛОЕВ КРЕМНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ**

Процессы взаимодействия наноразмерных структур с подложкой или с окружающей матрицей могут и должны приводить к формированию тонких переходных областей, которые существенно влияют на реальные свойства наноструктур. Нанослоистые структуры на основе кремния и его соединений, с одной стороны, могут эффективно использоваться в качестве матрицы, содержащей нанокристаллы или нанокластеры кремния. С другой стороны, при формировании нанослоев кремния и его соединений вопросы природы различных физических свойств, радикально отличающихся от свойств объемного материала, детально не изучены. Также интерес вызывает взаимодействие этих нанослоев с подложкой и закрывающими слоями. В данной главе мы рассмотрим ряд нанослоистых систем на основе кремния и его соединений с точки зрения закономерностей и особенностей формирования плотности электронных состояний, зависимости от структурного фактора, фазового состава и технологии формирования [158, 232, 233].

### **5.1. Особенности распределения плотности электронных состояний в зоне проводимости нанослоев и квантовых точек твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$**

Поскольку гетероструктуры на основе кремния и твердых растворов кремний-германий, включающие в себя либо квантовые слои (квантовые ямы), либо квантовые точки с меньшей и регулируемой составом шириной запрещенной зоны представляют интерес для формирования светоизлучающих и СВЧ-структур в рамках кремниевых технологий, то представляют интерес особенности перестройки энергетического спектра электронных состояний вблизи дна зоны проводимости в зависимости от состава нанослоя  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  и/или структуры нанослоев в целом на кремниевой подложке.

На Рис. 124 представлены Si  $L_{2,3}$  спектры квантового выхода в области края поглощения в широкой области энергий фотонов ( $h\nu = 95 - 119$  эВ), и далее в области энергий 98 - 104 эВ, то есть вблизи края поглощения элементарного кремния. Так как на рисунках шкала энергий фотонов соответствует переходам с основного Si 2p уровня на состояния вблизи дна зоны проводимости, то в этой шкале дно зоны проводимости находится примерно при  $h\nu = 100$  эВ.

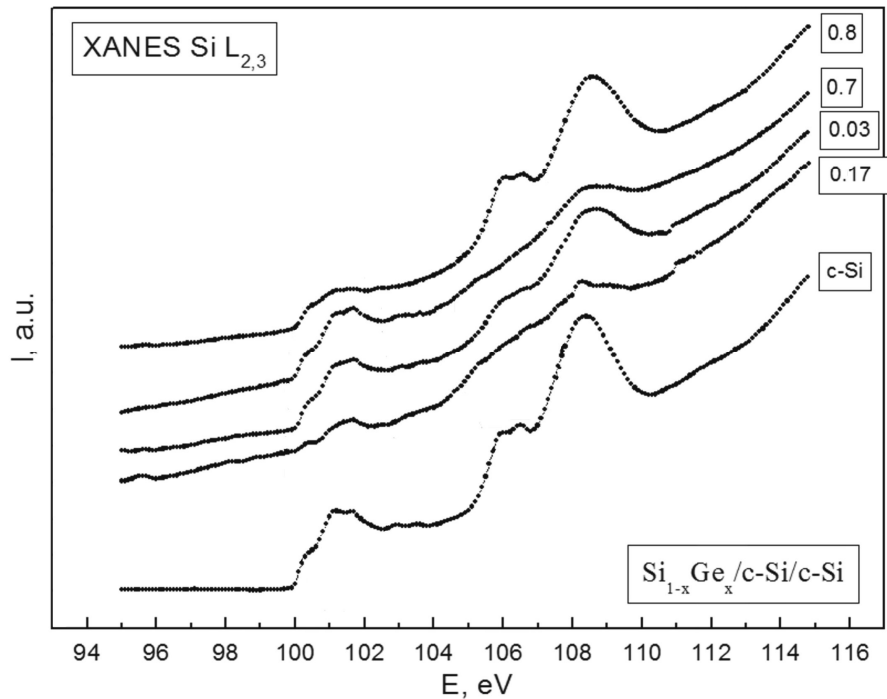


Рис. 124. Si  $L_{2,3}$  спектры КВ структур  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{c-Si}/\text{c-Si}$  с вариацией по содержанию Ge при значениях  $x$  от 0,17 до 0,8.

Приведенные на Рис. 124 Si  $L_{2,3}$  спектры квантового выхода указывают на некоторые изменения в распределении плотности состояний от состава ГР в области энергий 100 - 104 эВ и заметную перестройку свободных возбужденных состояний - в области энергий, соответствующих поверхностному оксиду кремния (104 - 112 эВ).

Отметим здесь, что Si  $L_{2,3}$  край поглощения, согласно работе [149], в области энергий квантов до 104 эВ позволяет проследить поведение особых точек зоны проводимости. На Рис. 125 приведем упрощенную зонную структуру кремния [234] и совместим экспериментальный  $L_{2,3}$  главный край

поглощения кремния с зонной диаграммой, согласно [108, 109, 149]. Напомним также, что экспериментальный  $L_{2,3}$  край кремния есть суперпозиция  $L_3$  и  $L_2$  краев, начиная по крайней мере с  $\sim 1$  эВ [149], что также отмечалось нами ранее, в разделе 3.5. Тогда можно сказать, что, анализируя экспериментальные спектры КВ Si  $L_{2,3}$ , по крайней мере в пределах 1 эВ от главного края поглощения можно проследить за поведением точек высокой симметрии зонной диаграммы кремния  $\Delta$  и  $L_1$ . Для энергий выше 1 эВ от края такая прямая оценка, особенно в случае экспериментально зарегистрированных спектров Si  $L_{2,3}$  КВ, уже несколько затруднительная, в силу общего вклада двух краев  $L_2$  и  $L_3$ .

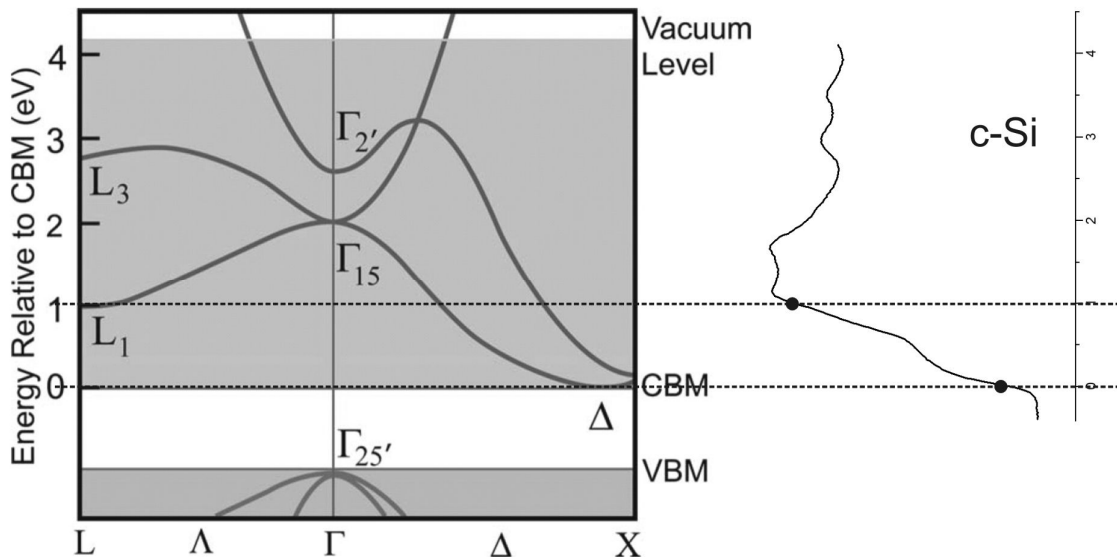


Рис. 125. Зонная структура кремния [234] (слева), использованная для идентификации положения точек высокой симметрии, совмещенная со спектром  $L_{2,3}$  кристаллического кремния.

Для более детального анализа электронного строения структур ТР приведем отдельно зарегистрированные края поглощения в области энергий квантов до 105 эВ на Рис. 130. Также на этом рисунке нанесем положения точек первых двух минимумов плотности состояний в зоне проводимости. А в Табл. 20 дадим их энергетическое положение.

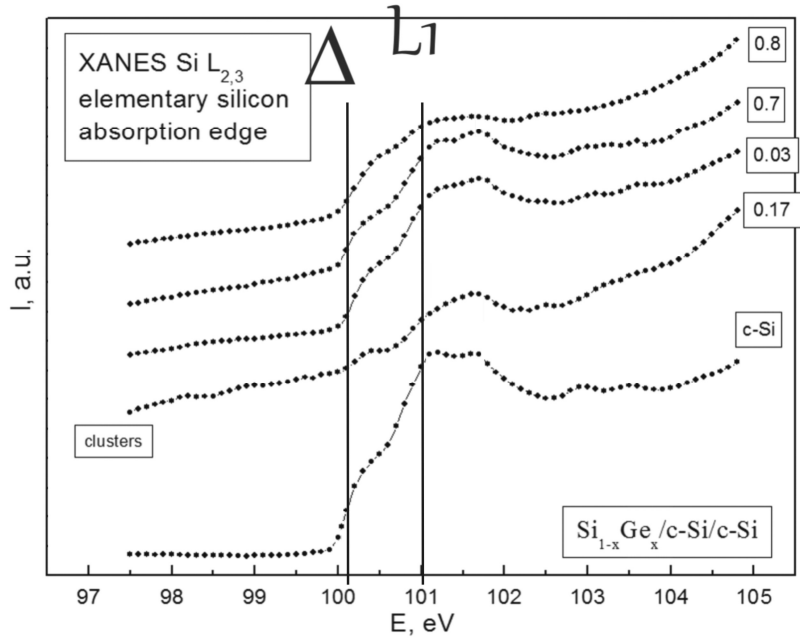


Рис. 126. Si  $L_{2,3}$  спектры КВ структур  $Si_{1-x}Ge_x/c-Si/c-Si$  с вариацией по содержанию Ge при значениях  $x$  от 0,17 до 0,8 в области края поглощения элементарного кремния.

Табл. 20. Положение первых двух минимумов плотности состояний в зоне проводимости по особенностям Si  $L_{2,3}$  спектров КВ в структурах  $Si_{1-x}Ge_x/c-Si/c-Si$ .

$x$	D	$L_1$
0.8	100.11	100.95
0.7	101.13	100.95
0.03	100.15	100.95
0,17	100.18	101
c-Si	100.21	101.05

Детальный анализ структуры спектров поглощения вблизи края ( $h\nu \sim 98 - 104$  эВ) на Рис. 126 показывает, что с ростом содержания германия в твердом растворе наблюдается плавный небольшой сдвиг края поглощения, то есть дна зоны проводимости (первого минимума  $\Delta$ ) и еще меньший для  $L_1$  относительно уровня  $2p_{3/2}$  в сторону меньших энергий. Согласно Табл. 20, этот сдвиг в положении  $\Delta$  и максимума  $L_1$  достигает примерно 0,2 эВ. Эта

величина примерно в 2 раза меньше общего уменьшения оптической и термической ширины запрещенной зоны в твердых растворах  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  в данной области составов [113]. То есть общее уменьшение ширины запрещенной зоны в твердых растворах  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  обусловлено как сдвигом  $E_c$  в сторону больших энергий связи, так и симметричным подъемом  $E_v$  в сторону меньших, ввиду того, что Ge 4p-состояния имеют меньшую энергию связи по сравнению с Si 3p-состояниями [130]. Следовательно, в гетероструктурах с квантовой ямой на основе чередования между слоями кремния и твердого раствора  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  следует ожидать достаточно симметричного подъема  $E_v$  и опускания  $E_c$  в области квантовой ямы, что и предполагалось ранее [113].

Таким образом, исследования Si  $L_{2,3}$  спектров квантового выхода в системах с твердыми растворами  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , представляющих собой эпитаксиальные нанослои на кремниевой подложке с буферным слоем c-Si, то есть в гетероструктурах  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{c-Si}/\text{c-Si}$  показали плавный сдвиг  $E_c$  от состава примерно до 0,2 эВ (при  $x = 0,8$ ), что составляет половину общего уменьшения  $\Delta E_g$  твердого раствора. Помимо этого отметим, что если положение  $\Delta$  претерпевает сдвиг, наиболее заметный при  $x = 0,8$ , о котором сказано выше, то положение ближайшей к ней точки  $L_1$  остается практически неизменным.

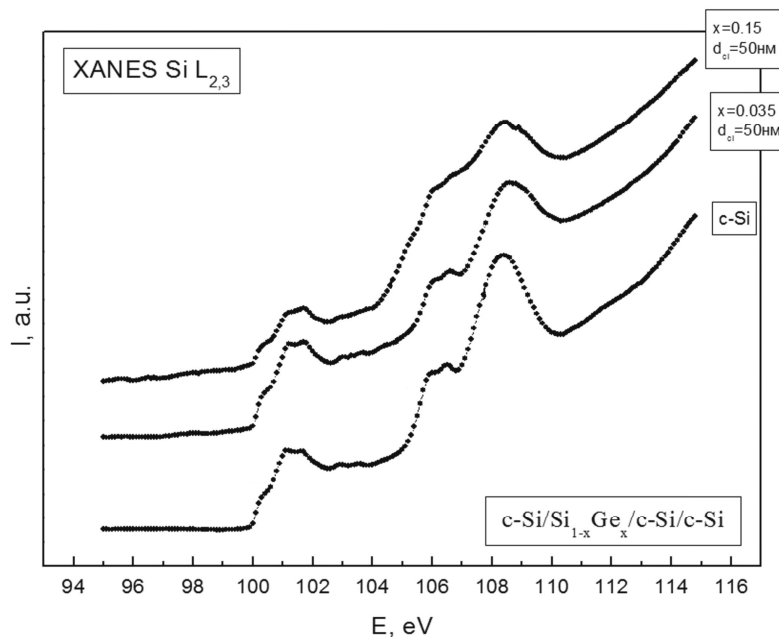


Рис. 127. Si  $L_{2,3}$  спектры КВ структур  $\text{c-Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{c-Si}/\text{c-Si}$  с вариацией по толщине закрывающего нанослоя кристаллического кремния.

Исследования спектров КВ гетероструктур с закрывающим слоем кремния толщиной в 50 нм, то есть структур типа  $c\text{-Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/c\text{-Si}/c\text{-Si}$  в области Si  $L_{2,3}$  края (Рис. 127), показали, что структура спектра и положение особенностей вблизи  $E_c$  ( $h\nu = 100 - 104$  эВ) хорошо соответствует таковой в  $c\text{-Si}$ , так как толщина закрывающего слоя примерно на порядок превышает глубину анализируемого слоя при регистрации Si  $L_{2,3}$  спектров КВ по полному выходу электронов. Поэтому находящийся под ними слой твердого раствора с  $x = 0,035$  и  $0,15$  не приводит к заметным изменениям в электронном строении верхнего 5 нанометрового слоя закрывающей пленки.

Изменения в энергетическом спектре оксидной части также наблюдаются в том случае, когда в качестве внутреннего слоя формируется слой с квантовыми точками  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (Рис. 128) [158]. В этом случае, несмотря на разницу в температуре формирования квантовых точек и легирование эрбием, структура плотности электронных состояний вблизи  $E_c$  близка к чистому кремнию, так как отражает верхний, покрывающий слой.

