

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

На правах рукописи

**Нестеров Дмитрий Николаевич**

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ  
ДВУМЕРНЫХ И ОДНОМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР КРЕМНИЯ**

**Специальность**

**01.04.07— физика конденсированного состояния**

**Диссертация**

**на соискание ученой степени**

**кандидата физико-математических наук**

**Научный руководитель:**

**Заслуженный деятель науки РФ,  
доктор физико-математических наук,  
профессор Э.П. Домашевская**

Воронеж – 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	4
ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ КРЕМНИЕВЫХ СТРУКТУР .....	14
1.1. 2D структуры кремний-на-изоляторе .....	14
1.2. 1D структуры (нанонити кремния НК).....	23
1.3. Теоретические основы рентгеновской спектроскопии .....	37
1.4. Выводы, постановка целей и задач диссертации.....	41
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУР .....	44
2.1. Исследуемые структуры и условия их формирования.....	44
2.1.1. Кремний-на-изоляторе (КНИ).....	44
2.1.2. Нитевидный кремний (НК) .....	45
2.2. Методы исследования структур различной размерности .....	49
2.2.1. Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (УМРЭС) ....	49
2.2.2. Методика компьютерного фазового анализа по эмиссионным рентгеновским спектрам.....	55
2.2.3. Спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения или спектроскопия квантового выхода (СКВ) .....	57
2.2.4. Рентгеновская дифракция.....	65
2.3. Выводы по 2-ой главе .....	68
ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ СТРУКТУРЫ КРЕМНИЙ-НА-ИЗОЛЯТОРЕ .....	70
3.1. Изменение параметров кристаллической решётки кремния в структуре КНИ методом рентгеновской дифракции .....	70
3.2. Влияние искажений решётки кремния на плотность электронных состояний валентной зоны (ВЗ) .....	73
3.2.1. Расщепление валентных состояний в КНИ с напряженным слоем кремния по данным УМРЭС .....	73
3.3. Плотность состояний в зоне проводимости (ЗП) кремния в структурах КНИ	

по данным спектроскопии края рентгеновского поглощения .....	79
3.4. Выводы по 3-ей главе .....	83
<b>ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ АТОМНОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ НИТЕВИДНОГО КРЕМНИЯ.....</b>	<b>85</b>
4.1 Дифрактометрические исследования нитевидного кремния .....	85
4.2. Влияние технологии на электронное строение валентной зоны нитевидного кремния .....	86
4.3. Инверсия интенсивности спектров квантового выхода в ультрамягкой рентгеновской области Si L <sub>2,3</sub> - края поглощения нитевидного кремния.....	90
4.4 Спектры квантового выхода в жесткой рентгеновской области К-края поглощения нитевидного кремния Si K.....	97
4.4 Выводы по 4-ой главе .....	100
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ РАБОТЫ.....</b>	<b>101</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>104</b>

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

1D	одномерная структура
2D	двумерная структура
CVD	химическое осаждение из газовой фазы (Chemical vapor deposition)
c-Si	монокристаллический кремний
DRAM	Dynamic Random Access memory (динамическая память с произвольным доступом)
EBE	электронно-лучевое испарение (electron beam evaporation)
HD-SiNW	нанонити на высоколегированной кремниевой подложке (high-doped silicon nanowires)
LD-SiNW	нанонити на низколегированной (слаболегированной) кремниевой подложке (low-doped silicon nanowires)
MAWCE	металл-ассистированное жидкофазное химическое травление (Metal Assisted Wet Chemical Etching)
MBE	молекулярно-лучевая эпитаксия (molecular-beam epitaxsion)
nc-Si	микрористаллический кремний
Si	кремний
Si-NCs	нанокристаллический кремний nc-Si
SiO <sub>2</sub>	диоксид кремния
SiO <sub>x</sub>	субоксид кремния
SiNW	нанонити кремния
VLS	механизм роста кристаллов пар-жидкость-твердое тело
USXES	Ultrasoft X-ray Emission Spectroscopy - Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (УМРЭС)
XANES	X-ray absorption near edges structure- спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского края поглощения
ВЗ	валентная зона
ЗП	зона проводимости
КНИ	кремний-на-изоляторе
НК	нитевидный кремний
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ – transmission electron microscopy)
СИ	синхротронное излучение
СКВ	спектроскопия квантового выхода
РД	рентгеновская дифракция

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Кремний-на-изоляторе (КНИ) является известным материалом в области микроэлектроники, однако его исследование остается актуальным благодаря постоянно возникающим новым областям его применения, поскольку кремниевая технология по-прежнему остаётся преобладающей. В связи с этим разработка элементной базы микроэлектроники на основе кремния-на-изоляторе, где в качестве изолятора выступает оксид кремния, актуальна и требует глубокого и детального изучения ввиду ряда преимуществ перед технологией объёмного кремния. Однако в таких структурах при использовании определенных технологий получения КНИ возникают различные эффекты, например растяжение/сжатие слоя кремния, расположенного на диэлектрической «подложке» оксида кремния  $\text{SiO}_2$ . Наблюдаемый эффект, в свою очередь, приводит к изменению зонной структуры этого растянутого слоя кремния  $\text{Si}$  и, как следствие, изменению его электрических характеристик. Таким образом, управляя деформацией решётки, мы получаем возможность управлять электрическими свойствами материала.

Нанонити кремния (НК) являются сравнительно новым материалом по сравнению с КНИ, поэтому изучение их оптических и электрических свойств чрезвычайно важно и актуально для определения наиболее эффективной области применения. Важно определить, какая из имеющихся технологий получения НК наиболее эффективно позволяет управлять их ростом, размерами, плотностью, качеством поверхности и оставаться безопасной и дешёвой. В то же самое время не стоит забывать о том, какая технология лучше подходит для той или иной области применения нанонитей кремния, например, сенсорики или фотоники. Структурные отличия нанонитей кремния от объёмного материала, как и в случае КНИ, могут приводить к изменению электронной структуры и, как следствие, оптических и электрических свойств.

Именно возможные изменения в зонной структуре исследуемых материалов

приводят нас к использованию методов высокочувствительных к локальному окружению атомов, позволяющих получить прямую информацию об электронной структуре валентной зоны (ВЗ) и зоны проводимости (ЗП), чтобы составить полную картину электронной структуры изучаемых наноструктур на кремнии, которая является фундаментальной характеристикой любого полупроводникового материала. К таким методам относятся, прежде всего, метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) и спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского края поглощения XANES, т.е. спектроскопия квантового выхода (СКВ) с использованием синхротронного излучения.

Данная работа посвящена электронно-энергетическому строению двумерных наноструктур КНИ (кремний-на-изоляторе) и одномерных наноструктур НК (нанонити кремния) методами ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) и спектроскопии квантового выхода (СКВ) с использованием синхротронного излучения (СИ).

#### **Объекты и методы исследования.**

Объектами исследования низкоразмерных структур кремния служили:

-образцы двумерных наноструктур КНИ, полученных по разным технологиям в России и за рубежом, с кристаллическими слоями кремния как в деформированном/ растянутом состоянии, так и в недеформированном/ нерастянутом состоянии;

-образцы одномерных наноструктур в виде массивов нанонитей кремния (НК), полученные методом жидкофазного химического травления (MAWCE) на пластинах монокристаллического кремния c-Si (100), легированных бором В с двумя разными степенями легирования и при разных временах травления.

Для получения данных об электронно-энергетическом спектре валентной зоны использовался метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС)). Для получения данных об электронно-энергетическом спектре зоны проводимости использовалась спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES), т.е. спектроскопия

квантового выхода (СКВ) с использованием синхротронного излучения. Для получения данных о субструктуре и морфологии образцов использовались методы растровой электронной микроскопии и рентгеновской дифракции (РД).

### **Цели и основные задачи работы**

Целью диссертационной работы является установление закономерностей изменения зонной структуры и фазового состава двумерных и одномерных наноструктур кремния на примере кремния-на-изоляторе и нанонитей кремния.

Основными задачами, вытекающими из поставленной цели, являются:

1. Получить информацию об электронно-энергетическом строении валентной зоны и фазовом составе структур КНИ с растянутым и нерастянутым слоем кремния методом УМРЭС.

2. Получить информацию об электронно-энергетическом строении зоны проводимости в структурах КНИ с растянутым и нерастянутым слоем кремния методом СКВ с использованием СИ.

3. Провести теоретический расчет зонной структуры КНИ с растянутым и нерастянутым слоем кремния для подтверждения экспериментально обнаруженного изменения в электронно-энергетическом строении КНИ с растянутым слоем кремния.

4. Получить информацию об электронно-энергетическом строении валентной зоны и фазовом составе нанонитей кремния (НК), сформированных на подложках монокристаллического кремния c-Si разной степени легирования методом УМРЭС.

5. Получить информацию об электронно-энергетическом строении зоны проводимости НК, сформированных на подложках c-Si с разной степенью легирования, методом СКВ с использованием СИ.

6. Провести анализ эффекта обращения интенсивности при регистрации СКВ низкоразмерных структур кремния с помощью синхротронного излучения.

### **Научная новизна работы**

1. На основе предложенной модели деформации кристаллической решетки слоя кремния в структуре КНИ произведена оценка уменьшения величины

запрещенной зоны на 0.13 эВ в растянутом слое кремния на основе зонных расчетов методом ЛППВ, обусловленного изменением кристаллической решетки в структуре КНИ, и обнаружено появление новых особенностей в электронно-энергетическом строении в связи с тетрагональным искажением кубической решетки кремния.

2. Впервые показано на основе измерений СКВ в области Si L<sub>2,3</sub> - краев поглощения кремния с использованием синхротронного излучения, что эффект предкраевой интерференции синхротронного излучения, наблюдаемый в структурах КНИ как с растянутым слоем кремния, так и с нерастянутым слоем, не зависит от деформации слоя и обусловлен соизмеримостью нанометровых длин волн СИ с толщиной нанослоев кристаллического кремния в структурах КНИ. При углах скольжения СИ < 21° в предкраевой области главного края поглощения СКВ Si L<sub>2,3</sub> – XANES обнаруживается образование стоячих рентгеновских волн с длиной волны  $\lambda \sim 12 - 20$  нм и плавными колебаниями интенсивности электромагнитного поля СИ.

3. Впервые показано, что морфология, субструктура и фазовый состав массивов нанонитей кремния (НК), получаемых методом жидкофазного химического травления (MAWCE), определяется типом выбранной подложки и временем травления.

4. На основе измерений угловых зависимостей скольжения синхротронного излучения по образцу впервые показано, что аномальный провал интенсивности с необращаемой инверсией тонкой структуры главного Si L<sub>2,3</sub> - края поглощения СКВ нанонитей кремния, выращенных на низколегированной подложке кремния, увеличивающийся с уменьшением угла скольжения СИ, обусловлен малой толщиной нитей ( $\leq 100$  нм), соизмеримой с длиной волны СИ и приводящей к заметному поглощению СИ при прохождении через нити, т.-е. фактическому образованию спектров пропускания СИ.

### **Практическая значимость работы**

Установлено, что в зависимости от технологии получения структур кремний-на-изоляторе, в ней могут происходить тетрагональные искажения



кристаллической решётки, приводящие к перестройке электронной структуры напряженного слоя нанокристаллического кремния, выращенного на изолирующем слое диоксида кремния. Такая перестройка позволяет управлять электрооптическими свойствами структур КНИ в зависимости от технологии их получения.

Комплексные результаты электронно-энергетического строения и фазового состава нанонитей кремния, выращенных в разных технологических условиях метода металл-ассистированного жидкофазного химического травления (MAWCE), могут быть использованы при отработке технологии формирования НК заданных размеров и свойств с учетом типа подложки и времени травления.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Уменьшение ширины запрещенной зоны на 0.13 эВ в растянутом слое кремния по данным метода ЛППВ, обусловленное деформацией кристаллической решетки в структуре КНИ, и появление новых особенностей в электронно-энергетическом строении в связи с тетрагональным искажением кубической решетки кремния.

2. Эффект предкраевой интерференции синхротронного излучения, наблюдаемый в структурах КНИ как с растянутым слоем кремния, так и с нерастянутым слоем, не зависит от деформации слоя и обусловлен соизмеримостью нанометровых длин волн СИ с толщиной нанослоев кристаллического кремния.

3. Атомная и электронная структура массива нанонитей кремния (НК), получаемого методом жидкофазного химического травления (MAWCE), определяется типом выбранной подложки и временем травления.

4. Аномальный провал интенсивности с необращаемой инверсией тонкой структуры главного Si  $L_{2,3}$  - края поглощения СКВ нанонитей кремния, выращенных на низколегированной подложке, увеличивающийся с уменьшением угла скольжения СИ, обусловлен малой толщиной нитей ( $\leq 100$  нм), приводящей к заметному поглощению СИ проходящего через нити и фактическому образованию спектров пропускания СИ.

### **Личный вклад автора**

Постановка задач, определение направлений исследований выполнены д.ф.-м.н., профессором Домашевской Э.П. Экспериментальные ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры Si  $L_{2,3}$  исследованных образцов и результаты рентгеновской дифракции получены лично автором. Спектры ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения XANES, т.е. спектры квантового выхода СКВ с использованием синхротронного излучения получены совместно с д.ф.-м.н. Турищевым С.Ю. Расчеты зонной структуры и плотности состояний в растянутом слое кремния структуры КНИ проведены совместно с проф. Курганским С.И. Анализ электронного строения и фазового состава и обсуждение результатов проводилось совместно с научным руководителем д.ф.-м.н., профессором Домашевской Э.П., д.ф.-м.н., профессором Тереховым В.А. Основные результаты и выводы получены лично автором.

### **Апробация результатов работы**

Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: 19-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика» (Зеленоград, 2012); XIII международная научно-техническая конференция "Кибернетика и высокие технологии XXI века" (Воронеж, 2012); German-Russian Conference of Fundamentals and Applications of Nanoscience (Berlin, Germany, 2012); XIX Международная молодежная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012» (Москва, 2012); IX Международная конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, наноразмерных структур и приборов на его основе «Кремний-2012» (Санкт-Петербург, 2012); V всероссийская конференция (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология» (Санкт-Петербург – Хилово, 2012); VII всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению "ДИАГНОСТИКА НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУР" (Рязань, 2014); VI Всероссийская Конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на

межфазных границах «ФАГРАН» (Воронеж, 2012, 2015); "XXI Всероссийская конференция «рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» РЭСХС-2013 (Новосибирск, 2013). 17-Я ВСЕРОССИЙСКАЯ МОЛОДЕЖНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ "ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И НАНОСТРУКТУР, ПОЛУПРОВОДНИКОВАЯ ОПТО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКА" (Санкт-Петербург, 2015); XIV МЕЖДУНАРОДНЫЙ СЕМИНАР "ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМ" (Воронеж, 2015).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 4 статьи в научных изданиях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ, 12 тезисов докладов в сборниках трудов конференций.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырёх глав и выводов работы. Объем диссертации составляет 120 страниц, включая 54 рисунка, 2 таблицы, список литературы, который содержит 163 наименования, включая публикации по теме диссертации.

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

**В первой главе** на основе литературных данных дается обзор основных свойств двумерных наноструктур КНИ (кремний-на-изоляторе) и одномерных наноструктур НК (нанонити кремния). Рассматриваются физико-химические методы получения низкоразмерных структур кремния КНИ и НК. Приведены основные литературные данные по структуре этих объектов и их основным свойствам. Излагаются физические основы методов ультрамягкой эмиссионной спектроскопии УМРЭС, и спектроскопии квантового выхода СКВ, которые используются в работе в качестве основных. Глава заканчивается выводами, на основе которых формулируются цель и задачи диссертационной работы.

**Вторая глава** посвящена характеристике объектов и методов получения и исследования низкоразмерных структур кремния КНИ и НК. В первой части главы

излагаются условия формирования исследуемых структур, во второй части дается характеристика и излагаются физические основы методов исследования структур различной размерности, в число которых входят ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (УМРЭС), методика компьютерного фазового анализа по эмиссионным рентгеновским спектрам, спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения, или спектроскопия квантового выхода (СКВ), рентгеновская дифракция (РД).

**Третья глава** посвящена особенностям и различиям электронно-энергетического строения структур КНИ с растянутым и нерастянутым слоями кремния. Излагаются РД результаты по измерению параметров кристаллической решётки кремния в структурах КНИ, влияние искажений решётки кремния на плотность электронных состояний валентной зоны (ВЗ) на основе данных УМРЭС, расщепление валентных состояний в КНИ с напряженным слоем кремния. Предлагается модель деформации кристаллической решетки слоя кремния в структуре КНИ с растянутым слоем кремния и производится оценка уменьшения величины запрещенной зоны на 0.13 эВ в растянутом слое кремния на основе зонных расчетов методом ЛППВ, обусловленного изменением кристаллической решетки в структуре КНИ, и появление новых особенностей в электронно-энергетическом строении в связи с тетрагональным искажением кубической решетки кремния.

Во второй части главы излагаются результаты измерений СКВ в области  $Si L_{2,3}$  - краев поглощения кремния с использованием синхротронного излучения, в которых обнаружен эффект предкраевой интерференции синхротронного излучения, наблюдаемый в структурах КНИ как с растянутым слоем кремния, так и с нерастянутым слоем, и показывается независимость этого эффекта от деформации слоя и его обусловленность соизмеримостью нанометровых длин волн СИ с толщиной нанослоев кристаллического кремния в структурах КНИ.

**В четвертой главе** представлены особенности атомного и электронного строения нитевидного кремния, полученные на основе данных УМРЭС и СКВ. В первой части главы показывается влияние технологических условий на электронное

строение валентной зоны и фазовый состав разных массивов НК. Во второй части главы приводятся результаты и дается объяснение впервые наблюдаемой при всех углах скольжения необращаемой инверсии интенсивности СКВ в ультрамягкой рентгеновской области Si L<sub>2,3</sub> - края поглощения массива НК с толщиной нитей около 100 нм, соизмеримой с длиной волны СИ.

В заключении диссертации изложены основные результаты и сформулированы выводы.

# ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ КРЕМНИЕВЫХ СТРУКТУР

Стремительное развитие полупроводниковых нанотехнологий, основанных на кремнии, вызвало активный интерес к 2D и 1D структурам. Благодаря своим уникальным свойствам наноматериалы на основе кремния и его соединений открывают новые возможности для дальнейшего развития в самых различных областях таких, как нано- и оптоэлектроника, фотоника, силовая электроника, сенсорика и солнечная энергетика. Для полноценного использования новых кремниевых наноматериалов требуется детальное изучение их электрических и оптических свойств, поскольку они кардинально отличаются от свойств объемного материала. Также ввиду перехода к размерам порядков нескольких атомных слоев, а порой и нескольких атомов, необходимы фундаментальные исследования атомной и электронной структуры данных материалов. Результаты таких исследований крайне важны, поскольку позволяют предсказать свойства получаемых наноструктур и, как следствие, проводить контроль и оптимизацию технологического процесса формирования двумерных и одномерных структур на основе кремния.

## 1.1. 2D структуры кремний-на-изоляторе

Квантовой ямой или 2D структурой называются такие структуры, в которых один из линейных размеров достигает нанометровых значений. Структуры, линейные размеры которых достигают нанометрового диапазона в двух направлениях, называются квантовыми проводами, квантовыми нитями или 1D структурами. Квантовыми точками или наноструктурами нулевой размерности (0D структуры) называют структуры с линейными наноразмерами во всех трех направлениях [1]. Слово "квантовый" связано со всеми тремя типами наноструктур, поскольку изменения в свойствах материалов возникают из-за квантово-механических явлений в сверхмалых областях. На Рисунке 1 представлены схематические изображения структур различной размерности.