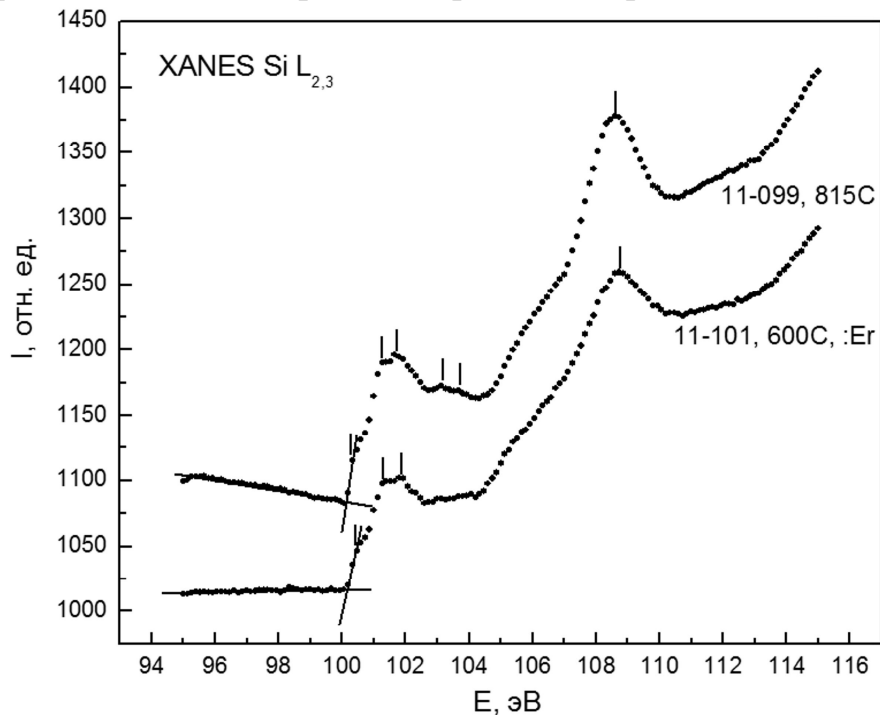


Рис. 128. Si  $L_{2,3}$  спектры XANES систем с нанослоями квантовых точек твёрдых растворов  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  в системе  $c\text{-Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/c\text{-Si}/c\text{-Si}$ .

В то же время структура спектра оксидной области еще сильнее отличается от нормального оксида как по соотношению интенсивности максимумов в области энергий 105 - 110 эВ, так и по размыванию спиндублетной структуры в области максимума при 106.5 эВ (молекулярная орбиталь  $a_1$ ). Аналогичный характер искажений мы наблюдали в пористом кремнии и связывали с образованием субоксида  $SiO_x$  на поверхности пористого слоя.

## **5.2. Особенности электронно-энергетического строения нанослоев кремния в структурах "кремний на изоляторе"**

Гетероструктуры "тонкий кремний на изоляторе" (КНИ) широко применяются при создании современных процессоров и оперативной памяти. В этих структурах при определенных условиях формирования из-за большой разницы в линейном коэффициенте расширения между слоем кремния и подслоем  $SiO_2$  могут возникать значительные напряжения, приводящие к растяжению тонкого кремниевого слоя (см. раздел 1.3). Так как это растяжение должно сказаться на электронной структуре кремниевого слоя, то в рамках настоящего раздела были проведены исследования особенностей электронно-энергетического спектра кремниевого слоя в КНИ методами УМРЭС и КВ, с целью контроля распределения плотности валентных и свободных электронных состояний. В нашем распоряжении имелось две структуры КНИ с различной толщиной слоя кремния (см. раздел 2.4.3). Так как структура с более толстым слоем кремния на отражении имела желтый цвет, то в дальнейшем обозначим ее "желтый" образец, и, соответственно, структуру с тонким слоем, без заметной окраски, мы обозначим как "темный" образец.

Для анализа изменений параметров кристаллической решетки в нанослоях растянутого кремния был использован дифрактометр ДРОН – 4.07 с кобальтовой рентгеновской трубкой. Обзорные дифрактограммы обоих образцов содержат лишь отражения Si (200) и (400). Для дальнейшего



анализа особенностей структур КНИ двух образцов были выбраны линии (400), которые были сняты для обоих образцов в режиме накопления.

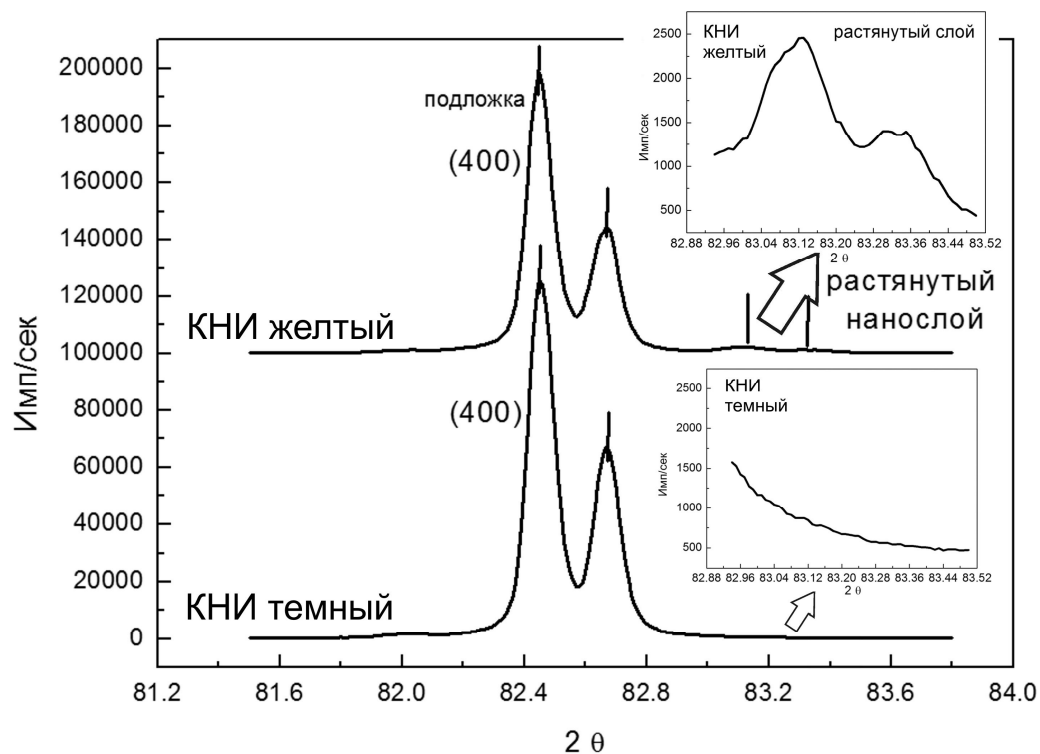


Рис. 129. Дифрактограммы в области линий (400) от образцов КНИ «темного» и «желтого» образца. На вставке линии (400) растянутого слоя образцов.

Результаты приведены на Рис. 129, из которого видно, что при больших углах  $\theta$  справа от основного дублета  $K\alpha_{1,2}$  подложки Si (100) в желтом образце появляется слабый  $K\alpha_{1,2}$  дублет от слоя растянутого кремния. Параметры этого слоя в направлении, перпендикулярном подложке,  $a_z=5.395$  Å отличаются в меньшую сторону от параметров самой подложки  $a=5.430$  Å.

Таким образом, дифрактометрические измерения свидетельствуют об уменьшении параметра, нормального по отношению к подложке, в результате «растяжения» нанослоя кремния, лежащего на слое  $\text{SiO}_2$  (150 нм) в латеральном направлении.

В темном образце никаких следов дополнительных слабых линий от нанослоя кремния обнаружено не было, возможно из-за его слишком

малой толщины, недостаточной для образования хотя бы слабого отражения (Рис. 129).

Таким образом, по данным дифрактометрических исследований мы имеем структуры с измененным параметром решетки кремния [232]. Перейдем теперь к рассмотрению электронно-энергетического спектра этих структур и начнем с валентных состояний.

На Рис. 130 приведены Si  $L_{2,3}$  – эмиссионные полосы темного и желтого образца вместе со стандартными Si  $L_{2,3}$  – спектрами термического окисла кремния и монокристаллического кремния. Спектры УМРЭС получены в стандартных условиях возбуждения при токе  $I=2$  мА и ускоряющем напряжении  $U=3$  кВ, при которых глубина информативного слоя составляет 60 нм. Результаты показывают, что в темном образце главный максимум спектра при  $E \approx 95$  эВ и низкоэнергетический при  $E \approx 89$  эВ совпадает с соответствующими максимумами спектра  $SiO_2$ . Однако провал между двумя разделенными максимумами, как это должно быть в  $SiO_2$ , отсутствует (Рис. 130), и, по-видимому, заполнен состояниями тонкого слоя элементарного кремния, расположенного над толстым подслоем  $SiO_2$  структуры КНИ. Совсем другая ситуация наблюдается в желтом образце. Si  $L_{2,3}$  – спектр этого образца в главных чертах соответствует спектру монокристаллического кремния. Однако имеются некоторые отличия, характеризующие искажения  $sp^3$ -гибридных ковалентных связей в растянутом слое желтого образца. Это, прежде всего, заметное изменение положения первого максимума (s-зона), на  $\sim 0,6$  эВ в сторону больших энергий (относительно основного уровня  $2p_{1/2,3/2}$ ) и подъем интенсивности в области p-зон кремния при  $E \geq 94$  эВ по отношению к главному максимуму спектра, который сохраняет свое положение.

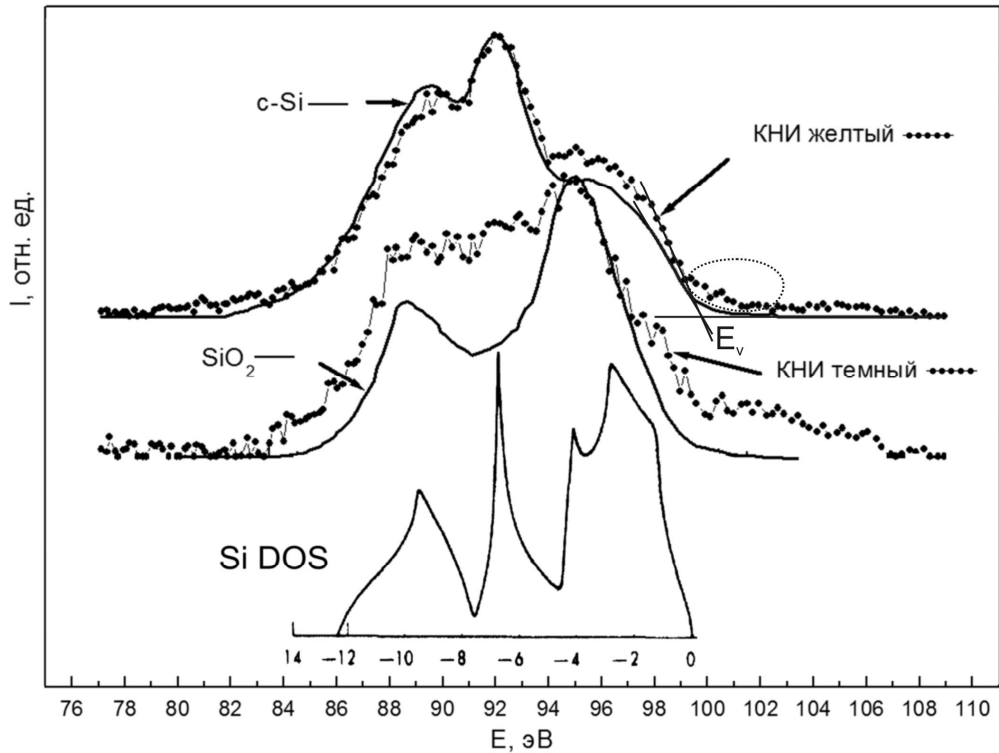


Рис. 130. УМРЭС Si  $L_{2,3}$  спектры образцов «КНИ», совместно со спектрами эталонных образцов монокристаллического кремния c-Si и диоксида кремния  $SiO_2$  (сплошные линии). Для сопоставления приведена плотность состояний в c-Si согласно [234]. Пунктиром показано затягивание плотности состояний.

Измеряя плотность состояний в элементах IV и V групп, Лэй и др. [235] ввели эмпирическую зависимость между относительным расположением двух первых максимумов плотности состояний  $\Delta E$  и межатомным расстоянием  $d$  в этих элементах.

$$\Delta E(\text{эВ}) = 8 - 2.2d(\text{Å}) \quad (14)$$

Оценки изменения межатомных расстояний по формуле (14) в растянутом слое желтом образце показывают, что при уменьшении  $\Delta E$  на  $\sim 0,6$  эВ в этом образце межатомные расстояния Si-Si могут увеличиваться в среднем на  $\sim 0.2$  (Å).

Такое заметное увеличение межатомных расстояний не противоречит более точным дифрактометрическим измерениям уменьшения

межплоскостных расстояний в нормальном направлении. Уменьшение параметра происходит в нормальном к образцу направлении, а в латеральном направлении параметр растянутого слоя кремния должен увеличиваться, о чем и свидетельствуют оценки по формуле (14), которые относятся ко всей толщине слоя безотносительно к кристаллографическим направлениям.

Перейдем к рассмотрению результатов исследования структур КНИ методом спектроскопии КВ, но прежде, на Рис. 131 приведем схематическое изображение этих структур.

Для всех образцов измерялись спектры КВ в области главных  $L_{2,3}$  краев поглощения элементарного кремния ( $\sim 100$  эВ) и окисла кремния  $SiO_2$  ( $\sim 105$  эВ), поскольку любой слой кремния, будь он монокристаллическим, нанокристаллическим или аморфным, всегда покрыт естественным слоем окисла толщиной около 1 нм [153].

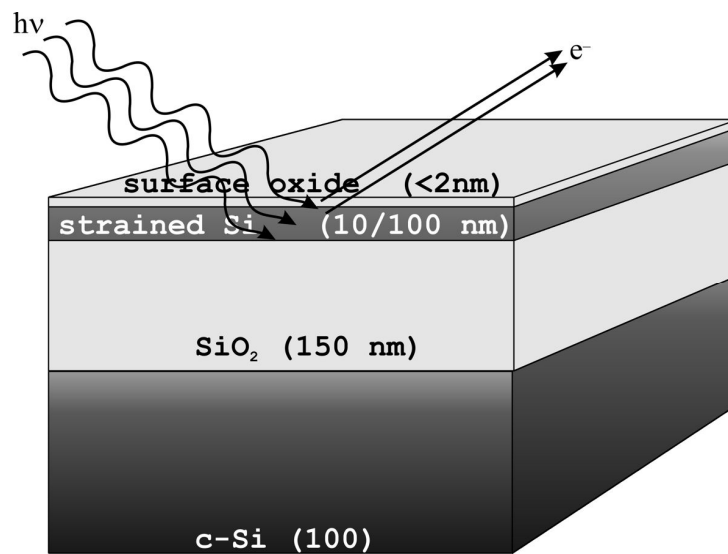


Рис. 131. Схематическое представление структур «кремний на изоляторе» (КНИ) при исследовании спектров квантового выхода.

Как это было показано в Главе 2, исследования спектров КВ эталонных образцов под разными углами скольжения  $\theta = 90^\circ, 60^\circ, 30^\circ$  и  $10^\circ$  показали отсутствие заметных изменений в угловой зависимости основных параметров  $L_{2,3}$ -краев поглощения элементарного кремния и  $SiO_2$  (Рис. 51). Тем не менее, принимая во внимание возможность проявления эффекта "обращенной"

интенсивности, нами были зарегистрированы спектры ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения для образцов при различных значениях угла скольжения СИ  $\theta$ .