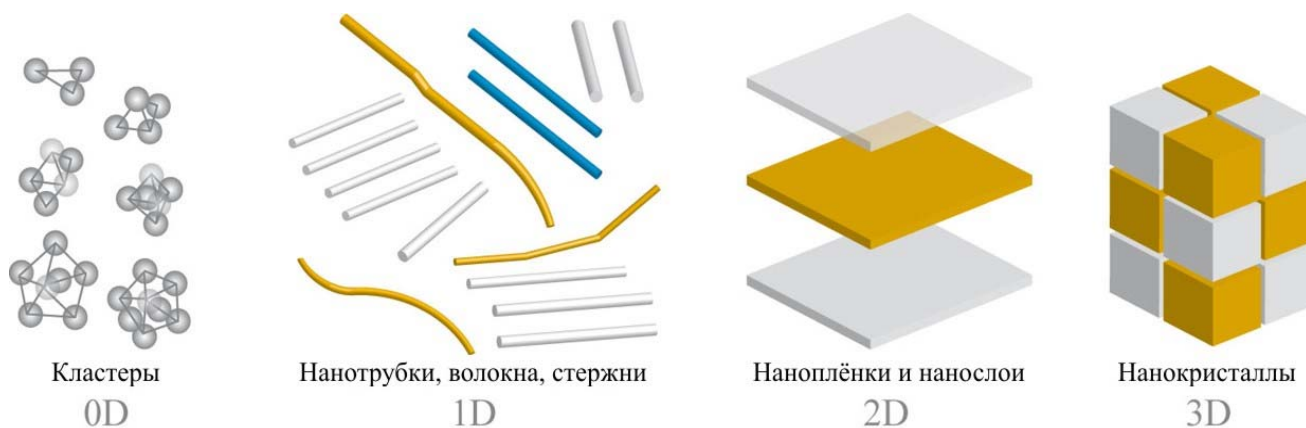


Рисунок 1. Структуры с различной квантовой размерностью.

Рассмотрим 2D структуры на примере таких материалов, как кремний-на-сапфире (КНС), кремний-на-изоляторе (КНИ) и растянутый кремний.

В 1989 году в компании IBM возникло предложение: для увеличения быстродействия схемы между кремниевой подложкой и поверхностным приборным слоем поместить слой изолятора (Рисунок 2). Диэлектрическая изоляция исключает паразитную тиристорную структуру, возникающую при использовании технологии объемного кремния и приводящую к защелкиванию при высоких уровнях напряжения, и воздействие переходных процессов. Использование диэлектрика позволяет увеличить пробивное напряжение и исключить влияние элементов схемы друг на друга [2,3 Akio, 1986; Nakadawa, 1987].

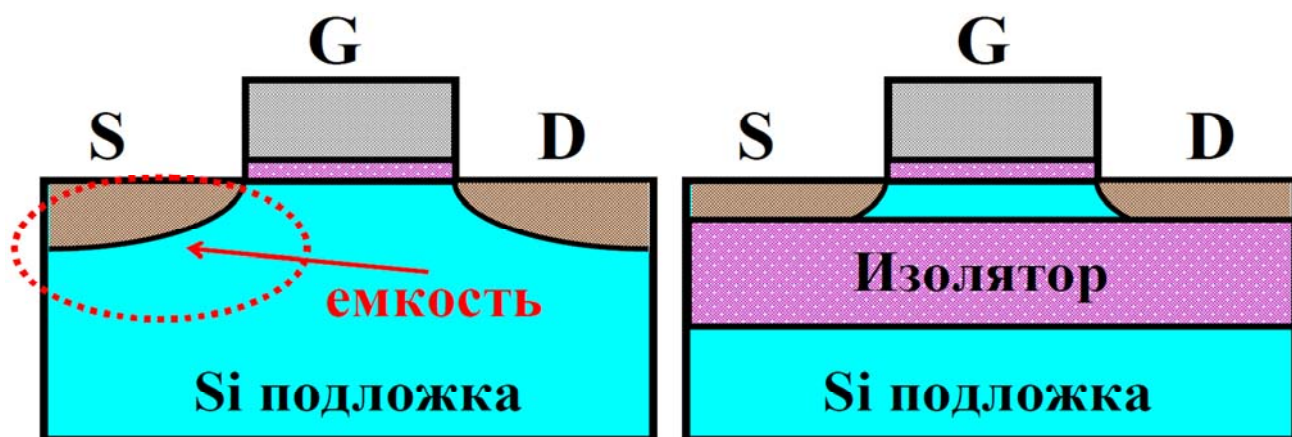


Рисунок 2. Структура МОП-транзисторов, выполненных по технологии объемного кремния (слева) и технологии КНИ (справа). S - исток, D - сток, G - затвор.

Развитие технологии производства структур кремний-на-изоляторе (КНИ) необходимо для создания новой элементной базы микроэлектроники (например, радиационно-стойкие интегральные схемы), фундаментальных научных исследований об управляемой перестройке зонной структуры (зонной инженерии) и соответствующих изменений в электрофизических и оптических свойствах, играющих ключевую роль в отработке технологии производства новых структур на КНИ.

В настоящее время для изготовления структур КНИ используют следующие технологические маршруты:

- рекристаллизация слоя кремния [4];
- формирование изолирующего слоя с помощью прокисления пористого кремния;
- имплантация ионов водорода [5 – 8];
- молекулярно-лучевая эпитаксия на пористом кремнии;
- латеральное эпитаксиальное зарастивание [9];
- имплантация ионов кислорода (азота) в кремниевую подложку [10];
- сращивание (связывание) кремниевых пластин с последующим формированием тонкого (и/или толстого) изолированного слоя кремния [11].

Технология сращивания пластин кремния и последующего утончения кремниевого рабочего слоя выделяется среди методов получения КНИ структур, перечисленных выше. В структурах, полученных этим методом, кристаллографическое совершенство изолированного монокристаллического кремния сравнимо с качеством объемного кремния и зависит, в основном, от параметров исходных подложек и технологии утончения [12 – 15].

В качестве объектов для сращивания выбирают подложки кремния, сапфира, ситалла, металлы, композиты и др. Диапазон температур, при котором производится сращивание, колеблется от комнатной до 1300 °С.

Сращивание осуществляется на основе следующих процессов:

- 1) формирование стоп-слоя;
- 2) соединение поверхностей подложек;



- 3) сращивание подложек;
- 4) получение необходимой толщины изолирующего слоя кремния в структуре КНИ [16].

К технологии сращивания относят методы ELTRAN и Smart Cut, каждый из которых рассмотрим подробнее. Метод ELTRAN был разработан японской фирмой Canon и представлен в 1990 году. Схема технологического процесса ELTRAN, представленная на Рисунке 3, использует для формирования структуры КНИ две монокристаллические пластины. На первом этапе с помощью электрохимического метода на приборной пластине формируется слой пористого кремния, на следующем этапе проводится термомиграционное эпитаксиальное формирование приборного слоя на пористом слое кремния с последующим окислением (Рисунок 3а). Следующим шагом в формировании структуры КНИ является стыковка и сращивание полученной на предыдущих этапах структуры и опорной пластины (Рисунок 3б). После сращивания приборная пластина удаляется механическим способом (Рисунок 3в). Последним этапом в формировании структуры КНИ методом ELTRAN является термомиграционная планаризация приборного слоя.

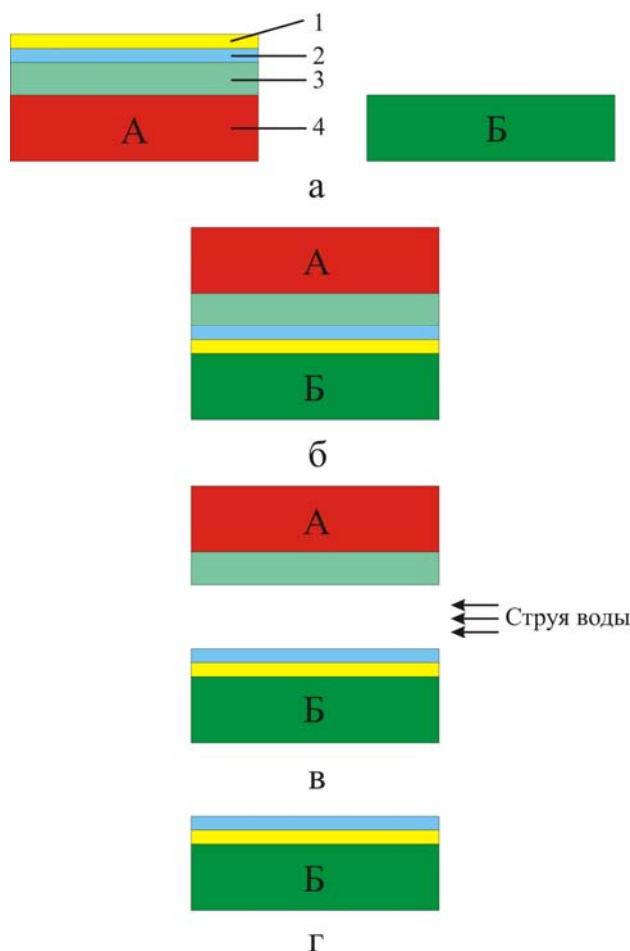
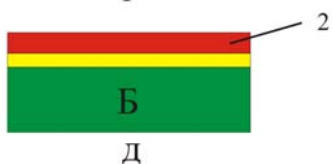
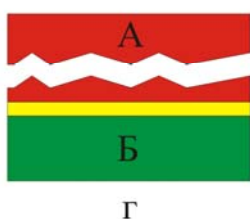
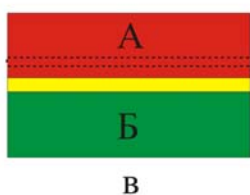
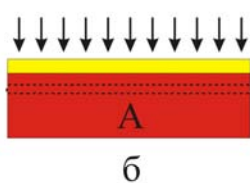


Рисунок 3. Технологическая схема ELTRAN: а – исходные структура и пластина; б – сращивание; в – расщепление; г – готовая структура КНИ.

А – исходная структура; Б – опорная пластина; 1 – оксид кремния; 2 – эпитаксиальный слой кремния; 3 – пористый слой кремния; 4 – приборная подложка кремния.

Технология управляемого скола или Smart Cut (Рисунок 4), разработанная французской компанией Soitec, объединяет в себе черты технологий ионного внедрения и сращивания пластин. В данном технологическом процессе используются две монокристаллические кремниевые пластины, так же как и в методе ELTRAN. Приборная пластина подвергается термическому окислению, в результате которого на её поверхности образуется слой оксида кремния (Рисунок 4а слева). После окисления с помощью технологии ионного внедрения поверхность приборной пластины насыщается ионами водорода, в результате чего в приборной пластине возникает область скола, по которой пройдёт отделение приборной пластины после сращивания (Рисунок 4б). На следующем этапе приборная пластина накладывается лицевой стороной на опорную пластину и осуществляется их сращивание (Рисунок 4в), после которого проводится отделение приборной пластины (Рисунок 4г). В результате на опорной пластине остаётся слой оксида кремния и тонкий поверхностный слой кремния (Рисунок 4д), а отделённая приборная пластина может быть использована в новом



производственном цикле.

Рисунок 4. Технологическая схема Smart Cut: а – исходные пластины; б – имплантация ионов водорода; в – очистка поверхностей пластин и сращивание; г – термическая обработка (расщепление); д – суперфинишная полировка; А – приборная пластина (полированная окисленная пластина кремния); Б – опорная пластина (полированная пластина кремния); 1 – слой оксида кремния; 2 – приборный слой.

Применение технологии «кремния-на-сапфире» (КНС), успешно использовавшейся длительное время в радиационно-стойких космических и специальных изделиях, для КМОП СБИС, сначала оказалось под вопросом. По разным причинам не удавалось получить достаточно совершенные монокристаллические пленки необходимой для систем КНС толщины. Еще одним фактором является стоимость сапфировых подложек, которые значительно дороже, чем кремниевые. Однако в 2002 г. американской фирмой Peregrine Semiconductor и японской АКМ (Asahi Kasei Microsystems Corp.) была разработана новая технология UltraCMOS. Данная технология позволила улучшить качество слоев кремния на сапфировой подложке и уменьшить их толщину до 100 нм и менее.

Схема технологии UltraCMOS, которую можно разделить на три этапа, представлена на Рисунке 5.

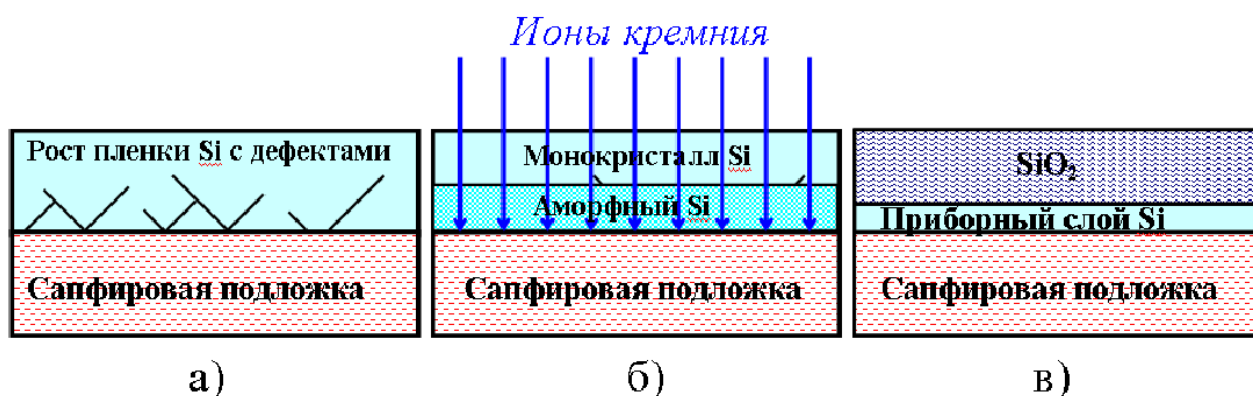


Рисунок 5. Технология UltraCMOS. а) Эпитаксия кремния-на-сапфире; переходной слой содержит дефекты двойникования. б) Облучение ионами Si и аморфизация дефектного слоя. в) Твердофазная эпитаксия аморфного слоя и последующее окисление поверхности.

На первом этапе проводится эпитаксия кремния-на-сапфире, при которой на гетерогранице возникает переходной слой с очень высокой плотностью микродвойников и дефектов (Рисунок 5а). На втором этапе осуществляется облучение структуры ионами кремния до полной её аморфизации (Рисунок 5б). Идея метода состоит в том, чтобы весь переходной слой перешёл в аморфное состояние, но сама сапфировая подложка не была при этом затронута. На следующем этапе проводится отжиг при температуре  $\sim 1100$  °C для

восстановления исходной кристаллической структуры аморфного слоя. На заключительной стадии этого этапа поверхность кремния термически окисляется так, чтобы на сапфире осталась пленка кремния требуемой толщины (Рисунок 5в), а затем окисел удаляется.

Структуры КНИ широко изучаются не только для применения в области классической микроэлектроники [17 — 25], но и в области нанофотоники [26 — 36], а также биосенсорике [37, 38]. Большое внимание уделяется изучению радиационных эффектов в структурах КНС [39 — 42]. Технология КНИ стала главным направлением развития кремниевой микроэлектроники для целого ряда мировых лидеров в этой области таких, как AMD и IBM.

Среди преимуществ технологий КНИ следует отметить следующие:

- технология КНИ позволяет продолжить повышение производительности современных ИС, а также является наиболее дешевой и эффективной;
- КНИ – наиболее эффективный путь для трехмерной (3D) интеграции, что позволяет увеличить плотность упаковки активных элементов путем изоляции друг от друга многослойных структур;
- КНИ технология хорошо подходит для использования в наружном слое инновационных элементов таких, как квантовые ямы, нанотрубки и нанопроволоки, а также других полупроводниковых структур (например,  $A_3B_5$ ).

Наряду с уже рассмотренными структурами КНИ и КНС в последние годы большой интерес вызывают структуры с «растянутым» или «напряженным» слоем кремния. Такое название они получили из-за растяжения/сжатия кристаллической решётки, возникающего ввиду разных значений межплоскостных расстояний «напряженного» слоя и подложки или буферного слоя, например в гетероструктурах SiGe (Рисунок 6). В структурах КНИ, сформированных на диоксиде кремния, деформация кремниевого слоя обусловлена разницей в коэффициентах температурного расширения в кремнии Si и оксиде кремния SiO<sub>2</sub>. Проведенные исследования показывают, что при использовании «растянутого» кремния увеличивается подвижность носителей заряда [43 — 44].

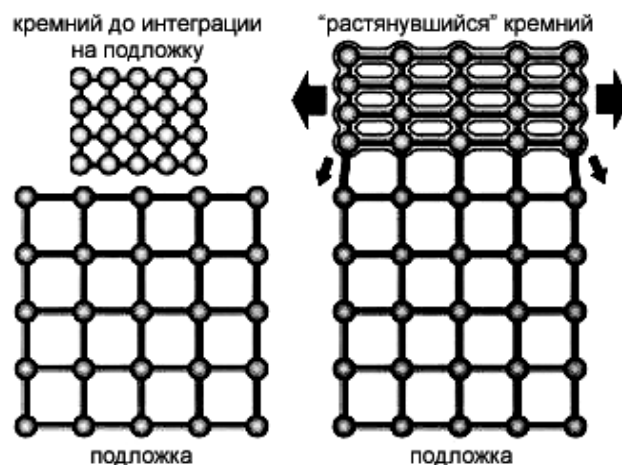


Рисунок 6. Схематическое изображение структуры с «растянутым» слоем кремния.

На Рисунке 7 представлены зависимости дрейфовой подвижности от ширины канала в тонкоплёночных транзисторах с растянутым и нерастянутым кремнием, полученные в работе [44]. Авторы работы [44] утверждают, что двухосное растяжение в кремнии приводит к разделению зоны проводимости Si на две долины, которое и является причиной роста подвижности электронов.

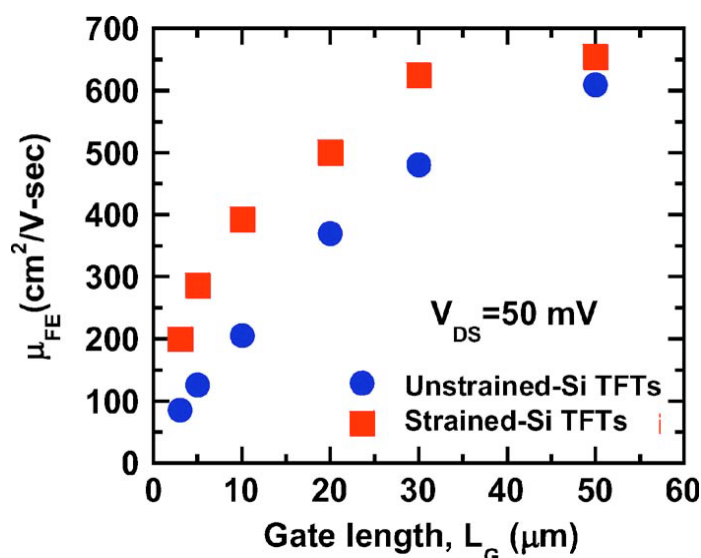


Рисунок 7. Дрейфовая подвижность ( $\mu_{FE}$ ) растянутого (обозначен красным) и нерастянутого кремния (обозначен синим) в тонкоплёночных транзисторах [44].

Различные эффекты напряжения и деформации на кремнии и в кремниевой технологии изучались с 1950-х годов. Известно, что при изменении зонной структуры материала многие свойства изменяются, в том числе и наиболее существенные для кремниевой технологии: ширина запрещенной зоны,

эффективная масса, подвижность, коэффициент диффузии примеси, скорость окисления [45]. Было обнаружено, что влияние деформационных эффектов на подвижность анизотропно [46, 47], а эффекты носителей различны для объемных слоев кремния и инверсных слоёв. Эффект пьезосопротивления был быстро принят для создания сенсоров на основе кремния [48].

Интерес к растянутому кремнию возрос в конце 1980-х - начале 1990-х годов, и связано это было с двумя факторами. Во-первых, напряженный кремний на кремний-германиевых (SiGe) подложках был исследован в целях увеличения подвижности носителей [49, 50]. Во-вторых, поскольку DRAMs были подвергнуты масштабированию, деформации при обработке кремния приводили к дефектам и увеличению токов утечки в DRAM [51].