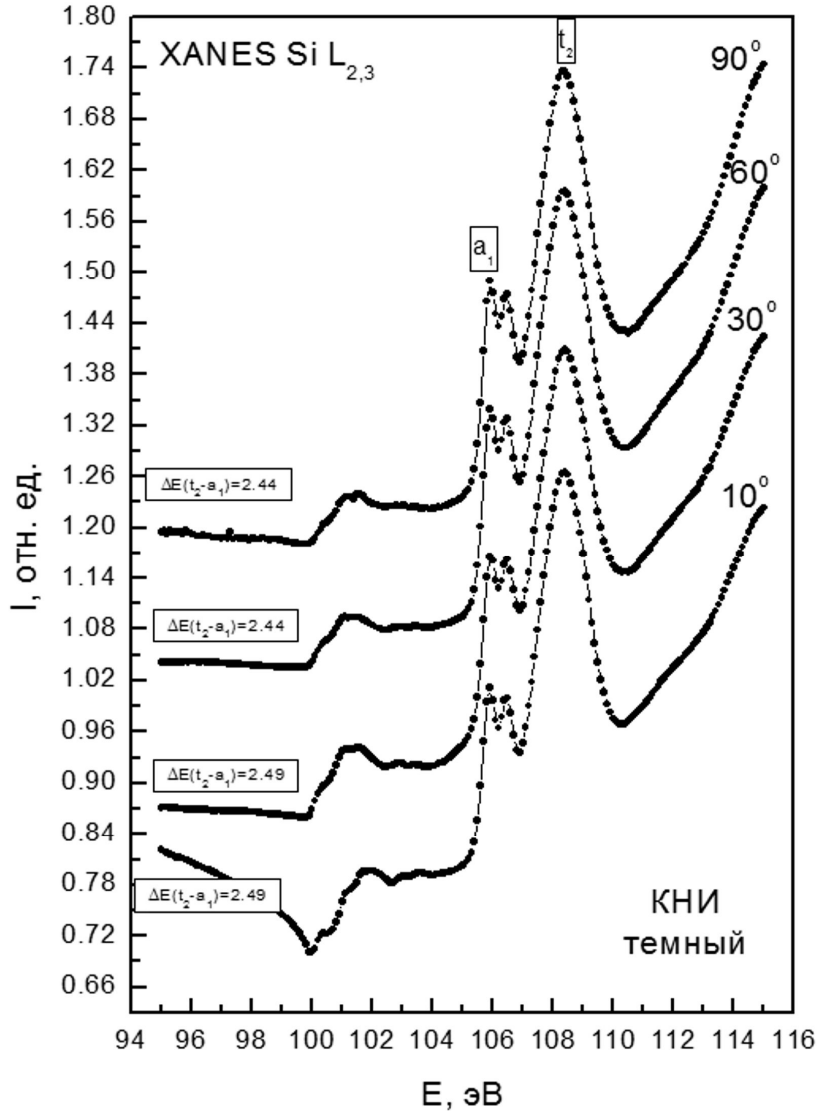


Рис. 132. Si L<sub>2,3</sub> спектры КВ «темного» образца растянутого кремния, при различных значениях угла скольжения  $\theta$ .

На Рис. 132 и 133 приведены Si L<sub>2,3</sub> спектры КВ «темного» и «желтого» образцов КНИ. Спектры этих двух образцов сняты при тех же углах скольжения синхротронного излучения на образец, что и эталонные образцы на Рис. 51. Как видно из спектров, приведенных на Рис. 132 и 133 при достаточно больших углах скольжения излучения ( $\theta \geq 30^\circ$ ), то есть когда отражение отсутствует, структура Si L<sub>2,3</sub> спектров для обоих образцов

подобна. Хорошо наблюдается оксидная структура в области энергий  $h\nu > 104$  эВ, причем эта структура близка к структуре эталонного  $\text{SiO}_2$  (Рис. 51). Также заметна структура обусловленная поглощением фотонов в монокристаллическом кремнии при  $h\nu \geq 100$  эВ. Причем уже при таком масштабе видна затаянность края поглощения ( $h\nu = 99 - 100$  эВ) для желтого образца, особенно это заметно на Рис. 133 при  $\theta = 90^\circ$ . Поэтому на Рис. 134 более детально  $\text{Si } L_{2,3}$  приведены спектры для области c-Si ( $h\nu = 97 - 105$  эВ) двух образцов КНИ и эталонного c-Si.

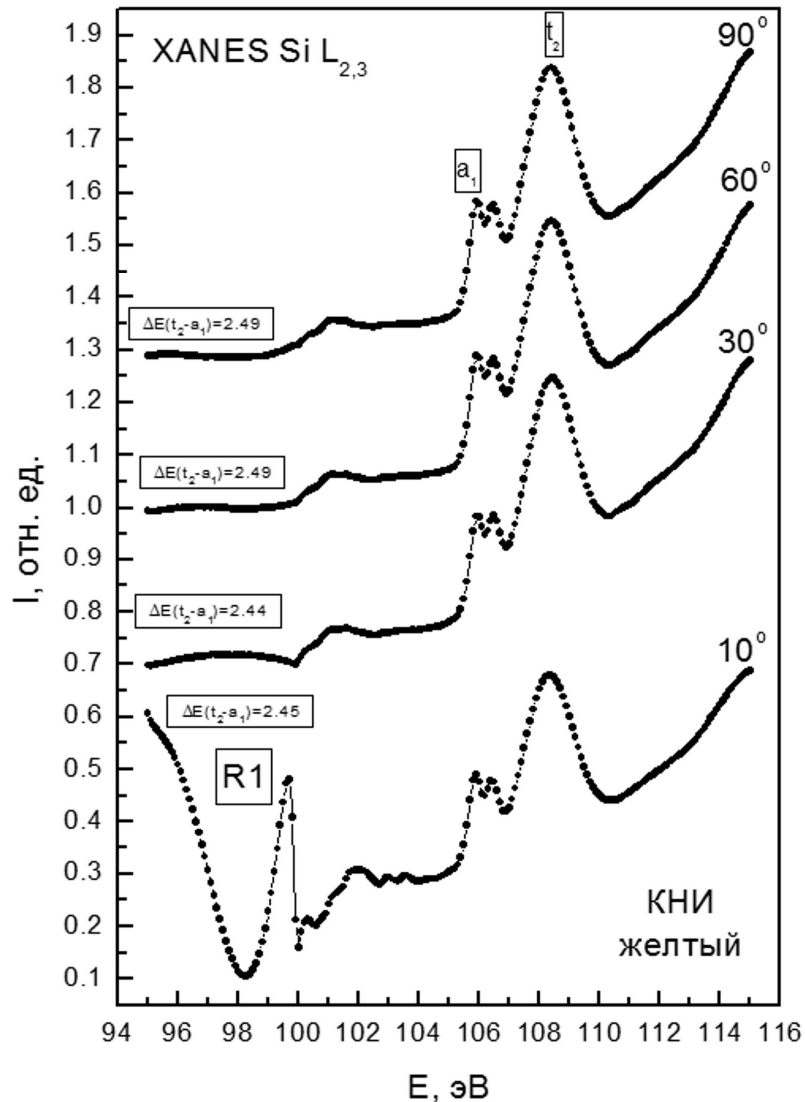


Рис. 133.  $\text{Si } L_{2,3}$  спектры КВ «желтого» образца растянутого кремния, при различных значениях угла скольжения  $\theta$ .

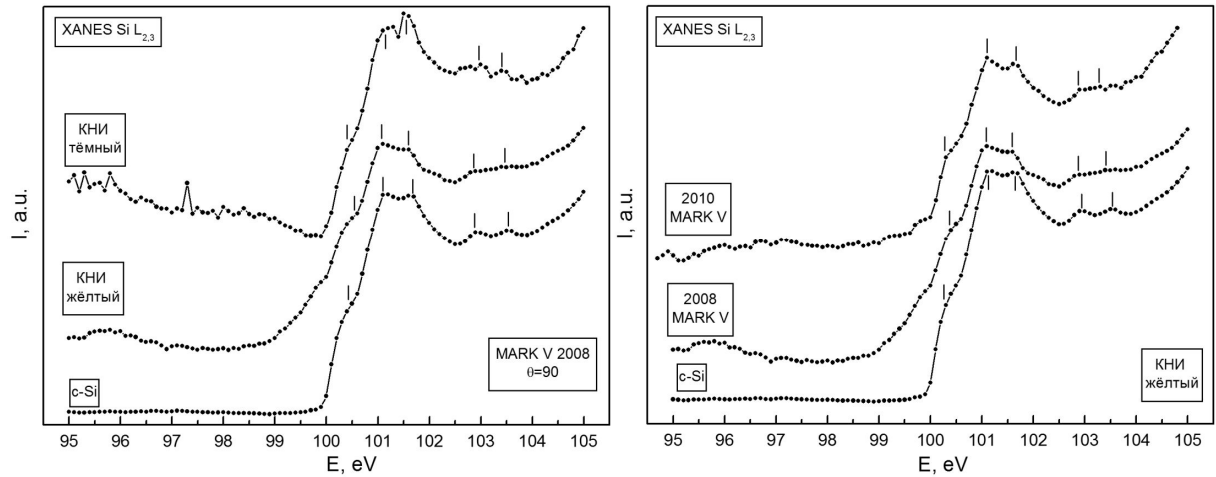


Рис. 134. Si L<sub>2,3</sub> спектры КВ образцов КНИ и эталонного c-Si в области края поглощения элементарного кремния. Слева: сопоставление краев темного и желтого образцов. Справа: Иллюстрация сохранения эффекта затягивания плотности состояний для желтого образца со временем. Угол скольжения СИ  $\theta = 90^\circ$ .

Как показывает анализ этих результатов в случае тонкого слоя кремния "темного" образца КНИ наблюдается вся тонкая структура, характерная для c-Si при тех же значениях энергии (Рис. 134). В то же время для более толстого "желтого" образца спектр c-Si на SiO<sub>2</sub> имеет некоторые различия. Если тонкая структура спектра при  $h\nu = 101.1$  эВ,  $101.6$  эВ,  $102.9$  эВ и  $103.5$  эВ почти также проявляется на c-Si (Рис. 134), то плечо в области  $h\nu = 100.4$  эВ по сравнению с c-Si стало явно выше по относительной интенсивности. Еще большие отличия от c-Si наблюдаются при  $h\nu \leq 100$  эВ в структуре спектра "желтого" образца КНИ. Если в c-Si и "темном" КНИ при  $h\nu \approx 100$  эВ поглощение спадает почти до нулевого значения, как и положено в области края поглощения, то в "желтом" образце КНИ наблюдается длинный "хвост" до  $\sim 99$  эВ. Наличие "хвоста" при внимательном рассмотрении можно обнаружить и со стороны занятых состояний выше  $E_v$  ( $h\nu > 99.5$  эВ, Рис. 130), но в случае плотности состояний вблизи потолка валентной зоны этот эффект проявляется слабее. Для проверки наличия

"хвоста" в спектре КВ "желтого" образца КНИ при  $h\nu \leq 100$  эВ этот образец был переснят примерно через два года. На Рис. 134 справа приведены две съемки этого образца с разницей в два года и хорошо видно, что наличие предкраевого "хвоста" подтверждается. Тот факт, что и в эмиссионном спектре этого образца наблюдается "хвост" плотности состояний позволяет предположить, что наличие сильных напряжений в структуре "желтого" образца КНИ приводит к появлению на поверхности целого спектра поверхностных локализованных состояний перекрывающих всю запрещенную зону. Увеличение глубины анализа в случае спектра УМРЭС сопровождается уменьшением вклада поверхностных состояний вблизи  $E_v$  "желтого" образца КНИ.

Таким образом, наличие растяжения решетки кремния в "желтом" образце КНИ в латеральном направлении, приводящее к изменению энергетического расстояния между пиками плотности s-состояний в валентной зоне (Рис. 130), приводит также к появлению на поверхности достаточно заметной плотности локализованных состояний по всей запрещенной зоне (Рис. 130 и 134).

Достаточно интересным является качественное изменение структуры спектра поглощения элементарного кремния при  $\theta=10^\circ$  во всем интервале энергий, предшествующем Si  $L_{2,3}$  – краю в  $\text{SiO}_2$ , т.е. для  $E < 105$  эВ. При этом самым главным отличием от всех других спектров КВ элементарного кремния, которые когда-либо были получены другими авторами, в том числе и нами, является возникновение сначала глубокого провала (98.3 эВ), а затем резкого максимума интенсивности при энергии 99.75 эВ, по своей интенсивности превосходящий все другие особенности в этом спектре. Этот максимум R1 (Рис. 133) появляется как раз перед главным краем поглощения элементарного кремния, занимает всю ширину его запрещенной зоны и даже выходит за ее пределы в сторону меньших энергий, поскольку эмиссионная  $L_{2,3}$  полоса, отражающая плотность занятых состояний валентной зоны, заканчивается при  $E=99.0$  эВ [184]. Этот факт, а также чрезвычайно высокая



интенсивность максимума R1 свидетельствует о том, что последний не может быть обусловлен локализованными состояниями в запрещенной зоне кремния.

Кроме того, следует обратить внимание на резкий высокоэнергетический спад интенсивности максимума R1 вблизи края поглощения Si L<sub>2,3</sub> (100 эВ) и на тот факт, что от самого края поглощения осталась лишь небольшая ступенька, в результате чего основной скачок интенсивности сместился на 1 эВ в сторону больших энергий. Последний факт объясняется тем обстоятельством, что как раз в области энергий  $\geq 100$  эВ при  $\theta \leq 15^\circ$  наблюдается главный максимум отражения монокристаллического кремния.

Подобные структуры известны в Si L<sub>2,3</sub> спектрах рентгеновского отражения (Рис. 135) от монокристаллического кремния марки КДБ, покрытого слоем естественного окисла, и были получены Е.О. Филатовой [236] при различных углах скольжения  $\theta$ , в том числе и при  $\theta = 10^\circ$ . На всех спектрах отражения Рис. 135 присутствует только один максимум отражения ( $\sim 100.25$  эВ). Отличие наших образцов состоит в том, что поглощающий СИ слой кремния нанометровой толщины расположен на оксидном слое SiO<sub>2</sub> (150 нм). Поэтому при  $\theta = 10^\circ$  происходит изменение соотношения между отражением и поглощением в сторону увеличения отражения в соответствии с формулой (10), и возникает сильное отражение синхротронного излучения, обусловленное наличием внутренней границы раздела пленки c-Si/SiO<sub>2</sub>, расположенной между слоем растянутого кремния и более толстым изолирующим слоем SiO<sub>2</sub> (Рис. 131). По-видимому, именно взаимодействие падающих и отраженных волн СИ изменяет структуру края поглощения Si L<sub>2,3</sub> в желтом образце при  $\theta = 10^\circ$ .

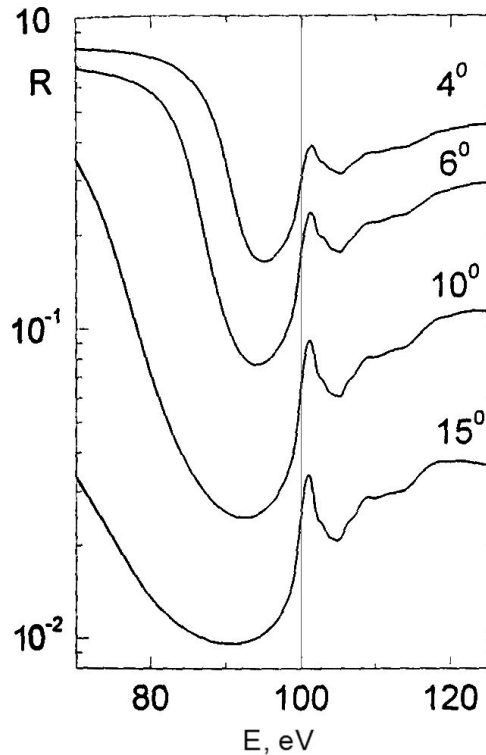


Рис. 135. Si  $L_{2,3}$  спектры рентгеновского отражения образца монокристаллического кремния с естественным слоем оксида  $\text{SiO}_2$  при различных углах скольжения  $\theta$  [236].

В то же время в темном образце, имеющем другую толщину слоя кремния, при таком же угле скольжения  $\theta=10^\circ$  мы не наблюдали ни глубокого минимума, ни следующего за ним пика (Рис. 132). Однако и на этом образце при  $\theta=10^\circ$  начинает сказываться влияние отражения в соответствии с формулой (10). При  $E \geq 100$  эВ появляется небольшой минимум в виде «клювика», соответствующий пику на спектрах рентгеновского отражения монокристаллического кремния  $c\text{-Si}$ , приведенных на Рис. 135 из работы Е.О. Филатовой.