Начиная с 1997 года, сообщалось об изменениях в электронной и дырочной подвижности из-за напряжения вследствие локального окисления кремния и поверхностной изоляции канала [52, 53]. Поскольку деформация от локализованного источника напряжений быстро убывает, то до развития глубоких субмикронных технологий эти эффекты можно было наблюдать только экспериментально и случайно. Только по прошествии нескольких лет локализованная деформация намеренно вводилась различными способами для повышения подвижности носителей [54 — 56]. Сегодня почти каждый полупроводниковый производитель имеет свою технологию растянутого CMOS [55 – 60].

Растяжение решётки изменяет межатомные расстояния, и связанные с этим изменения в зонной структуре и плотности состояний способствуют увеличению подвижности и влияют на снижение сопротивления канала в транзисторах. Изменение в энергии напряжения и растяжения в растянутом кремнии изменяет диффузионное поведение легирующей примеси, поэтому профили легирующей примеси канала и стока-истока перестраиваются. Некоторые методы по внедрению деформации в решетку, такие как эпитаксиальные слои, создают нежелательные дислокации. Эти дислокации одновременно снижают деформацию и создают состояния в запрещённой зоне кремния [61, 62], которые могут являться

причиной дополнительных токов утечки [63]. Также термический процесс, связанный с полупроводниковым производством, мешает напряжениям и появлению дислокаций в кремнии. Таким образом фундаментальное понимание всех этих критичных свойств материала и их эволюции во время полупроводникового производства является важнейшим для освоения потенциала напряжений в CMOS транзисторах.

Именно поэтому исследования возможных изменений в зонном спектре в структурах КНИ и структурах с растянутым кремнием являются не только актуальными, но и практически значимыми.

## **1.2. 1D структуры (нанонити кремния НК)**

В 1956 году А. Улиром был получен новый материал пористый кремний (ПК). Пористый кремний образуется путем химического или электрохимического травления монокристаллического кремния с образованием пустот, так называемых пор. Образовавшиеся поры, как правило, разного размера, произвольной геометрии и разупорядочены в объеме. Ввиду своей неоднородности и высокой плотности поры могут перекрываться и образовывать кораллоподобную структуру. По этой же причине в пористом кремнии толщина стенок между порами может изменяться в широком диапазоне и достигать нанометровых размеров. В работе [64] L.T. Canham разделил ПК на микропористый (размер пор  $\leq 20 \text{ \AA}$ ), мезопористый (размер пор 20-500  $\text{ \AA}$ ) и макропористый (размер пор  $> 500 \text{ \AA}$ ) в зависимости от сопротивления подложки и условий травления. На Рисунке 8 представлена упрощенная схема пористого кремния.

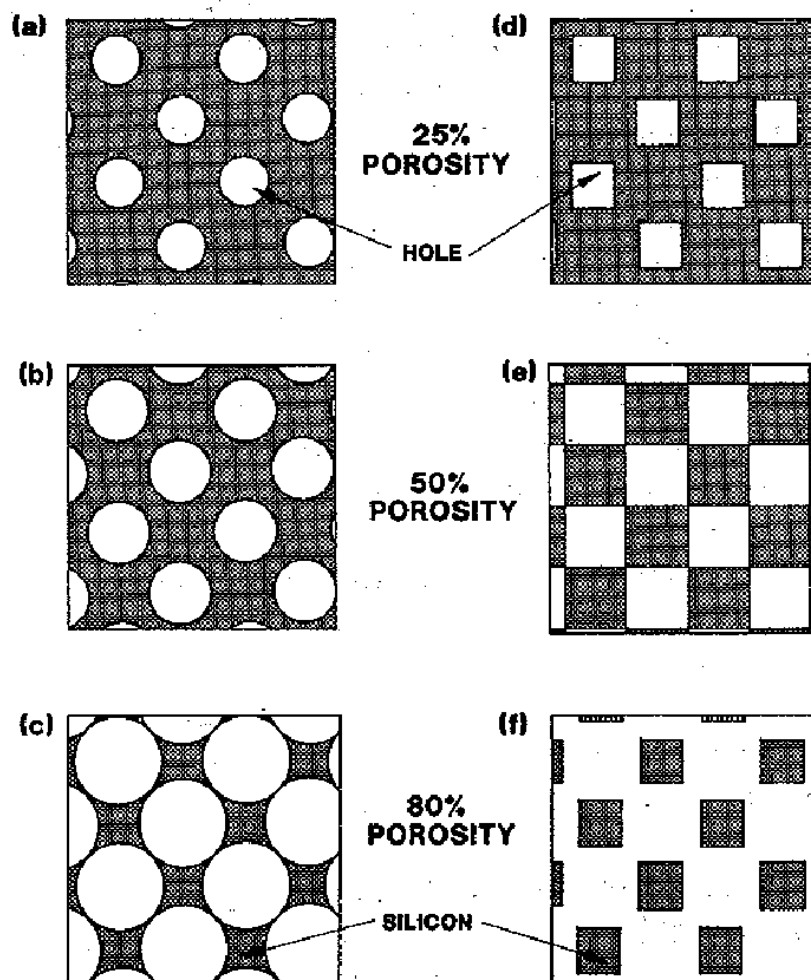


Рисунок 8. Идеализированный общий вид анодированной пластины кремния Si (100), содержащей (a)—(c) цилиндрические пустоты, (d)—(f) прямоугольные пустоты. Показанные изменения в пористости достигаются расширением пор через химическое растворение [64].

Открытие пористого кремния вызвало большой интерес к исследованию нового материала. Эти исследования привели к обнаружению фотолюминесценции ПК в красно-оранжевой области [64] при комнатной температуре, позже авторами работы [65] были получены данные о видимой электролюминесценции пористого кремния. Естественно, что открытие видимой фото- и электролюминесценции привело к возросшему вниманию исследователей ввиду потенциального практического использования пористого кремния и научной значимости этих открытий.

В пористом кремнии, обладающем свойством люминесценции, редко наблюдается идеальная структура пор. Существует большое число методов электронной микроскопии, позволяющих увидеть всё морфологическое



разнообразие пористого кремния, в том числе и квантоворазмерные особенности [66, 67]. Следует помнить, что пористый кремний с высокой и низкой пористостью имеют между собой отличия не только в структурных свойствах, но и в электрических и оптических свойствах [68 – 70].

Рисунок 9 иллюстрирует литературные данные о фотолюминесценции пористого кремния. Образцы были получены при комнатной температуре и при разных временах травления, в качестве травителя использовался 40% раствор плавиковой кислоты HF. Следует отметить, что, во-первых, фотолюминесценция происходит в видимой области спектра. Во-вторых, при увеличении времени травления наблюдается рост интенсивности фотолюминесценции и, вместе с этим, сдвиг спектра в сторону меньших длин волн [64].

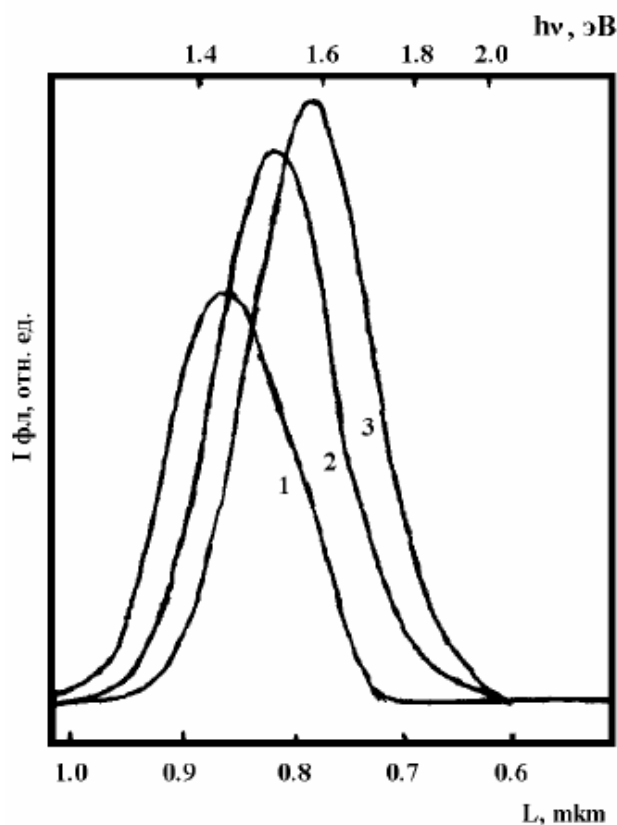


Рисунок 9. Фотолюминесценция пористого кремния при 300 К после травления подложки в 40% растворе плавиковой кислоты HF [64]. Время травления: 1) — 1 ч., 2) — 2 ч., 3) — 6 ч.

Люминесценция кристаллического кремния c-Si, как известно из [71, 72], обладает низким выходом ввиду его "непрямозонной" структуры. Квантово-размерная модель оптических свойств ПК, предложенная еще L.T. Canham [64],

является одной из самых известных и широко используемых. В данной модели предполагается, что с уменьшением размеров кристаллических частиц, образующих пористый кремний, происходит спрямление запрещенной зоны и увеличение её ширины, что вызвано эффектами размерного квантования. В работе [73] показано, что возникающие эффекты вызывают голубой сдвиг максимума спектра фотолюминесценции, проявляющейся при комнатной температуре. Также известны теоретические расчёты зависимости ширины запрещенной зоны от диаметра или поперечного размера квантовой нити (Рисунок 10) [74], согласующиеся с данными L.T. Canham [64].