Для проверки предложенного механизма возникновения максимума отражения  $R_1$  в спектрах КВ «желтого» образца нами были предприняты измерения спектров квантового выхода на тех же структурах КНИ в области малых углов скольжения  $\theta$  с малым шагом  $\Delta\theta=2^\circ$ . Результаты угловой зависимости спектров КВ приведены на Рис. 136 для темного образца и на Рис. 137 для желтого образца. Данные Рис. 136 определяют критический угол

$\theta=13^\circ$ , при котором начинает отчетливо проявляться минимум в виде «клювика» на спектрах поглощения, соответствующий максимуму отражения R1 (Рис. 133 и 135), искажающий тонкую структуру и положение главного края поглощения Si  $L_{2,3}$  спектров КВ темного образца.

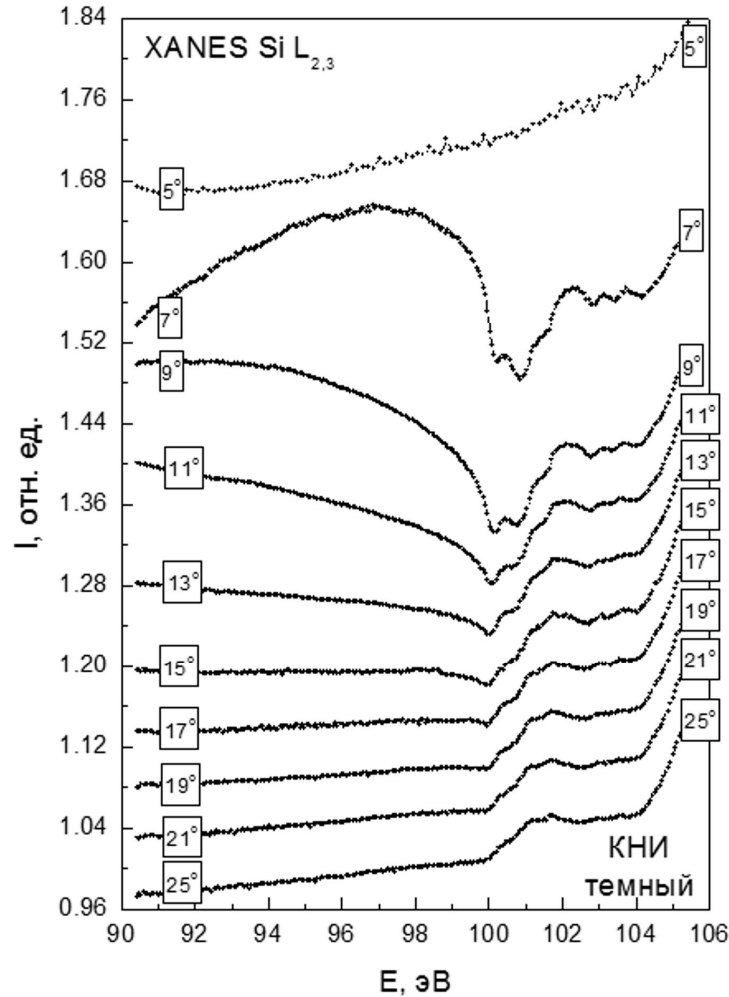


Рис. 136. Si  $L_{2,3}$  спектры КВ «темного» образца растянутого кремния, при малых значениях угла скольжения СИ  $\theta$ .

Эти изменения в темном образце происходят плавно и достигают наибольших значений при  $\theta=7^\circ$ , при котором спектр поглощения превращается в перевернутый (инверсный) спектр отражения (ср. Рис. 135 и 136) с тонкой структурой, так же инверсной по отношению к тонкой структуре края поглощения [232]. Это возникает благодаря тому, что согласно формуле (8) из работы [123] А.П. Лукирского (см. Главу 1) в выражении для квантового выхода, в числителе стоит  $(1-R)$ . При углах

скольжения  $\theta < 10^\circ$  согласно [236] значение коэффициента отражения  $R$  может достигать нескольких десятков процентов при  $h\nu \approx 100$  эВ.

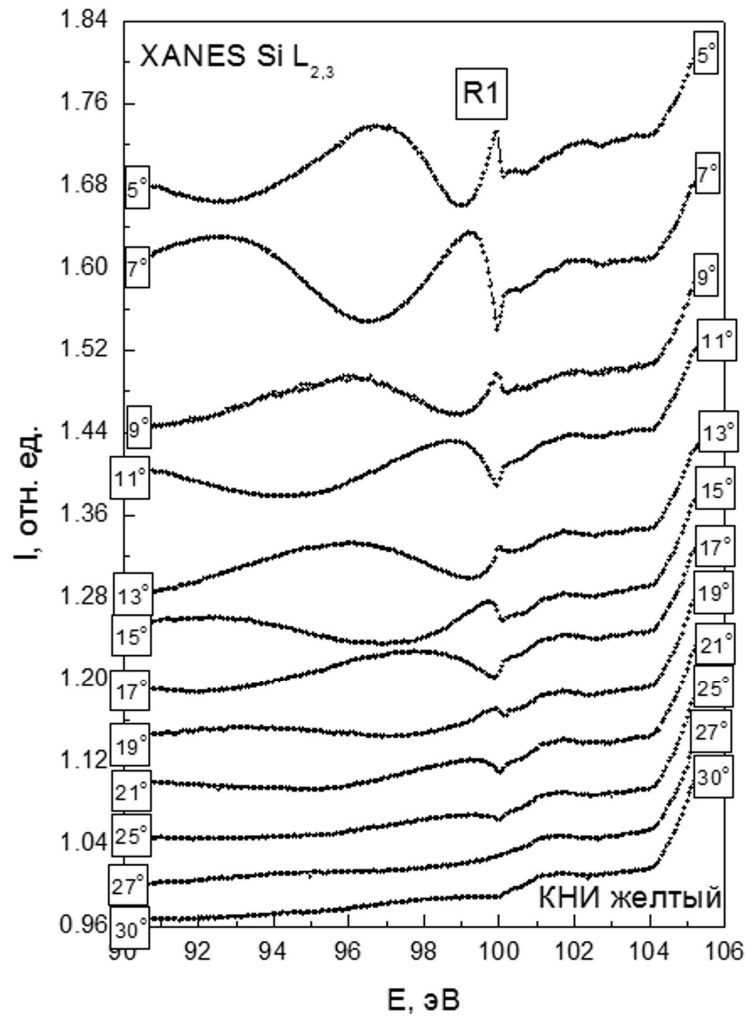


Рис. 137. XANES Si L<sub>2,3</sub> спектры «желтого» образца растянутого кремния при малых значениях угла скольжения  $\theta$ .

Совершенно другие явления наблюдаются при падении синхротронного излучения под малыми углами скольжения  $\theta$  в желтом образце КНИ. В этом образце уже при  $\theta=21^\circ$  начинает волнообразно прогибаться фоновая зависимость интенсивности  $I(E)$  перед главным краем поглощения Si L<sub>2,3</sub>. При  $\theta=17^\circ$  эта фоновая «волна»  $I(E)$  оказывается в противофазе по отношению к предыдущей зависимости, т.е. является обратной, и далее по мере уменьшения угла скольжения  $\theta$  зеркальная инверсия фоновой кривой  $I(E)$  вплоть до энергии  $E=100$  эВ главного края поглощения Si L<sub>2,3</sub>

происходит с шагом  $\Delta\theta=2^\circ$  (см. Рис. 137). С уменьшением угла скольжения изменяются и параметры частотно-модулированных волн, достигая максимального размаха при  $\theta=7^\circ$  и  $5^\circ$  и оставаясь взаимно обратными при изменении угла на  $2^\circ$ .

Такое поведение спектра квантового выхода в широком диапазоне энергий (90 - 100 эВ) не может быть объяснено просто изменением коэффициента отражения  $R$ , так как согласно [236],  $R$  имеет плавный ход с одним минимумом при  $h\nu = 90^\circ$  (Рис. 135). При этом угол скольжения влияет только на величину коэффициента отражения. Такой частотно-модулированный ход спектра квантового выхода со сменой фазы при  $\Delta\theta = 2^\circ$  можно объяснить только возникновением интерференции рентгеновских лучей на тонкой пленке кремния. Схематически структура КНИ в рентгеновском диапазоне представляет собой следующее (Рис. 138) при малых углах скольжения. На поверхности структуры находится тонкий слой естественного оксида  $\text{SiO}_2$  ( $\sim 1$  нм), имеющий показатель преломления  $n_1$ .

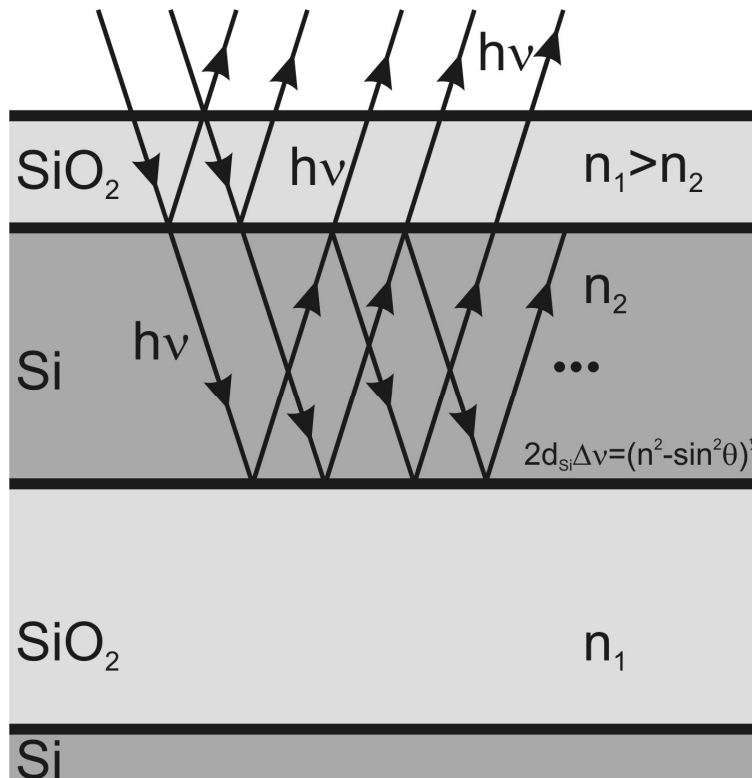


Рис. 138. Схематическое представление об отражении рентгеновского излучения в структуре КНИ.

Под ним находится слой монокристаллического кремния с показателем преломления  $n_2$ . Величина этого показателя меньше, чем для  $\text{SiO}_2$ , согласно формуле (9), как это было отмечено в Главе 4, то есть  $n_2 < n_1$ . Под слоем кремния находится слой достаточно толстого оксида кремния толщиной  $\sim 150$  нм (как это было установлено позже методом РЭМ), с показателем преломления  $n_1 > n_2$ . Следовательно, падающее рентгеновское излучение может отражаться от нижней границы  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  (Рис. 138), а далее от верхней границы  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  и далее многократно.

Таким образом, можно сказать, что данная структура КНИ образует своеобразный плоский волновод в нанометровой области длин волн, ограниченной длиной волны, соответствующей краю поглощения кремния  $\lambda_{\text{гр}}=12,4$  нм ( $E_{\text{Si } L_{2,3}} = 100$  эВ). В результате соизмеримости толщины образца с длинами волн синхротронного излучения в предкраевой области  $E \leq 100$  эВ ( $\lambda = 12.4$  нм) падающее и отраженное от границы раздела растянутого кремния со слоем  $\text{SiO}_2$  синхротронное излучение образует стоячие интерференционные волны, которые изменяют свои характеристики в зависимости от угла скольжения СИ, начиная с  $\theta \approx 21^\circ$  [232].

Если воспользоваться формулой из работы [237], связывающей параметры интерференционных волн с толщиной слоя, на котором интерферируют волны:

$$2d\Delta v = (n^2 - \sin^2\theta)^{1/2}, \quad (12)$$

где  $d$  – толщина слоя,  $\Delta v$  – расстояние между минимумами интерференции,  $n$  – показатель преломления,  $\theta$  – угол скольжения, то для  $\theta = 5^\circ$  и  $n \cong 1$  согласно (12), мы получаем толщину растянутого кремния в желтом образце  $d \cong 80$  нм.

Позднее мы также рассмотрели эффект возникновения стоячей интерференционной электромагнитной волны синхротронного излучения в желтом образце в более широком интервале энергий для уточнения и установления не только угловых границ проявления эффекта, но и

определения низкоэнергетической границы (очевидно, что высокоэнергетическая граница определяется возникновением эффективного поглощения квантов СИ кремниевой структурой - краем поглощения кремния с  $E=100$  эВ). На Рис. 139 представлены спектры ближней тонкой структуры  $L_{2,3}$  края поглощения кремния, зарегистрированные в максимально широком интервале углов скольжения СИ (от  $1$  до  $90^\circ$ ) в широком интервале энергий. Заметна не только энергетическая граница проявления эффекта в  $60$  эВ (далее спектральный ход коэффициента отражения принимает линейный ход), но и эффект сжатия - как бы разворачивания интерференционной картины по мере возрастания угла скольжения. Так при  $\theta=1^\circ$  заметна лишь особенность R1 и первый максимум после него. Далее появляются новые особенности, аналогичные представленным ранее (Рис. 137). Насыщения по относительной интенсивности эффект достигает при  $\theta=7^\circ$ , а по ширине проявления при  $\theta=13^\circ$ . Следы же эффекта проявляются вплоть до  $\theta=23^\circ$ .

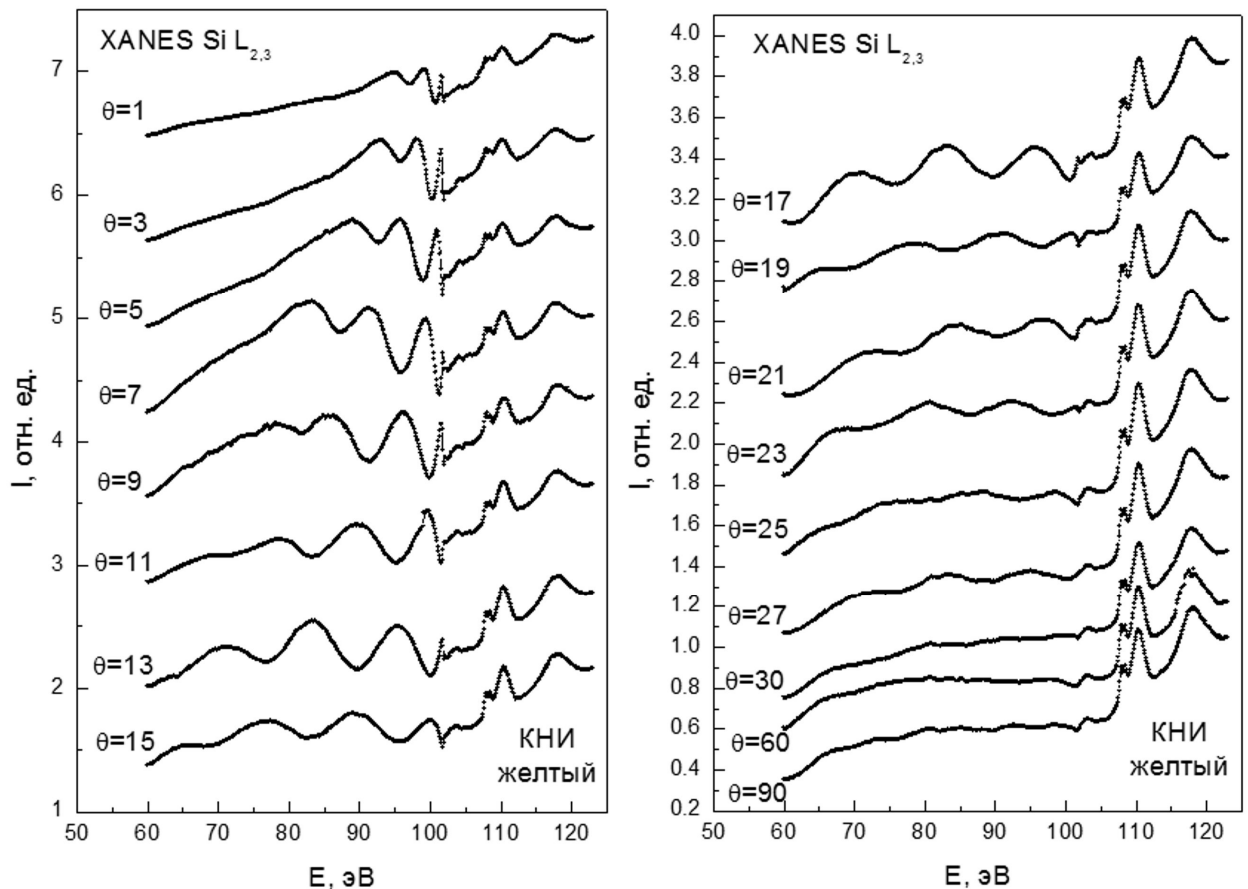


Рис. 139. Si  $L_{2,3}$  спектры КВ «желтого» образца растянутого кремния, в широком диапазоне углов скольжения  $\theta$ .

Полученные данные подтверждаются и результатами моделирования, проведенного совместно с группой проф. М.А. Андреевой [233].

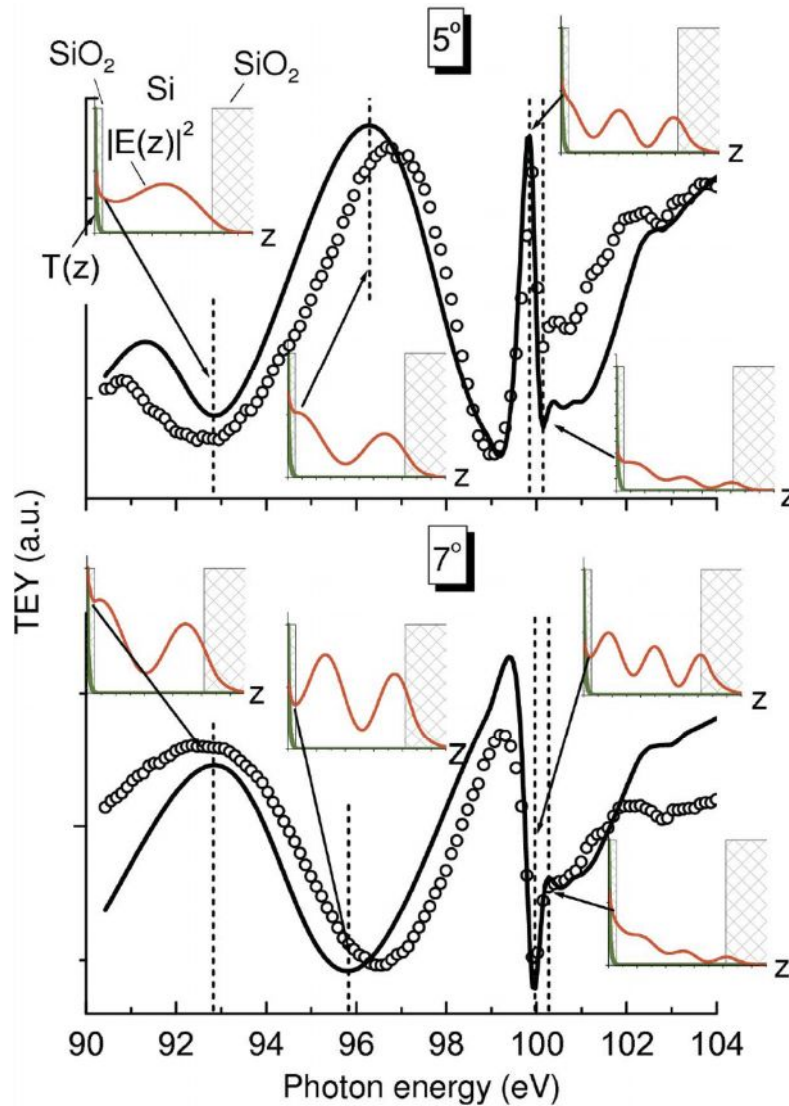


Рис. 140. Теоретические (линии) и экспериментальные (точки) кривые зависимости полного электронного выхода от энергий фотонов при углах скольжения СИ  $5^\circ$  и  $7^\circ$  для структуры КНИ «желтого» образца. На вставках показана зависимость от глубины слоя для  $|E(z)|^2$  (стоячей волны) для энергий фотонов, указанных на рисунке прерывистой линией.

Принимая во внимание, что общее число фотоэлектронов или флуоресцентных квантов, формирующихся на глубине  $z$ , пропорционально квадрату модуля амплитуды электрического поля излучения на этой глубине (стоячей волне), проведено моделирование формирующейся стоячей электромагнитной волны и ее поведения в слоистой структуре поверхности



исследуемого образца КНИ. В слое Si показана существенная зависимость в распределении поля излучения (Рис. 140,  $E(z)$ -нормальная составляющая электрического поля излучения) при изменении угла скольжения СИ при энергиях квантов, соответствующих предкраевым минимумам и максимумам экспериментальных спектров КВ [233].

Хорошее согласие результатов моделирования для  $5^\circ$  и  $7^\circ$  и экспериментальных данных подтверждает возникновение стоячей рентгеновской волны в ультрадлинноволновом диапазоне в структуре КНИ. Если существенно изменить длину волны рентгеновского излучения, например, при регистрации К-спектров поглощения кремния с  $h\nu \sim 1840$  эВ ( $\lambda = 0.67$  нм), то никаких эффектов интерференции не должно наблюдаться. На Рис. 141 показаны К спектры для темного и желтого образцов совместно с эталонными спектрами. Здесь надо отметить, что первый пик спектра квантового выхода для К спектров кремния эталонов на  $\sim 1842$  эВ относится к элементарному кремнию.

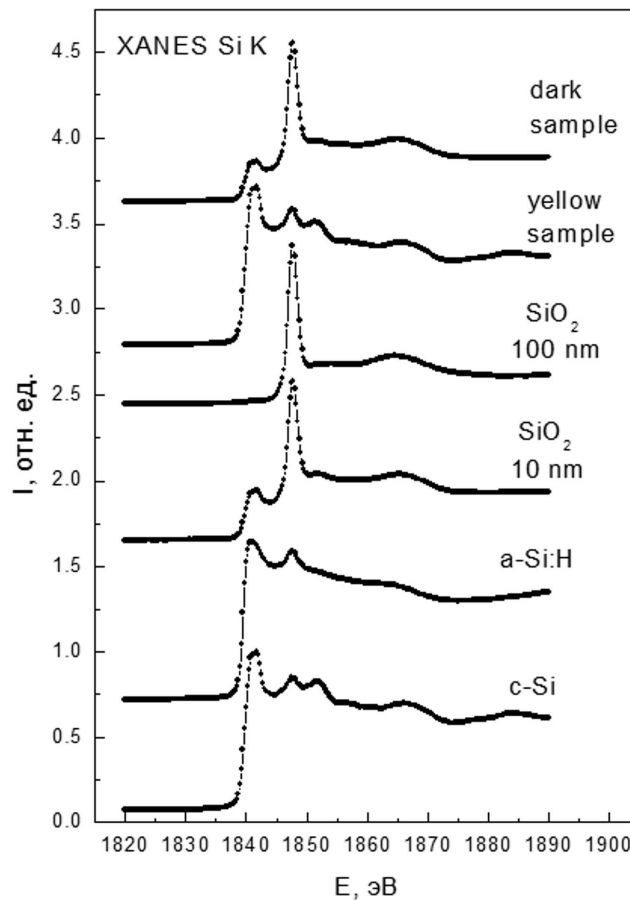


Рис. 141. К спектры квантового выхода кремния для темного и желтого образцов совместно с эталонными спектрами.

В то же время особенность на  $\sim 1848$  эВ относится к оксиду кремния, тогда как пик на  $1852$  эВ проявляется только в кристаллическом кремнии, согласно ряду публикаций, например [153]. Полученные результаты являются свидетельством значительных отличий темного и желтого образцов КНИ с нанослоями растянутого кремния (Рис. 131). Так для более тонкого темного образца главный пик К спектров КВ кремния - пик диоксида диэлектрического  $150$  нм нанослоя структуры КНИ. В то же время, более толстый желтый образец имеет основную спектральную особенность элементарного кремния (Рис. 141). Также данные, приведенные на Рис. 141, подтверждают отсутствие наблюдения проявлений эффектов интерференции в силу существенного отличия длины волны регистрации К-спектров КВ кремния ( $\lambda = 0.67$  нм) и толщин слоев, составляющих структуру КНИ.

Таким образом, дифрактометрическим методом установлено уменьшение параметров нанослоя растянутого Si в нормальном направлении по отношению к подложке в образце КНИ на  $0.035$  Å по сравнению с параметром c-Si подложки. Это сопровождается появлением хвостов плотности состояний вблизи краев валентной зоны и зоны проводимости нанослоев растянутого кремния и увеличением межатомного расстояния Si-Si в латеральном направлении, что приводит к уменьшению энергетического расстояния между двумя главными максимумами плотности s-состояний в валентной зоне [232].

При малых углах скольжения СИ на образец ( $\theta < 21^\circ$ ) в структуре КНИ с нанослоем кремния  $80$  нм обнаружено возникновение интерференционных частотно-модулированных волн в области энергий СИ, предшествующей энергии главного края поглощения  $E(\text{Si } L_{2,3}) = 100$  эВ [232, 233]. Фазово-частотные характеристики волновых пакетов интерференционных волн на образце через каждые  $2^\circ$  меняются на противоположные. Значение критических углов скольжения  $\theta$ , при которых начинается существенное

влияние отражения на форму края поглощения в КНИ, является индивидуальной характеристикой структуры и определяется толщинами составляющих ее слоев.

### 5.3. Выводы

Изучение закономерностей и особенностей формирования плотности электронных состояний в нанометровых полупроводниковых слоях структур на основе кремния и его соединений позволяют заключить следующее.

Показаны заметные изменения в распределении локальной парциальной плотности состояний поверхностных нанослоев твердых растворов кремний-германий. В исследованных структурах наблюдается смещение в положении дна зоны проводимости относительно основного  $2p_{3/2}$  уровня кремния (минимум  $\Delta$  зоны проводимости) с максимальным искажением в распределении плотности состояний для слоя TP с содержанием германия  $x=0.7$ . Формирование квантовых точек твердого раствора SiGe приводит к существенной перестройке ближнего порядка в оксиде кремния на поверхности покрывающего нанослоя кристаллического кремния за счет значительных напряжений, возникающих на границе раздела нанослоев.

Формирование нанослоев "напряженного" кремния в структурах типа "кремний на изоляторе" приводит к появлению хвостов плотности состояний вблизи краев валентной зоны и зоны проводимости и уменьшению энергетического расстояния между максимумами плотности s-состояний кремния в валентной зоне в результате продольного растяжения и уменьшения параметра элементарной ячейки "напряженного" кремниевого слоя в направлении, перпендикулярном поверхности. Взаимодействие синхротронного излучения со структурой КНИ, содержащей нанослой растянутого кремния, вызывает предкраевую интерференцию, анализ положения максимумов и минимумов интенсивности которой позволяет уточнить толщину нанослоя "напряженного" кремния.

## **Заключение и выводы.**

Комплексные исследования, в том числе с привлечением синхротронного излучения, атомного и электронного строения различных наноразмерных структур на основе кремния позволили установить ряд закономерностей формирования энергетического спектра электронов, их влияние на проявляемые свойства, показать особенности взаимодействия изученных структур с синхротронным излучением нанометрового диапазона и сделать следующие выводы:

1. Для пористого кремния впервые экспериментально установлено влияние пористости на энергетическое положение дна зоны проводимости, приводящее к увеличению ширины запрещенной зоны при возрастании пористости.

2. Развита модель фотолюминесценции пористого кремния, объясняющая трансформацию его излучающих свойств при естественном старении плавным окислением поверхностных слоев аморфного кремния на нанокристаллических столбах до субоксида, а затем до диоксида кремния.

3. Показано, что при высокотемпературных отжигах структур  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  в слоях субоксида кремния происходит рост нанокристаллов Si с преимущественной ориентацией кристаллографических направлений, параллельной ориентации подложки.

4. Впервые экспериментально обнаружено, что формирование нанокристаллов кремния в матрице  $\text{SiO}_2$  может приводить к инверсии интенсивности спектра квантового выхода рентгеновского фотоэффекта в области главного края поглощения элементарного кремния. Это происходит в результате взаимодействия с нанокристаллами электромагнитного излучения синхротронного источника, обладающего длиной волны, сопоставимой с их размерами.

5. Показано, что нанопорошок, полученный распылением кремниевой мишени мощным электронным пучком, состоит из нанокристаллов кремния, покрытых слоем оксида толщиной более 5 нм, значительно превышающей толщину естественного оксида на монокристаллическом кремнии.

6. Установлено формирование кластеров кремния в поверхностных слоях многослойных нанопериодических структур  $(Al_2O_3/SiO_x)_n/Si(100)$  при высокотемпературных отжигах до  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .

7. В МНС, отожженных при температурах ниже  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , обнаружены провалы в спектрах поглощения кремния Si  $L_{2,3}$  при длине волны синхротронного излучения, близкой к периоду многослойной структуры  $(Al_2O_3/SiO_x)_n/Si(100)$ , в результате эффективного Брэгговского отражения

8. В напряженной структуре КНИ обнаружены хвосты плотности состояний вблизи краев валентной зоны и зоны проводимости нанослоев растянутого кремния и уменьшение энергетического расстояния между двумя главными максимумами плотности s-состояний в валентной зоне.

9. В структурах КНИ при толщине слоя Si около  $100\text{ нм}$  и малых углах скольжения СИ обнаружено явление интерференции синхротронного излучения ультрамягкого рентгеновского диапазона перед главным  $L_{2,3}$  краем поглощения кремния в результате формирования стоячей электромагнитной волны.

10. Показано увеличение толщины слоя  $SiO_2$ , покрывающего пластины кристаллического кремния, в результате обработки пластин в низкоэнергетической плазме, содержащей ионы  $H^+$ ,  $He^+$ ,  $Ar^+$ .

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers / Canham L.T. // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – V.57, №10. – P. 1046 – 1048.
2. Electroluminescence in the visible range during anodic oxidation of porous silicon films / A. Halimaoui [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – V.59, №3. – P. 304 – 306.
3. Photoemission study of porous silicon / Roy A. [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – V.61, №14. – P. 1655 – 1657.
4. Зимин С.П. Классификация электрических свойств пористого кремния / С.П. Зимин // *ФТП.* – 2000. – Т.34, №3. – С. 359 – 363.
5. Zangoie S. Microstructural control of porous silicon by electrochemical etching in mixed HCl or HF solutions / S.Zangoie, R.Jansson, H.Arwin // *Applied Surface Science* – 1998. – V.136, – P. 123 – 130.
6. Hummel R.E. Novel technique for preparing porous silicon / R.E. Hummel, S. Chang // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – V.61, №16. – P. 1965 – 1967.
7. X-ray emission spectra and the effect of oxidation on the local structure of porous and spark-processed silicon / E.Z. Kurmaev [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter* – 1997. – №9. – P. 2671–2681.
8. Local structure of porous silicon studied by means of X-ray emission spectroscopy / E.Z. Kurmaev [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – A65. – P. 183 – 189.
9. Бреслер М.С. Физические свойства и фотолюминесценция пористого кремния / М.С. Бреслер, И.Н. Ясиевич // *ФТП.* – 1993. – Т.27, №5. – С. 871 – 883.
10. Ronkel F. Electrochemical Aspects Of Porous Silicon Formation / F. Ronkel, J.W. Schultze // *Journal of Porous Materials.* – 2000. – №7. – P. 11 – 16.
11. Roy A., Chainani A., Sarma D.D. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – V.61, №14. – P. 1655 – 1657.