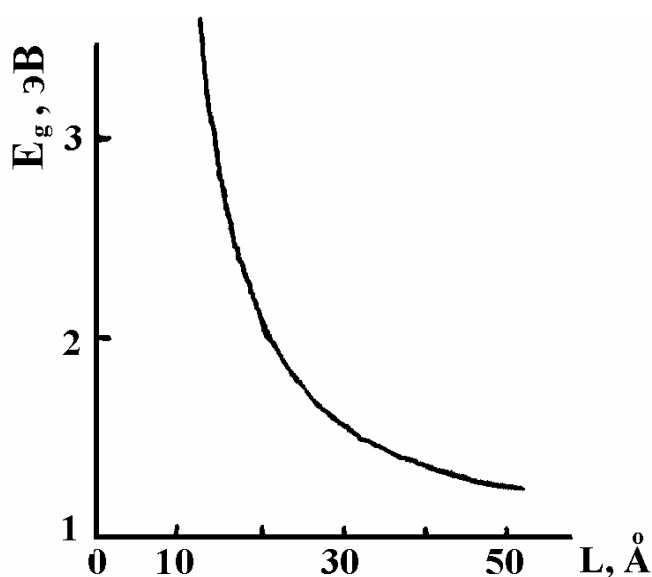


Рисунок 10. Зависимость эффективной ширины запрещенной зоны пористого кремния от поперечного размера квантовой нити квадратного сечения для кремния в рамках изотропной модели валентной зоны [74].

Продвижение кремния от ключевого материала микроэлектроники к перспективному материалу для приложения в области фотоники – это возможность для снижения размеров чипов и упрощения технологии. Электрохимическое травление Si при контролируемых условиях приводит к формированию нанокристаллического кремния, в котором квантово-размерные эффекты увеличивают вероятность излучательных переходов [65] и, как результат, фотолюминесценцию. Структура пористого кремния похожа на наноразмерную «губку», в которой квантово-размерные эффекты играют основополагающую роль. Таким образом ПК можно рассматривать, как «квантовую губку», и, как

«губка», он может быть пропитан различными химическими соединениями, а его большая внутренняя поверхность влияет на его свойства. Эти особенности одновременно являются ключевыми преимуществами и недостатками пористого кремния. Вообще говоря, многие возможные приложения используют квантово-размерный эффект (светоизлучающие диоды) или высокую активность поверхности (сенсорика), но для продвижения ПК к реальным и коммерческим приборам необходимо научиться управлять его квантово-губчатой природой. Разупорядоченное распределение наночастиц, внутренние связи и структура поверхности ограничивают реальное проектирование свойств ПК. Его громадная активная внутренняя поверхность служит причиной зависимости свойств от времени и окружающей среды, эффектов старения и неконтролируемого ухудшения производительности изделий. Необходимо полное понимание свойств этого материала и владение ими для получения приборов с предсказуемым поведением.

Как отмечено выше, особенности свойств ПК обусловлены формированием в нём наноразмерных кристаллических частиц и столбов, поэтому следует рассмотреть другие технологические подходы к формированию подобных наноразмерных объектов. В последние годы наблюдается чрезвычайно возросший интерес в исследовании и создании кремниевых нанонитей для применения в таких областях, как оптоэлектроника, фотоника, фотовольтаика и сенсорика [75 — 81]. Метод изготовления кремниевых нанонитей «down — top» («снизу — вверх») основан на катализируемом металлом росте кремния, известном, как рост пар-жидкость-твёрдое тело (VLS) [82, 83]. При таком росте наночастицы металла (например золота), сформированные низкотемпературной эвтектикой на кремнии, собираются в наноразмерные капли, которые могут быть перенасыщены кремнием из газовой фазы несколькими способами: химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [84]; методами физического осаждения из газовой фазы, например лазерной абляции [85], молекулярно-лучевой эпитаксией (МВЕ) [86, 87] или электронно-лучевым испарением (ЕВЕ) [88, 89]. Выращивание проводится не только с наночастицами золота, но и с другими металлами (Al, Ga,

In) [90, 91] в качестве катализатора предпочтительного осевого роста нанонитей при температурах достаточно высоких для формирования жидкой эвтектики с различными способами роста [82, 92]. Первые нанонити диаметром от 100 нм до 100 мкм были получены в 1960 году VLS методом [82, 83]. Сегодня нанонити получают в диапазоне от нескольких нанометров до микрометров, их диаметр определяется размерами капель металла катализатора [93 — 100]. Рисунок 11 показывает процесс VLS роста. При методах роста из газовой фазы (атомов кремния Si или молекул силана SiH<sub>4</sub>) поверхность подложки, покрытая наночастицами металла, обогащается кремнием. Температура подложки удерживается около температуры эвтектики (для Au-Si 373 °C), что позволяет атомам кремния перенасыщать жидкие капли золота. Под действием градиента концентрации между поверхностью капель и границей капля/нанонить атомы кремния диффундируют через границу и захватываются кристаллом кремниевой нанонити.

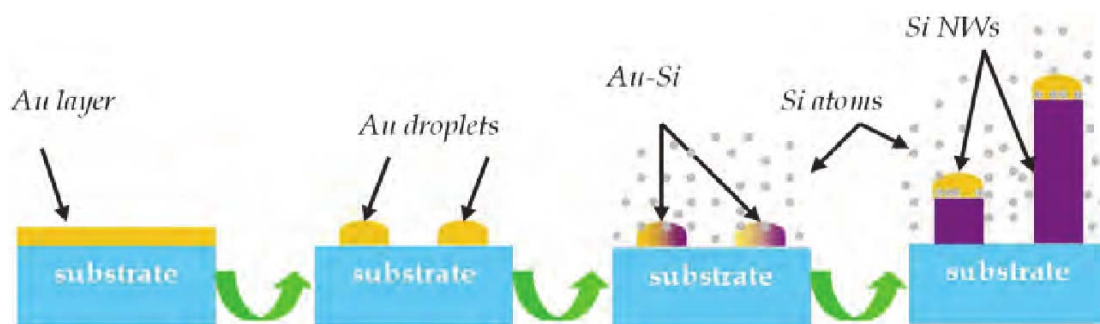


Рисунок 11. Схематическое представление VLS процесса, имеющего место при PVD и CVD осаждении.

Для всех концепций устройств, основанных на SiNW, кристаллическая структура, геометрия (ориентация нитей относительно подложки), свойства межфазной границы между кремниевыми нанонитями и подложкой, концентрация легирующих примесей имеют ключевое значение для функционирования приборов. Для выращивания методом VLS ("down - top") еще одним важным моментом является, где и как много металла из частиц катализатора (чаще всего золота), инициирующих рост нитей, находится в кремниевых нанонитях. Поскольку даже малая концентрация атомов золота Au на поверхности кремниевой подложки оказывает значительное влияние на оптоэлектронные

свойства получаемых нанонитей кремния, то необходимо понимать, как атомы Au диффундируют в нанонити кремния и кремниевую подложку и остаются в ней или на поверхности нанонитей [101]. По существу, после того, как было показано, что золото Au из катализатора очень подвижно и диффундирует по всей поверхности нитей и между ними при температурах ниже 600 °С, что приводит к процессу Освальдовского созревания наночастиц Au на боковой поверхности нанонитей или даже на вершине нанонитей в самой капле золота [102 – 105]. VLS метод дает высокое качество нанонитей, но требует использования газа силана, опасного при высокой температуре. На Рисунке 12 приведено изображение нанонитей, полученных VLS методом с Au в качестве катализатора.

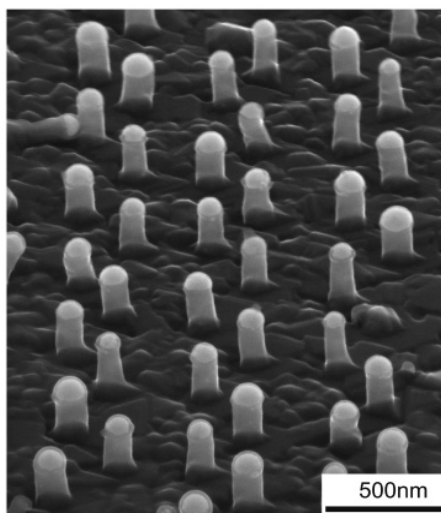


Рисунок 12. Сканирующая электронная микроскопия нанонитей, полученных VLS методом [86].

Метод жидкостного химического травления является альтернативным для получения кремниевых нанонитей SiNW. Металл – асистируемое травление (MAWCE) вызывает в последнее время огромный интерес. Методика основана на селективном электрохимическом травлении с использованием металла катализатора и может дать упорядоченные и плотно упакованные массивы с высоким соотношением монокристаллических нанонитей кремния с однородной кристаллографической ориентацией. Формирование высоко параллельных нанонитей SiNW желаемой длины при диаметрах от нескольких десятков нанометров до нескольких сотен нанометров можно легко осуществить с помощью водного электролизного химического травления монокристаллических

пластин кремния [106 – 111].

Без применения катализатора кремниевые нанонити могут быть получены электролитическим жидкостным химическим травлением или электрохимическим травлением объемного кремния Si или даже тонких кремниевых слоев. При этом НК могут быть моно-, поли-, нанокристаллическими или даже аморфными на таких подложках, как стекло [112]. Металл-ассистированное химическое травление (MAWCE) представляет собой простой и недорогой метод для изготовления кремниевых нанонитей с предсказуемой природой легирования (Рисунок 13). Метод MAWCE бывает двух типов, с одноэтапной (MAWCE-I) и двухэтапной (MAWCE-II) реакциями. В методе MAWCE нанонити кремния изготавливаются путем неравномерного травления кремниевых подложек в водных растворах кислот, катализируемого химически осажденными металлическими наночастицами на поверхность подложек. Это простой метод, включающий только жидкостную химическую обработку в атмосферных условиях, что приводит к работе с низким уровнем затрат. Следует отметить, что полупроводниковые и кристаллографические свойства создаваемых нанонитей SiNW при методе MAWCE наследуются от исходной подложки. В результате при использовании метода MAWCE может быть достигнута гибкость проектирования электронных и оптических свойств нанoeлектронных приборов.

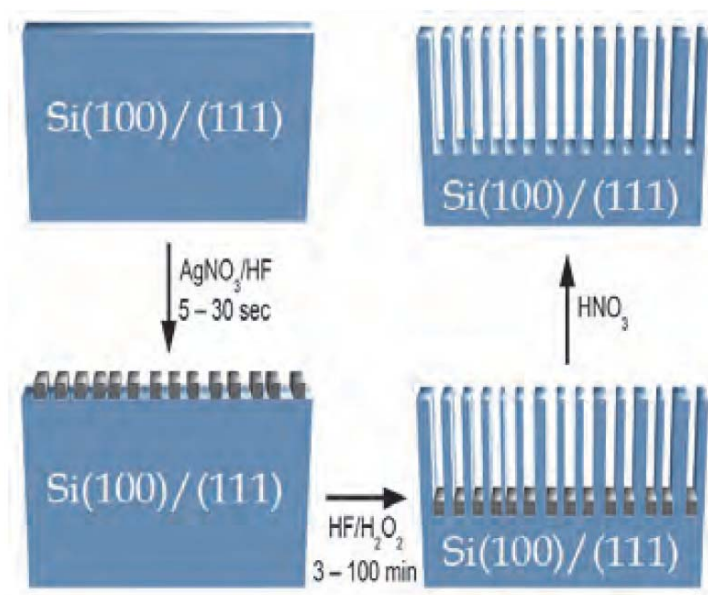


Рисунок 13. Схематическое представление MAWCE процесса с частицами Ag в качестве катализатора.

Метод MAWCE состоит из двух процессов: химическое осаждение или конденсация из паровой (газовой) фазы металлических частиц на поверхность кремниевой подложки и последующее химическое травление кремния, в котором катализатором выступают осажденные частицы металла. В методе MAWCE-I процессы только на втором этапе происходят в водном растворе, содержащем плавиковую кислоту и перекись водорода. В то же время, в методе MAWCE-II уже осаждение металлических наночастиц проводится в активном водном растворе в течение короткого промежутка времени, а затем подложки с осажденными частицами металла помещаются в травящий раствор для создания кремниевых нанонитей. На Рисунке 14 представлены нанонити, полученные методом MAWCE.

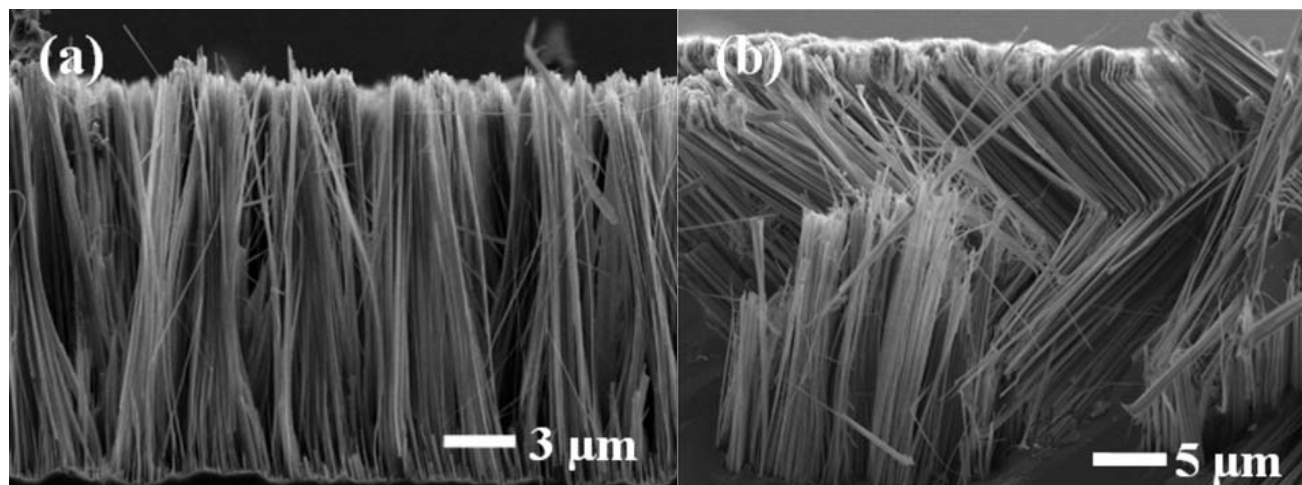


Рисунок 14. Сканирующая электронная микроскопия нанонитей, полученных методом MAWCE на подложках кремния ориентацией (111): а) низколегированная бором (5 – 10 Ом/см); б) сильнолегированная мышьяком (<0.005 Ом/см) [113].

Большой интерес вызывает исследование ФЛ в кремниевых наноструктурах, сформированных методом MAWCE-II, поскольку изучение любых материалов, обладающих хотя бы потенциальным свойством ФЛ и полученных отличающимися методами, имеет важное значение не только для фундаментальной науки, но и для бурно развивающейся фотоники. Кредо полупроводниковых технологий состоит в том, что «если это может быть исполнено в кремнии, это будет исполнено в кремнии» [114]. Создание светоизлучающих устройств на кремнии имеет смысл в том случае, если спроектированные излучатели окажутся достаточно интенсивными и

обладающими высоким быстродействием. Одним из направлений дальнейшего развития является создание "кремниевого диода" и "кремниевого лазера". На пути к созданию этих устройств необходимо преодолеть два существенных недостатка объёмного кремния. Во-первых, ширина запрещенной зоны c-Si соответствует излучению в инфракрасной области спектра. Во-вторых, времена высвечивания, связанные с непрямозонной природой запрещенной зоны кремния, являются существенно большими.

Однако уже в пористом кремнии ПК, полученном анодным травлением, наблюдается фотолюминесценция в видимой области спектра, так же как и в нитевидных структурах, полученных методом MAWCE-II. Таким образом, удалось преодолеть первый недостаток объёмного кремния. Второй недостаток является более сложным для устранения, и исследователями использовалось много подходов для решения этой проблемы, но пока конечная цель не достигнута. На рынке до сих пор нет эффективных светоизлучающих устройств, в активной области которых использовался бы кремний или его соединения. В то же время известны лабораторные разработки подобных устройств. Авторы работы [115] представили устройство на основе кристаллического кремния, сходное с высокоэффективными солнечными элементами, но этот светодиод излучает в инфракрасной области спектра с энергией фотонов вблизи 1.1 эВ и, следовательно, не позволяет устранить первый недостаток объёмного кремния. В работе [116] говорится об электролюминесценции светодиода на основе квантовых точек кремния в сочетании с фотонно-кристаллической структурой. Эти устройства излучают свет в видимой области спектра, однако пока они не доступны для рынка. К тому же устройствам на основе кремниевых нанокристаллов (Si-NCs) не удалось преодолеть второй недостаток. В нанокристаллах кремния запрещенная зона по-прежнему преимущественно носит непрямой характер [117]. Решение этой проблемы особенно важно, поскольку продолжительные времена излучения подразумевают низкие эмиссионные коэффициенты затухания, что приводит к низким квантовым выходам при высоком возбуждении и, наконец, затрудняет разработку кремниевого лазера.



Для солнечных батарей, разработанных на основе структур, полученных МАУСЕ методом, вторая проблема не требует решения, поскольку важным является выход электрической энергии, а не испускаемое излучение. Единственным минусом является тот факт, что поглощение для непрямозонных полупроводников гораздо ниже, чем для прямозонных.

Среди различных источников энергии, солнечный свет является наиболее распространенным и чистым природным энергетическим источником. Вообще на фотовольтаику возлагают большие надежды в плане использования солнечного света при выработке экологически чистой энергии для удовлетворения постоянно растущих энергетических потребностей [118 — 120]. Фотовольтаика является областью технологий и исследований, связанных с применением солнечных батарей для выработки энергии путем преобразования солнечной энергии в электричество. Производство электричества с помощью солнечных батарей только возрастает. Солнечные элементы особенно полезны в качестве генераторов в таких отдаленных местах, как метеорологические станции и космические спутники. Солнечные батареи также используются в небольших устройствах, таких как часы и калькуляторы, но, в основном, они используются для производства электроэнергии, либо в крупных электростанциях, либо внедряются в стены и крыши домов. Функция солнечных элементов, по существу, предполагает наличие  $p-n$  — перехода близко к их поверхности, чтобы создать разность потенциалов в объеме. Транспорт фотогенерированных носителей заряда через переход, необходимый для снижения их потенциальной энергии, используется для выполнения работы. Около 90% солнечных фотоэлектрических модулей основаны на кремнии [121], но в последние годы повышенная потребность в кремниевых солнечных элементах взвинтила цену на кремний солнечного качества. Стоимость кремния составляет около половины от общей стоимости солнечных батарей. Сетевой паритет электроэнергии, производимой солнечными батареями близок к 1\$/Watt, исходя из 20 летнего срока службы батарей [122], но цена в настоящее время в четыре раза выше. Один из очевидных способов снижения стоимости является уменьшение количества кремния в

батареях. С помощью тонкопленочной технологии толщину кремния можно уменьшить с 200 — 300 мкм до 0,2 — 5 мкм. Еще один путь снизить стоимость производства заключается в использовании низкосортного кремния вместо сверхчистого кремния, используемого в настоящее время. Однако этот низкокачественный материал менее эффективен. Предполагается, что сетевой паритет солнечных батарей будет достигнут через использование тонкопленочной технологии или новых устройств, которые, вероятнее всего, основаны на нанотехнологиях.

Поверхности микрокристаллического кремния (mc-Si), полученного жидкофазным химическим травлением, показывают очень низкую отражательную способность по сравнению с тонкими пленками или пластинами Si [81, 123, 124]. Низкий коэффициент отражения является потенциально интересным для применения в фотовольтаике, где достаточно поглощения солнечного света в очень тонком кремниевом слое в сочетании со светоулавливающими структурами и обычно применяемого просветляющего слоя [125, 126]. Нанонити кремния вполне удовлетворительно поглощают солнечный свет, поэтому могут быть использованы в качестве поглотителя в солнечных элементах [127 — 129].

На Рисунке 15 показано схематическое представление слоев поликристаллического кремния на стекле до жидкофазного химического травления. Рисунок 16 представляет микрофотографии сканирующей электронной микроскопии (SEM) образца после формирования кремниевых нанонитей SiNWs методом жидкофазного химического травления слоев поликристаллического кремния на стекле. На Рисунке 16а представлена микрофотография кремниевых нанонитей в поперечном сечении. Профиль травления однородный, а глубина травления приблизительно составляет 2 мкм от поверхности. На планарной микрофотографии прослеживается различие в ориентации SiNW, выросших на зернах mc-Si различной ориентации. Диаметр нитей изменяется от 50 нм до 150 нм.