12. Решина И.И. Комбинационное рассеяние и люминесценция пористого кремния / И.И. Решина, Е.Г. Гук // ФТП. – 1993. – Т.27, №5. – С. 728 – 735.
13. Gorbach T. Ya. Simultaneous changes in the photoluminescence, infrared absorption and morphology of porous silicon during etching by HF / T. Ya. Gorbach [et al] // *Semicond. Sci. Technol.* - 1996. - V.11, - P. 601–606.
14. Li X. Metal-assisted chemical etching in HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produces porous silicon / X. Li and P.W. Bohn // *Applied Physics Letters* - 2000. - V.77, N16. - P. 2572 - 2574.
15. Quantum size effect from n-type porous silicon / Z. Mouffak [et al.] // *Microelectronic Engineering.* – 1998. – V. 43 – 44. – P. 655 – 659.
16. Морозов Г.К. К вопросу о механизме формирования пористого кремния / Г.К. Морозов, А.В. Жерздев // *Российская академия наук.* – 1994. – Т.28, №6.
17. Jung K.H. Developments in Luminescent Porous Si / K.H. Jung, S. Shin, D.L. Kwong // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – V.140, №10. – P. 3046 – 3064.
18. Сравнительное исследование оптических свойств пористого кремния и оксидов SiO и SiO<sub>2</sub> / А.Н. Образцов [и др.] // ФТП. – 1999. – Т.33, №3. – С. 322 – 326.
19. John G. C. Theory of the photoluminescence spectra of porous silicon / G. C. John, V. A. Singh // *Physical Review B.* – 1994. – V.50, №8. – P.5329 – 5334.
20. Lehmann V. Porous silicon formation: A quantum wire effect / V. Lehmann, U. Gosele // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – V.58, №8.
21. Salonen J. The room temperature oxidation of porous silicon / J. Salonen, V.-P. Lehto, E. Laine // *Applied Surface Science.* – 1997. – V.120. – P. 191 – 198.
22. Kelly M. T. Mechanisms of photoluminescent quenching of oxidized porous silicon / M. T. Kelly, A. B. Bocarsly // *Applications to chemical sensing. Coordination Chemistry Reviews.* – 1998. – V.171. – P. 252 – 259.

23. Oxygen-related surface states and their role in photoluminescence from porous Si / X.-M. Bao [et al.] // *Solid State Communications*. – 1999. – V.109. – P. 169 – 172.
24. Киреев П. С. Физика полупроводников / П. С. Киреев. - М.: Высшая школа, 1975. - 583 с.
25. Шалимова К. В. Физика полупроводников / К. В. Шалимова. - М.: Энергия, 1971. - 310 с.
26. Время-разрешенная фотолюминесценция пористого кремния / А.В. Андрианов [и др.] // *ФТП*. – 1993. – Т.27, №.1. – С. 136 – 140.
27. Debajyoti D. Quantum confinement effects in nano-silicon thin films / D. Debajyoti // *Solid State Communications*. – 1998. – V.108, №12. – P. 983 – 987.
28. Job R. Formation of luminescent structures on Cz-silicon by hydrogen plasma treatments and oxidation / R. Job, A.G. Ulyashin, W.R. Fahrner // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2002. V. 186. – P. 132–137.
29. Мосс Т. Полупроводниковая оптоэлектроника / Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. - М.: Мир, 1976. - 431 с.
30. Luminescence and recombination in hydrogenated amorphous silicon / R.A. Street // *Advances in Physics*. - 1981. - V.30, N5. - P. 593 - 676.
31. Direct evidence for the amorphous silicon phase in visible photoluminescent porous silicon / J.M. Perez [et al] // *Appl. Phys. Lett.* - 1992. - V.61, N5. - P. 563 - 565.
32. Кашкаров П.К. Люминесценция пористого кремния / П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко // *Природа*. – 1995. – №12. – С. 12 – 20.
33. Fischer M. Long-time stability of photoluminescence in porous silicon / M. Fischer, B. Hillerich, F. Kozlowski // *Thin Solid Films*. – 2000. – 372. – P.209 – 211.
34. Chang I.M. Study of the photoluminescence instability of porous silicon under light illumination / I.M. Chang, J.C. Fan, Y.F. Chen // *Solid State Communication* – 1996. – V.100, №3. – P.157 – 162.
35. Два источника возбуждения фотолюминесценции пористого кремния / Н.Е. Корсунская [и др.] // *ФТП*. – 1997. – Т.31, №.8. – С. 908 – 911.



36. Origin of the blue and red photoluminescence from aged porous silicon / L. Peng [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V.58, №7. – P. 4057 – 4065.
37. XPS, USXS and PLS investigations of porous silicon / E.P. Domashevskaya [et al.] // *J. Electr. Spectr. and Rel. Phen.* – 1998. – V.88-91. – P. 969 – 972.
38. 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 [et al.] // *J. Electron Spectr. and Rel. Phen.* – 2001. – V. 114-116. – P. 895 – 900.
39. Домашевская Э.П. Рентгеноспектральные исследования фазового состава пористого кремния окисленного при высокой температуре // Э.П. Домашевская, В.М. Кашкаров, Э.Ю. Мануковский, В.А. Терехов, С.Ю. Турищев // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2000. – Т.1, №1. – С. 37–44.
40. Coulthard I. Luminescence from porous silicon: an optical X-ray absorption fine structures study at the Si L<sub>3,2</sub>-edge / I. Coulthard, T.K. Sham // *Solid State Communications.* - 1999. - 110, P. 203–208.
41. Sham T.K. Edge-jump inversion in the Si L<sub>3,2</sub>-edge optical XAFS of porous silicon / T.K. Sham, I. Coulthard // *J. Synchrotron Rad.* - 1999. - 6, P. 215–216.
42. Probing Carrier Transport in Porous Silicon with Synchrotron Radiation / J. Jacobs [et al.] // *Journal of Porous Materials* – 2000. – V.7, №1-3. – P. 115 – 118.
43. Pavesi L. Routes toward silicon-based lasers / L. Pavesi // *Materials Today.* – 2005. – January. – P.18-25.
44. Influence of light intensity on the photoluminescence of silicon nanostructures / D. Amans [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V.91, №8. – P.5334-5340.
45. Kanemitsu Y. Photoluminescence spectrum and dynamics in oxidized silicon nanocrystals: A nanoscopic disorder system / Y. Kanemitsu // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V.53, №20. – P.13515-13520.

46. Visible photoluminescence from oxidized Si nanometer-sized spheres: Exciton confinement on a spherical shell / Y. Kanemitsu [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V.48, №7. – P.4883-4886.
47. Mangolini L. High-Yield Plasma Synthesis of Luminescent Silicon Nanocrystals / L. Mangolini, E. Thimsen, U. Kortshagen // *Nanoletters.* – 2005. – V. 5, No.4. – P.655-659.
48. Wilcoxon, J. P.; Samara, G. A. *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, 3164-3166.
49. Ding, Z.; Quinn, B. M.; Haram, S. K.; Pell, L. E.; Korgel, B. A.; Bard, A. *J. Science* 2002, 296, 1293-1297.
50. Pettigrew, K. A.; Liu, Q.; Power, P. P.; Kauzlarich, S. M. *Chem. Mater.* 2003, 15, 4005-4011.
51. Baldwin, R. K.; Pettigrew, K. A.; Garno, J. C.; Power, P. P.; Liu, G.-y.; Kauzlarich, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 1150-1151.
52. Littau, K. A.; Szajowski, P. J.; Muller, A. J.; Kortan, A. R.; Brus, L. E. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 1224-1230.
53. Onischuk, A. A.; Levykin, A. I.; Strunin, V. P.; Ushakova, M. A.; Samoilova, R. I.; Sabelfeld, K. K.; Panfilov, V. N. *J. Aerosol Sci.* 2000, 31, 879-906.
54. Ostraat, M. L.; De Blauwe, J. W.; Green, M. L.; Bell, L. D.; Atwater, H. A.; Flagan, R. C. *J. Electrochem. Soc.* 2001, 148, G265-G270.
55. Batson, P. E.; Heath, J. R. *Phys. Rev. Lett.* 1993, 71, 911-914.
56. Li, X.; He, Y.; Talukdar, S. S.; Swihart, M. T. *Langmuir* 2003, 19, 8490-8496.
57. Strong visible photoluminescence from hollow silica nanoparticles / A. Colder [et al.] // *Nanotechnology, Letter to the editor.* – 2004. – V.15. – L.1-4.
58. Kanemitsu Y. Luminescence properties of nanometer-sized Si crystallites: Core and surface states / Y. Kanemitsu // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V.49, №23. – P.16845-16848.
59. Photoluminescence mechanism in surface-oxidized silicon nanocrystals / Y. Kanemitsu [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V.55, №12. – P.R7375-R7378.

60. Kamenev B.V. Self-trapped excitons in silicon nanocrystals with sizes below 1.5 nm in Si/SiO<sub>2</sub> multilayers / B.V. Kamenev, A.G. Nassiopoulou // J. Appl. Phys. – 2001. – V.90, №11. – P.5735-5740.

61. Size, shape, and composition of luminescent species in oxidized Si nanocrystals and H-passivated porous Si / S. Schuppler [et al.] // Phys. Rev. B. – 1995. – V.52, №7. – P.4910-4925.

62. Fitting H.-J. Six laws of low-energy electron scattering in solids / H.-J. Fitting // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 2004. – V. 136. - P. 265.

63. Quantum confinement effect in self-assembled, nanometer silicon dots / S.A. Ding [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V.73, №26. – P.3881-3883.

64. L. W. Wang and A. Zunger, in Semiconductor Nanoclusters, edited by P. V. Kamat and D. Meisel. Elsevier, New York, 1996, p. 161.

65. Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement / G. Ledoux [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V.80, №25. – P.4834-4836.

66. Delerue C. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon / C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo // Phys. Rev. B. – 1993. – V.48, №15. – P.11024-11036.

67. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: The role of oxygen / M.V. Wolkin [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1999. – V.82, №1. – P.197-200.

68. Changes in the Electronic Properties of Si Nanocrystals as a Function of Particle Size / T. van Buuren [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V.80, №17. – P.3803-3806.

69. Photoluminescence of silicon nanoclusters with reduced size dispersion produced by laser ablation / L. Patrone [et al.] // J. Appl. Phys. – 2000. – V.87, №8. – P.3829-3837.

70. Кинетика экситонной фотолюминесценции в низкоразмерных структурах кремния / А.В. Саченко [и др.] // ФТП. – 2001. – Т.35, №12. – С.1445-1451.

71. Видимая фотолюминесценция нанопорошков кремния, созданных испарением мощным электронным пучком / М.Д. Ефремов [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т.80, №8. – С.619-622.

72. 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.

73. Формирование кремниевых нанокристаллов в слоях SiO<sub>2</sub> при имплантации ионов Si с промежуточными отжигами / Г.А. Качурин [и др.] // ФТП. – 2005. – Т.39, №5. – С. 582 – 586.

74. Soft X-ray emission spectroscopy of low-dimensional SiO<sub>2</sub>/Si interfaces after Si<sup>+</sup> ion implantation and ion beam mixing / D. A. Zatsepin [et al.] // Phys. Status Solidi A. – 2010. – V.207, №3. – P.743-747.

75. Optical properties of Si clusters and Si nanocrystallites in high-temperature annealed SiO<sub>x</sub> films / T. Inokuma [et al.] // J. Appl. Phys. – 1998. – V.83, №4. – P.2228-2234.

76. Nucleation and growth of nanocrystalline silicon studied by TEM, XPS and ESR / K. Sato [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2003. – V.216. – P.376-381.

77. Zhang Q. Blue photoluminescence and local structure of Si nanostructures embedded in SiO<sub>2</sub> matrices / Q. Zhang, S.C. Bayliss, D.A. Hutt // Appl. Phys. Lett. – 1995. – V.66, №15. – P.1977- 1979.

78. Kim K. Visible light emissions and single-electron tunneling from silicon quantum dots embedded in Si-rich SiO<sub>2</sub> deposited in plasma phase / K. Kim // Phys. Rev. B. – 1998. – V.57, №20. – P.13072-13076.

79. Nature of visible luminescence and its excitation in Si-SiO<sub>x</sub> systems / L. Khomenkova [et al.] // J. Lum. – 2003. – V.102–103. – P.705-711.

80. Optical gain in Si/SiO<sub>2</sub> lattice: Experimental evidence with nanosecond pulses / L. Khriachtchev [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V.79, №9. – P.1249-1251.

81. Raman scattering and photoluminescence from Si nanoparticles in annealed SiO<sub>x</sub> thin films / D. Nesheva [et al.] // J. Appl. Phys. – 2002. – V.92, №8. – P.4678-4683.

82. Si rings, Si clusters, and Si nanocrystals - different states of ultrathin SiO<sub>x</sub> layers / L.X. Yi [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V.81, №22. – P.4248-4250.

83. 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. – V.62, №24. – P.16820-16825.

84. Ordering and self-organization in nanocrystalline silicon / G.F. Grom [et al.] // *Nature.* – 2000. – V. 407. – P. 358- 361.

85. Lockwood D. J. Quantum Confined Luminescence in Si/SiO<sub>2</sub> Superlattices / D. J. Lockwood, Z. H. Lu, J.-M. Baribeau // *Phys.Rev.Lett.* – 1996. –V. 76. – P. 539.

86. Thermal crystallization of amorphous Si/SiO<sub>2</sub> superlattices / M. Zacharias [et al.] // *Appl.Phys.Lett.* – 1999. – V. 74. –P. 2614.

87. Nanocrystalline-silicon superlattice produced by controlled recrystallization / L. Tsybeskov [et al.] // *Appl.Phys.Lett.* – 1998. –V. 72. – P. 43.

88. Leier A. F. Modeling Si nanoprecipitate formation in SiO<sub>2</sub> layers with excess Si atoms / A. F. Leier, L. N. Safronov, G. A. Kachurin // *Semiconductors.* – 1999. – V. 33. – P. 380-384.

89. K. Furukawa, Y. Liu, H. Nakashima, D. Gao, K. Uchino, K. Muraoka, and H. Tsuzuki, *Appl. Phys. Lett.* 72, 725 1998.

90. Y. Kanzawa, S. Hayashi, and K. Yamamoto, *J. Phys.: Condens. Matter* 8, 4823 1996.

91. Quantum confinement and recombination dynamics in silicon nanocrystals embedded in SiO/SiO<sub>2</sub> superlattices / V. Vinciguerra [et al.] // *Journal of Applied Physics.* – 2000. – V.87. – P. 8165.

92. Влияние имплантации ионов Р на фотолюминесценцию нанокристаллов Si в слоях SiO<sub>2</sub> / Г.А. Качурин [и др.] // *ФТП.* – 2003. – Т.37, №6, С.738-742.

93. Технологии структур кремний на изоляторе / Суворов А.Л. [и др.] / Монография - М.: МИЭТ. 2004. 407 с.

94. M. L. Lee et al., *J. Appl. Phys.* 97, 011101 (2005).

95. H. C. Yuan et al., J. Appl. Phys. 100, 013708 (2006).
96. Pandey R. Large-area defect-free silicon-on-insulator films by zone-melt recrystallization / R. Pandey, A. Martinez // Appl. Phys. Lett. - 1988. - V. 52. - P. 901 - 903.
97. Skorupa W. Ion beam processing for silicon-on-insulator. Physical and Technical Problems of SOI Structures and Devices. / W. Skorupa // Physical and Technical Problems of SOI Structures and Devices NATO ASI Series. - 1995. - V.4. - P. 39-54.
98. Fan J.C.C. Lateral epitaxy by seeded solidification for growth of single-crystal Si films on insulator / J.C.C. Fan, M.W. Geis, B.-Y. Tsaur // Appl. Phys. Lett. - 1981. - V. 38 - P. 365 - 367.
99. Fundamental Material Analysis and SIMOX Improvement as a Function of Independent Implant Parameter Control / L.P. Allen [et al.] // IEEE SOI Conference. - 1996. - P. 32 - 33.
100. Characterization of Low Dose SIMOX for Low Power Electronics / M.J. Anc [et al.] // IEEE SOI Conference. - 1996. - P. 54 - 55.
101. Maszara W.P. Silicon-on-Insulator by Wafer Bonding: a Review / W.P. Maszara // J. Electrochem. Soc. - 1991. - V.138, № 1. - P. 341 - 347.
102. Мальцев П.П. Перспективы развития технологии кремний-на-изоляторе / П.П. Мальцев, Ю.А. Чаплыгин, С.П. Тимошенко // Известия вузов. Электроника. - 1998, - № 5. - С. 5.
103. Свойства структур и приборов на КНИ / В.П. Попов [и др.] // ФТП. - 2001. - Т. 35, Вып. 9. - С. 1075 - 1083.
104. Проводимость структур КНИ, полученных сращиванием пластин кремния с подложкой с использованием имплантации водорода / И.В. Антонова [и др.] // ФТП - 2000. - Т. 34, Вып. 9. - С. 1095 - 1098
105. Особенности фотолюминесценции в структурах КНИ, имплантированных ионами водорода / И.Е. Тыщенко [и др.] // ФТП - 2006. - Т. 40, Вып. 4. - С. 426 - 432.
106. Вялых Д.В. Исследование микротопографии поверхностей SiO<sub>2</sub> и Si межфазной границы Si/ SiO<sub>2</sub> в структурах SIMOX методом сканирующей

туннельной микроскопии / Д.В. Вялых, С.И. Федосеенко // ФТП – 1999. – Т. 33, Вып. 6. – С. 708 – 711.

107. Состояния на границах и центры с глубокими уровнями в структурах КНИ / В. Антонова [и др.] // ФТП – 2001. – Т. 35, Вып. 8. – С. 948 – 953.

108. Influence of Strain on the Conduction Band Structure of Strained Silicon Nanomembranes / С. Euaruksakul [et al] // Phys. Rev. Lett. - 2008. - V.101, - P. 147403.

109. Relationships between strain and band structure in Si(001) and Si(110) nanomembranes / С. Euaruksakul [et al] // Phys. Rev. B. - 2009. - V.80, - P. 115323.

110. Motta N. Self-assembling and ordering of Ge/Si (111) quantum dots: scanning microscopy probe studies / N. Motta // J. Of Phys.: Cond. Matt. – 2002. – №14. – P. 8353-8378.

111. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры / Н.Н. Леденцов [и др.] // ФТП. – 1998. – Т.32, №4. – С. – 385 – 410.

112. Мильвидский М.Г. Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках – новый подход к формированию свойств материалов // М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев / ФТП. – 1998. – Т.32, №5. – С. 531 – 522.

113. Круглова М.В. Фотоэлектрические свойства гетероструктур с самоформирующимися nanoостровками GeSi/Si / Круглова М.В. // Дисс. : к-та физ.-мат. наук. – 2009. Н. Новгород.

114. Bachmann, F. High power diode lasers / F. Bachmann, P. Loosen, R. Poprawe // Springer.-2007-P.200.

115. Красильник, З.Ф. Оптические свойства напряжённых гетероструктур на основе  $\text{Si}_x\text{Ge}_x$  и  $\text{Si}_y\text{Ge}_y$  / З.Ф. Красильник, А.В. Новиков // УФН. -2000. -Т.170, №3. С.338-341.

116. Двуреченский, А.В. Квантовые точки 2 типа в системе GeSi. / А.В. Двуреченский, А.И. Якимов // ФТП. -2001. -Т.35, № 9. С. 1143-1153.

117. Brunner, K. Ordering and electronic properties of self-assembled Si/Ge quantum dots / K. Brunner, G. Abstreiter // Appl. Phys. V. 40. - 2001. - P. 1860.

118. Well resolved band-edge photoluminescence of excitons confined in strained SiGe quantum wells / J.C. Storm [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* - 1991. V. 66. - P. 1362.
119. Stoffel, M. Electroluminescence of self-assembled Ge hut clusters / M. Stoffel, U. Denlcer, O.G. Schmidt // *Appl. Phys. Lett.* - 2003. - V. 82. - P. 3236-3240.
120. Photoluminescence and electroluminescence of SiGe dots fabricated by island growth / R. Aperz [et al.] // *Appl. Phys Lett.* - 1995. - V. 66. - P. 445-448.
121. Немошкаленко В.А. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии / В.А. Немошкаленко, В.Г. Алешин // *Наукова думка.* – 1974. – Киев. – С. 376.
122. Зимкина Т.М. Ультратягкая рентгеновская спектроскопия / Т.М. Зимкина, В.А. Фомичев // *Изд-во ЛГУ.* – 1971. – Ленинград. – С. 132.
123. Румш М.А. К вопросу о применении вторичноэлектронных умножителей для изучения мягких рентгеновских спектров / М.А. Румш, А.П. Лукирский, В.Н. Щемелев // *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* - 1961. - Т. 25, N 8. - С. 1060 - 1065.
124. Wiech G. Electronic structure of amorphous SiO<sub>x</sub>:H alloy films by X-ray emission spectroscopy: Si K, Si L, and O K emission bands / G. Wiech, H.-O. Feldhutter, A. Simunek // *Phys. Rev. B.* - 1993. - V. 47, N 12. - P. 6981-6989.
125. Stohr J. NEXAFS spectroscopy / J. Stohr // Springer. – 1996 – P. 403.
126. Koningsberger D. C. X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES / Koningsberger D. C., Prins R. // Wiley. – 1987 – P. 688.
127. Bunker G. Introduction to XAFS. Cambridge University Press: Cambridge, 2010. 260 p.
128. Михайлин В. В. Синхротронное излучение / В. В. Михайлин, И.М. Тернов // *Изд-во Знание.* – 1988. – Москва. – С. 64.
129. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ / Г.В. Фетисов // *Изд-во Физматлит.* – 2007. – Москва. – С. 672.
130. Bearden J.A. // *Rev. Modern Phys.*, 1967. V.39. P. 78.



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

132. Плотность электронных состояний в поверхностных слоях кремния, имплантированного сурьмой, при термическом и оптическом отжигах / В.А. Терехов [и др.] // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1987. – №10. – С. 150 – 153.

133. Исследование электронной структуры аморфного кремния и силицида методом рентгеновской спектроскопии / А.И. Машин [и др.] // ФТП. – 2001. – Т.35, №8. – С. 995.

134. 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.

135. Аморфные полупроводники. /Под ред. М. Бродски.// -М.: Мир. 1982, -419 с.

136. Мануковский Э.Ю. Электронная структура, состав и фотолюминесценция пористого кремния / Э.Ю. Мануковский / Дисс. : к-та физ.-мат. наук. – 2000. Воронеж.

137. Torchynska T.V. USXES and optical phenomena in Si low-dimensional structures dependent on morphology and silicon oxide composition on Si surface / T.V. Torchynska, M. Morales Rodrigues, G.P. Polupan, L.I. Khomenkova, N.E. Korsunskaya, V.P. Papusha, L.V. Scherbina, E.P. Domashevskaya, V.A. Terekhov and S.Yu. Turishchev // Surface Review and Letters. – 2002. – V.9, №2. – С. 1047 – 1052.

138. <http://www.helmholtz-berlin.de>

139. <http://www.src.wisc.edu>

140. [http://www.helmholtz-berlin.de/user/experimental-infrastructures/instruments-photons/index\\_en.html](http://www.helmholtz-berlin.de/user/experimental-infrastructures/instruments-photons/index_en.html)

141. <http://www.bessy.de/rqlab//index.html>

142. [http://www.src.wisc.edu/facility/list/Port\\_043.pdf](http://www.src.wisc.edu/facility/list/Port_043.pdf)

143. [http://www.src.wisc.edu/facility/list/Port\\_042.pdf](http://www.src.wisc.edu/facility/list/Port_042.pdf)

144. [http://www.src.wisc.edu/facility/list/Port\\_033.pdf](http://www.src.wisc.edu/facility/list/Port_033.pdf)

145. [http://www.src.wisc.edu/facility/list/Port\\_093.pdf](http://www.src.wisc.edu/facility/list/Port_093.pdf)

146. [http://www.bessy.de/bit/upload/D\\_16\\_1A.pdf](http://www.bessy.de/bit/upload/D_16_1A.pdf)

147. Development and present status of the Russian – German soft X-ray beamline at BESSY II / S.I. Fedoseenko [et al.] // Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. A. – 2001. – №. 470. - P. 84–88.

148. Tomboulian D.H. Absorption and Emission Spectra of Silicon and Germanium in the Soft X-Ray Region/ D.H. Tomboulian, D.E. Bedo // Phys. Rev. – 1956. - V. 104. – P. 590 – 597.

149. Brown F.C. Extreme ultraviolet transmission of crystalline and amorphous silicon / F.C. Brown, O.P. Rustgi // Phys. Rev. Let. - 1972. – V.28, N 8. – P. 497 - 500.

150. Kane E.O. Band Structure of Silicon from an Adjusted Heine-Abarenkov Calculation / E.O. Kane // Phys. Rev. - 1966. – V.146, N 2. – P. 558 - 567.

151. Gudat W. Close similarity between photoelectric yield and photoabsorption spectra in the soft X-ray range / W. Gudat, C. Kunz // Phys. Rev. Let. - 1972. - V. 29, N 3. – P. 169-172.

152. Терехов В.А. Локальная плотность электронных состояний в неупорядоченных полупроводниках/ В.А. Терехов// Дисс.: д-ра физ.-мат. наук. – 1994. – Воронеж.

153. Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L- and K-edge absorption spectroscopy/ M. Kasrai [et al.] // Applied Surface Science. – 1996. – V.99. – P. 303-312.

154. Total-electron-yield current measurements for near-surface extended x-ray-absorption fine structure / A. Erbil [et al.] // Phys. Rev. B – 1988. - V.37. – № 5. - P. 2450-2464.

155. Турищев С.Ю. Особенности электронно-энергетического строения наноразмерных структур на основе кремния и фосфидов типа  $A^3B^5$  / С.Ю. Турищев / Дисс. : к-та физ.-мат. наук. – 2003. Воронеж.

156. Балагуров Л.А. Пористый кремний. Получение, свойства, возможные применения / Л.А. Балагуров // Материаловедение. – 1998. – №1–3.

157. Investigations of the electron energy structure and phase composition of porous silicon with different porosity / S.Yu. Turishchev [et al.] // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2007. – 156 – 158, – P. 445 – 451.

158. Домашевская Э.П. Синхротронные исследования особенностей электронно-энергетического спектра кремниевых наноструктур / Э.П. Домашевская, В.А. Терехов, В.М. Кашкаров, С.Ю. Турищев, Э.Ю. Мануковский, С.Л. Молодцов, Д.В. Вялых, А.Ф. Хохлов, А.И. Машин, В.Г. Шенгуров, С.П. Светлов, В.Ю. Чалков // ФТТ. – 2004. – Т.46, №2. С. – 335 – 340.

159. Кашкаров В.М. Состав и строение слоев нанопористого кремния с гальванически осажденным Fe и Co / В.М. Кашкаров, А.С. Леньшин, А.Е. Попов, Б.Л. Агапов, С.Ю. Турищев // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – Т.72, №4. С. – 484 – 490.

160. Турищев С.Ю. Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния / А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, С.Ю. Турищев, М.С. Смирнов, Э.П. Домашевская // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82. – №2. – С. 150 – 152.

161. Кашкаров В.М. Получение нанокompозитов пористого кремния с железом и кобальтом и исследование их электронного строения методами рентгеновской спектроскопии / В.М. Кашкаров, А.С. Леньшин, Б.Л. Агапов, С.Ю. Турищев, Э.П. Домашевская // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т.35, №17. С. – 89 – 96.

162. Turishchev S.Yu. Evolution of nanoporous silicon phase composition and electron energy structure under natural ageing / S.Yu. Turishchev [et al.] // Phys. Status Solidi C. – 2009. – V. 6, №. 7. – P. 1651–1655.

163. Леньшин А.С. Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния / А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров,

С.Ю. Турищев, М.С. Смирнов, Э.П. Домашевская // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т.37, №17. С. – 1 – 8.

164. Kashkarov V.M. Electron structure of porous silicon obtained without the use of HF acid / V.M. Kashkarov, I.V. Nazarikov, A.S. Lenshin, V.A. Terekhov, S.Yu. Turishchev, B.L. Agapov, K.N. Pankov, E.P. Domashevskaya // Phys. Status Solidi C, (2009), 6, No. 7, 1557–1560.

165. Carrier transport mechanisms in porous silicon in contact with a liquid phase: a diffusion process / M. Taguena [et al] // Applied Surface Science. – 1998. – V.135. – P. 15 – 22.

166. Naokatsu Y. Inverse-percolation model for investigating a mechanism of formation and photoluminescence of porous silicon / Y. Naokatsu, T. Hiroshi // Journal of Luminescence. – 1999. – V.82. P. – 85 – 90.

167. Electron transport in porous silicon / G. Raminder [et al] // Thin Solid Films. – 1998. - V. 312. – P. 254 – 258.

168. Photoelectrochemical dissolution of N-type silicon / Y. Kang, J. Jorné // Electronica Acta. – 1998. – V.43. – P. 2389-2398.

168. Горячев Д.Н. Механизм переноса и инжекции носителей в пористый кремний при его электролюминесценции в электролитах / Д.Н. Горячев, Г. Полицкий, О.М. Сресели // ФТП. – 2000. – Т.34, №2. – С. 227 – 233.

170. Ashruf C.M.A. Galvanic porous silicon formation without external contact / C.M.A. Ashruf [et al.] // Sensors and actuators. – 1999. –V.74.–P. 118–122.

171. Breaking the isotropy of porous silicon formation by means of current focusing /A.Zeitschel [et al.] //Sensors and actuators. – 1999. –V.74. –P. 113–117.

172. Origin of porous silicon photoluminescence: Evidence for a surface bound oxyhydride-like emitter / J. L. Gole [et al.] // Phys. Rev. B. – 1997. – V.56, №4. – P. 2137 – 2153.

173. Chloride salt enhancement and stabilization of the photoluminescence from a porous silicon surface / J. L. Gole [et al.] // Phys. Rev. B. – 2000. – V.61, № 8. – P. 5615 – 5631.

174. Абросимова Л.Н., Горшенин Г.Н., Николаева Л.Е. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1989. - Т. 25. - С. 1036.

175. Гетероэпитаксиальные структуры  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(100)$ , полученные сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксией кремния в среде  $\text{GeH}_4$  // С.П. Светлов [и др.] // Известия АН. Серия физическая, 2001, том 65, №2, с. 203-206.

176. Домашевская Э.П. Особенности атомного и электронного строения оксидов на поверхности пористого кремния по данным XANES / Э. П. Домашевская, В. А. Терехов, С. Ю. Турищев, Д. А. Ховив, В. А. Скрышевский, И. В. Гаврильченко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования – 2010. – 5, – С. 28 – 33.

177. Домашевская Э.П. Особенности атомного и электронного строения поверхностных слоев пористого кремния / Э.П. Домашевская, В.А. Терехов, С.Ю. Турищев, Д.А. Ховив, Е.В. Паринаова, В.А. Скрышевский, И.В. Гаврильченко // Журнал Общей Химии – 2010. – Т.80, В.6. – С. 958 – 965.

178. Домашевская Э.П. Особенности электронно-энергетического строения поверхностных слоев пористого кремния, сформированного на подложках р-типа / Домашевская Э.П., Терехов В.А., Турищев С.Ю., Ховив Д.А., Паринаова Е.В., Скрышевский В.А., Гаврильченко И.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов - 2011. - Т.77, В.1. - С. 42 - 48.

179. In Situ Characterization of the Illuminated Silicon-Electrolyte Interface by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy / L.M. Peter [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1989. – №62. – P. 308.

180. Зимин С. П. Электрофизика пористого кремния и структур на его основе. Автореферат на соискание ученой степени доктора физико – математических наук / С. П. Зимин // Ярославль. – 2003. – С. 32.

181. Филатова Е.О. Глубина формирования отраженного пучка мягкого рентгеновского излучения в условиях зеркального отражения / Е.О. Филатова, А.С. Шулаков, В.А. Лукьянов // ФТТ. – 1998. - Т. 40, № 7. - С. 1360-1363.

182. Брытов И.А. Рентгеноспектральное исследование силикатных и алюмосиликатных минералов / И.А. Брытов, Ю.П. Диков, Ю.Н. Ромашенко, С.П. Долин, Е.И. Дебольский // Изв. АН СССР. сер. физ. - 1976. - Т.40, N2. - С. 413-419.

183. X-ray absorption spectroscopy of silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) polymorphs; the structural characterization of opal / L. Dien [et al] // American Mineralogist. – 1994. – V. 79. – P. 622 – 632.

184. Домашевская Э.П. Природа межатомного взаимодействия и закономерности строения энергетического спектра валентных электронов в полупроводниках / Э.П. Домашевская // Дисс. : д-ра физ.-мат. наук. – 1979. – Воронеж.

185. Simultaneous changes in the photoluminescence, infrared absorption and morphology of porous silicon during etching by HF / T. Ya. Gorbach [et al.] // Semicond. Sci. Technol. – 1996. – №11. – P. 601 – 606.

186. Ion implantation of Si by <sup>12</sup>C, <sup>29</sup>Si, and <sup>120</sup>Sn: Amorphization and annealing effects / K.-W. Wang [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1985. – V. 58. - P. 4553-4564.

187. Prussin, S. Formation of amorphous layers by ion implantation / S. Prussin, D.I. Margolese, R.N. Tauber // Journal of Applied Physics. – 1985. – V. 57. P. 180-185.

188. Структура и электронное строение поверхностных слоев пластин кремния после обработки в низкоэнергетической плазме водорода и аргона / С.Ю. Турищев [и др.] // Известия ВУЗов, Материалы электронной техники. - 2011. - №2, С. - 15 - 20.

189. Surface modification and oxidation of Si wafers after low energy plasma treatment in hydrogen, helium and argon / S.Yu. Turishchev [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing, – 2013. – V. 16, Issue 6. – P. 1377 – 1381.

190. Pushkarchuk A. Quantum chemical modelling of Si sub-surface amorphisation due to incorporation of H atoms and its stabilisation by O atoms / A.

Pushkarchuk, A. Saad, V. Pushkarchuk, A. Fedotov, A. Mazanik, O. Zinchuk, S. Turishchev // *Phys. Status Solidi C*. – 2010. V. 7, N. 3-4. – P. 650–653.

191. Structure of the near-surface layer of Cz Si wafers subjected to low-temperature low-energy ion-beam treatment / A. Fedotov, I. Ivashkevich, S. Kobeleva, O. Korolik, A. Mazanik, N. Stas'kov, S. Turishchev // *Phys. Status Solidi C*. – 2011. - V. 8, No. 3. - P. 739–742.

192. Salonen J. The room temperature oxidation of porous silicon / J. Salonen, V.-P. Lehto, E. Laine // *Applied Surface Science*. – 1997. – V.120. – P. 191 – 198.

193. Kelly M. T. Mechanisms of photoluminescent quenching of oxidized porous silicon / M. T. Kelly, A. B. Bocarsly // *Applications to chemical sensing. Coordination Chemistry Reviews*. – 1998. – V.171. – P. 252 – 259.

194. Oxygen-related surface states and their role in photoluminescence from porous Si / X.-M. Bao [et al.] // *Solid State Communications*. – 1999. – V.109. – P. 169 – 172.

195. A. Barranco. Electronic state characterization of SiO<sub>x</sub> thin films prepared by evaporation / A. Barranco, F. Yubero, J. P. Espinós, P. Groening, A. R. González-Elipe // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V.97, P. 113714

196. Терехов В.А. Синхротронные исследования электронного строения нанокристаллов кремния в матрице SiO<sub>2</sub> / Терехов В.А., Турищев С.Ю., Кашкаров В.М., Э.П. Домашевская В.М., Михайлов А.Н., Тетельбаум Д.И. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* – 2007. – 1, – С. 61 – 65.

197. Terekhov V.A. Silicon nanocrystals in SiO<sub>2</sub> matrix obtained by ion implantation under cyclic dose accumulation / V.A. Terekhov, S.Yu. Turishchev, V.M. Kashkarov, E.P. Domashevskaya, A.N. Mikhailov, D.I. Tetel'baum // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* – 2007. – 38, – P. 16 – 20.

198. Terekhov V.A. XANES, USXES and XPS investigations of electron energy and atomic structure peculiarities of the silicon suboxide thin film surface layers containing Si nanocrystals / V.A. Terekhov, S.Yu. Turishchev, K.N.

Pankov, I.E. Zanin, E.P. Domashevskaya, D.I. Tetelbaum, A.N. Mikhailov, A.I. Belov, D.E. Nikolichев, S.Yu. Zubkov // *Surface and Interface Analysis*. – 2010. – 42, – P. 891 – 896.

199. 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.

200. Терехов В.А. Влияние имплантации углерода на фазовый состав пленок SiO<sub>2</sub>:nc-Si/Si по данным ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения / В. А. Терехов, Д. И. Тетельбаум, С. Ю. Турищев, Д. Е. Спиринов, К. Н. Панков, Д. Н. Нестеров, А. Н. Михайлов, А. И. Белов, А. В. Ершов // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2013. – Т. 15, № 1. – С. 48 – 53.

201. Synchrotron investigation of the multilayer nanopperiodical Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>:Si structure formation / S.Yu. Turishchev [et al.] // *Surface and Interface Analysis*. – 2012. – V. 44. – P. 1182 – 1186.

202. Синхротронные исследования формирования нанокластеров кремния в многослойных наноструктурах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>x</sub>/.../Si(100) / С.Ю. Турищев [и др.] // *ФТП*. – 2013. – Т.47, №10. С. – 1327 – 1334.

203. Терехов В.А. Структура, фазовый состав и оптические свойства нанопорошков кремния / В.А. Терехов, В.М. Кашкаров, С.Ю. Турищев, К.Н. Панков, В.А. Володин, М.Д. Ефремов, Д.В. Марин, А.Г. Черков, С.В. Горяйнов, А.И. Корчагин, В.В. Черепков, А.В. Лаврухин, С.Н. Фадеев, Р.А. Салимов С.П. Бардаханов // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2008. – Т.72, №4. С. – 532 – 535.

204. Terekhov V.A. Structure and optical properties of silicon nanopowders / V.A. Terekhov, V.M. Kashkarov, S.Yu. Turishchev, K.N. Pankov, V.A. Volodin, M.D. Efremov, D.V. Marin, A.G. Cherkov, S.V. Goryainov, A.I. Korchagin, V.V. Cherepkov, A.V. Lavrukhin, S.N. Fadeev, R.A. Salimov, S.P. Bardakhanov //



Journal of Materials Science and Engineering B. – 2008. – V.147, Issues 2 – 3. – P. 222 – 225.

205. Visible photoluminescence in Si<sup>+</sup>-implanted silica glass / T. Shimizu-Iwaima [et al.] // J. Appl. Phys. - 1994. - V. 75. - P. 7779.

206. Room-temperature visible luminescence from silicon nanocrystals in silicon implanted SiO<sub>2</sub> layers / P. Mutti [et al.] // Appl. Phys. Lett. - 1995. - V. 66. - P. 851.

207. Photoluminescence and free-electron absorption in heavily phosphorus-doped Si nanocrystals / A. Mimura // Phys. Rev. B. - 2000. - V 62. - P. 12625.

208. Short-wavelength photoluminescence from silicon and nitrogen coimplanted SiO<sub>2</sub> films / J. Zhao [et al.] // Appl. Phys. Lett. - 1999. - V. 74. - P. 1403.

209. XPS study of ion-beam-assisted formation of Si nanostructures in thin SiO<sub>2</sub> layers / V.G. Kesler [et al.] // Surf. Interface Analysis. - 2002. - V. 33. - P. 914.

210. The effect of annealing under hydrostatic pressure on the visible photoluminescence from si<sup>+</sup>-ion implanted SiO<sub>2</sub> films / I.E. Tyschenko [et al.] // J. Luminesc. - 1999. - V. 80. - P. 229.

211. Optical and electron paramagnetic resonance study of light-emitting Si<sup>+</sup> ion implanted silicon dioxide layers / M.Ya. Valakh [et al.] // J. Appl. Phys. – 1999. – V.85, №1. – P.168-173.

212. О формировании нанокристаллов кремния при отжиге слоев SiO<sub>2</sub>, имплантированных ионами Si / Г.А. Качурин [и др.] // ФТП. – 2002. – Т.36, №6. – С.685-689.

213. О interstitial generation and diffusion in high temperature annealed Si/SiO<sub>2</sub>/Si structures / R.A.B. Devine [et al.] // J. Appl. Phys. – 1996. – V.79, №5. – P. 20302-2308.

214. Lange P. Evidence of disorder-induced vibrational mode coupling in thin amorphous SiO<sub>2</sub> films / P. Lange // J. Appl. Phys. – 1989. – V.66, №1. – P.201-204.

215. Infrared studies of transition layers at SiO<sub>2</sub>/Si interface / H. Ono [et al.] // J. Appl. Phys. – 1998. – V.84, №11. – P.6064-6069.

216. Нефёдов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. / В.И. Нефёдов. – М.: Химия, 1984. – 256 с.

217. Канунникова О.М. / Исследование строения тонких силикатных плёнок методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомной силовой микроскопии / О.М. Канунникова // Перспективные материалы – 2006. - №6 – С.88-92.

218. В.А. Терехов, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова, В.М. Кашкаров, О.В. Курило, С.Ю. Турищев, А.Б. Голоденко, Э.П. Домашевская / Исследование локальной электронной и атомной структуры в аморфных сплавах  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$  методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии // Физика и техника полупроводников. – 2005. – том 39, вып. 7. – С. 863.

219. Studies of multilayer structure in depth direction by soft X-ray spectroscopy/ M. Watanabe [et al.] // Nuclear Science and Techniques. – 2006. – V. 17. – № 5. – P. 257-267.

220. Виноградов А.В. Зеркальная рентгеновская оптика / Виноградов А.В., Брытов И.А., Грудский А.Я. и др. – Л.: Машиностроение. Ленингр. отделение, 1989. – 463 с.

221. Optical and Luminescence properties of Si Nanocrystals Ensembles in Silicon Dioxide Studied in the Extended Spectral Range / I.A. Kamenskikh [et al.] // HASYLAB at DESY Annual report. – 2007 – P.721.

222. Ландсберг Г. С. Оптика / Г. С. Ландсберг. - М.-Л.: Изд-во технико-теоретической литературы, 1940. - 560 с.

223. А.Н. Хоперский, В.А. Явна // Аномальное упругое рассеяние рентгеновского фотона атомом. Ростов-на-Дону, СКНЦ ВШ, 2002

224. М.А. Кудряшов, А.И. Белов, А.Н. Михайлов, А.В. Ершов, Д.И. Тетельбаум. Тез. докл. XXXVII междунар. конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (М., Россия, 2007).

225. Домашевская Э.П. Синхротронные исследования многослойных нанопериодических структур Si/Mo/Si...c-Si (100) / Э.П. Домашевская, В.А.

Терехов, С.Ю. Турищев, Д.А. Коюда, Н.А. Румянцева, Ю.П. Першин, В.В. Кондратенко, N. Appathurai // ФТТ. – 2013. – Т.55, №3. С. – 577 – 584.

226. Piao H. Oxidation studies of Au-Al alloys using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and x-ray absorption near-edge structure (XANES)/ H. Piao, N.S. McIntyre// Surface and interface analysis. – 2001. – V.31 – P.874-880.

227. High-resolution Al L<sub>2,3</sub>-edge x-ray absorption near edge structure spectra of Al-containing crystals and glasses: coordination number and bonding information from edge components/ C. Weigel [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter - 2008. - V.20. - P. 135219.

228. Hofmeister H. Lattice contraction in nanosized silicon particles produced by laser pyrolysis of silane / H. Hofmeister, F.Huisken, B. Kohn // Eur. Phys. J. D. – 1999. – V. 9. – P.137-140.

229. Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size / G. Ledoux [et al.] // Phys. Rev. B. - 2000. - V. 62, N. 23. - P. 15942.

230. Турищев С.Ю. Структура и электронное строение поверхностных слоев пластин кремния после обработки в низкоэнергетической плазме водорода и аргона / С.Ю. Турищев, В.А. Терехов, Е.В. Паринава, Королик О.В., Мазаник А.В., Федотов А.К., Ивашкевич И.В., Стаськов Н.И. // Известия ВУЗов, Материалы электронной техники. - 2011. - №2, С. - 15 - 20.

231. 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, Issue 6. – P. 1377 – 1381.

232. Домашевская Э.П. Интерференция синхротронного излучения перед краем поглощения кремния в структурах кремний на изоляторе / Домашевская Э.П., Терехов В.А., Турищев С.Ю. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования – 2011. – 2, – С. 42 – 50.

233. Andreeva M.A. Interference phenomena of synchrotron radiation in TEY spectra for silicon-on-insulator structure / M.A. Andreeva, E.P. Domashevskaya,

E.E. Odintsova, V.A. Terekhov, S.Yu. Turishchev // Journal of Synchrotron Radiation. 2012. - V.19. - P. 609 - 618.

234. Chelikowsky J. R. Electronic structure of silicon / J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen // Phys. Rev. B 10. – 1974 – V. 10, N. 12. – P. 5095 – 5107.

235. Evidence for Covalent Bonding in Crystalline and Amorphous As, Sb, and Bi from Valence-Band Photoelectron Spectra / L. Ley [et al.] // Phys. Rev. B. - 1973. - V. 8. N 2. - P. 641.

236. Е.О. Филатова Спектроскопия зеркального отражения и рассеяния мягкого рентгеновского излучения поверхностями твердых тел: Дисс. д-ра физ. – мат. наук: 2000 г. С. – Петербург. 2000 г. 374 с.

237. Infrared reflectivity spectra of thin porous aluminum oxide films / V.A. Yakovlev [et al.] // Phys. Status Solidi C. - 2009. - V. 6, N 7. - P. 1697.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность профессору Э.П. Домашевской и профессору В.А. Терехову - Учителям, без руководства и участия которых не был бы получен ни один из представленных результатов.

Автор считает своим долгом отметить, что постоянное и крайне плодотворное участие в научной деятельности двух учителей – это необыкновенное везение, благодаря которому состоялись все представленные исследования.

Автор благодарен коллективу кафедры физики твердого тела и наноструктур за всестороннюю поддержку на протяжении всех исследований.

Автор выражает благодарность коллегам за вклад в проведенные исследования:

доц. В.М. Кашкарову, Э.Ю. Мануковскому, н.с. К.Н. Панкову, с.н.с. Д.А. Ховиву, проф. Д.И. Тетельбауму (ННГУ), с.н.с. А.В. Ершову (ННГУ), проф. А.К. Федотову (БГУ), Д.В. Вялых (ТУ Дрезден), н.с. Р.Ю. Овсянникову (ГЦБ-Берлин), н.с. О.А. Чувенковой, Б.Л. Агапову, Н.А. Румянцевой, доц. А.В. Мазанику (БГУ), проф. М.А. Андреевой (МГУ).

Автор также считает своим долгом поблагодарить аспирантов кафедры физики твердого тела и наноструктур ВГУ, принявших самое непосредственное участие в представленных работах: Д.Е. Спирина, Е.В. Паринову, Д.Н. Нестерова и Д.А. Коюду.