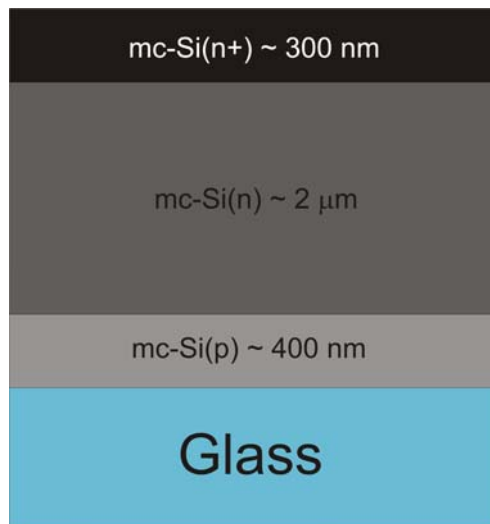


Рисунок 15. Схематическое изображение поперечного сечения слоев mc-Si *p-n* перехода на стеклянной подложке.

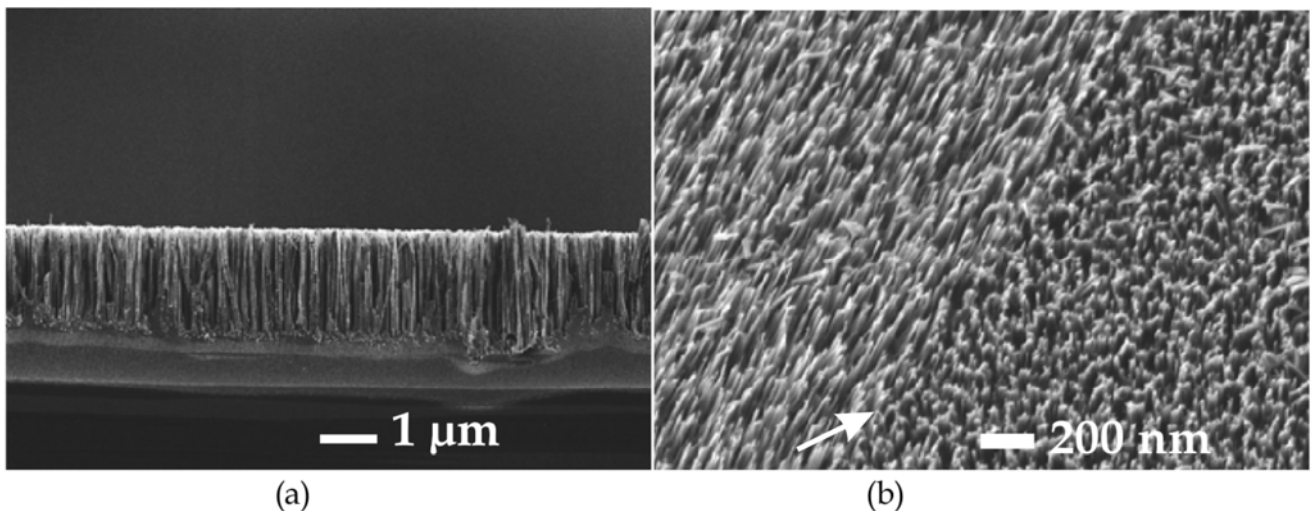


Рисунок 16. (a) SEM микрофотография поперечного среза mc-Si слоев на стекле после травления  $\text{AgNO}_3/\text{HF}$ ; (b) планарная микрофотография SEM нитей, образовавшихся на зернах mc-Si различной ориентации; граница зерна на верхнем слое (помечена стрелкой) mc-Si ясно различима [112].

Для снятия характеристик электронно-оптических свойств SiNWs контактируют с металлическими зондами. Образцы освещались через стеклянную подложку, имитируя источник солнечного излучения с коэффициентом AM1.5. Вольт-амперные характеристики показаны на Рисунке 17. Четыре различные кривые были получены с четырех позиций с одного образца. В то время как во всех случаях напряжение разомкнутой цепи ( $V_{oc}$ ) примерно одинаково и лежит в

диапазоне 410 – 450 мВ, то значения тока замкнутой цепи ( $I_{sc}$ ) существенно различаются. Это может определяться точкой контакта с золотыми иглами, которая позволяет контактировать с большим или меньшим числом нанонитей кремния в зависимости от положения. Таким образом, не так просто обеспечить постоянную плотность тока. Была рассчитана плотность тока  $j_{sc}$  короткого замыкания и представлена на Рисунке 17 в диапазоне от 13.4 мА/см<sup>2</sup> до 40.3 мА/см<sup>2</sup>. Шунтирование отвечает за отклонение ВАХ – кривой, параллельной оси  $y$ ; большое последовательное сопротивление отвечает за отклонение кривой, параллельной оси  $x$ . Шунтирование может возникать из-за большой неpassивированной поверхности проводов или даже из-за поверхностных токов вдоль поверхностей проводов. Высокое последовательное сопротивление и шунтирование приводит к низкому коэффициенту заполнения около 30%. Из измеренных значений КПД преобразования энергии ( $\eta$ ) составляет от 1,7% до 4,4%. Наибольшая эффективность преобразования энергии для солнечных батарей на основе кремниевых нитей на стекле составила 4,4%, что показывает потенциал для недорогих солнечных элементов с таким дизайном. Высокая плотность тока около 40 мА/см<sup>2</sup> требует полного поглощения света и высокий квантовый выход. Кроме того, для повышения эффективности преобразования электроэнергии для таких наноструктур, шунтирование должно быть сведено к минимуму и все производственные шаги должны быть оптимизированы для такой архитектуры солнечных батарей.

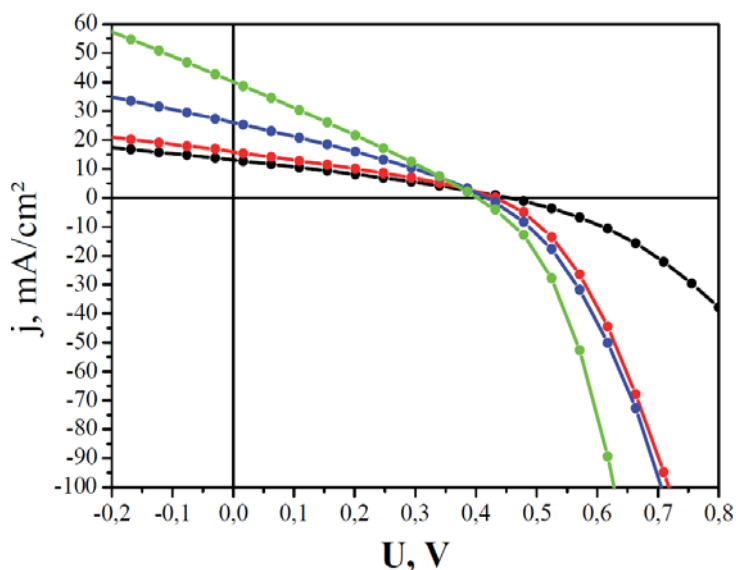


Рисунок 17. ВАХ – кривые нанонитей кремния (НК), полученных протравливанием mc-Si слоя на стекле. НК освещались через стеклянную подложку (с коэффициентом AM1.5) и контактировали металлическими наконечниками в четырех разных позициях образца [112].

SiNWs обладают огромной физико-химической активностью развитой поверхности, в них наиболее явно проявляются квантово-размерные эффекты, приводящие к перестройке электронно-энергетической структуры зонного спектра кремния.

### 1.3. Теоретические основы рентгеновской спектроскопии

Среди уникальных методов исследования фундаментальных свойств низкоразмерных систем, позволяющих анализировать особенности электронной структуры нанослоев (2D) и нанопроводов (1D), особое место занимает ультрамягкая рентгеновская спектроскопия. Отличительными чертами этого метода является возможность предоставлять прямую информацию о локальной парциальной плотности электронных состояний в поверхностных и объёмных слоях образца различной толщины в диапазоне от единиц до сотен нанометров.

Данный раздел посвящен теоретическим основам двух методов - ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения, или спектроскопии квантового выхода (СКВ), в применении к исследованию структуры валентной зоны и зоны проводимости полупроводниковых 2D и 1D структур на основе кремния и его соединений.

#### *Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (УМРЭС)*

Причиной возникновения рентгеновских эмиссионных спектров в виде полос (РЭП) является появление вакансии на внутренней электронной оболочке атома при бомбардировке образца быстрыми электронами либо фотонами, и последующим переходом электрона из валентной зоны (ВЗ) на образовавшуюся вакансию. Поскольку в твёрдом теле внутренний уровень энергетически локализован и обладает достаточно малой естественной шириной, особенно вблизи ВЗ, то рентгеновская эмиссионная полоса предоставляет информацию о распределении

электронных состояний в валентной зоне. Рисунок 18 иллюстрирует схему образования рентгеновской эмиссионной Si L<sub>2,3</sub> - полосы в кремнии.

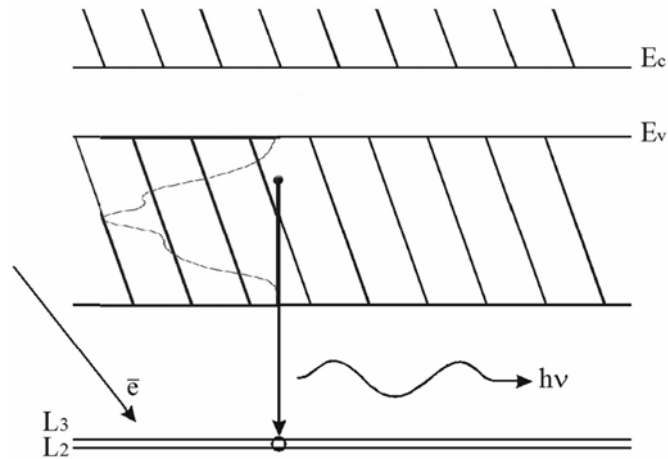


Рисунок 18. Схематическое изображение образования рентгеновской эмиссионной полосы в кремнии [130].

Интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы в одноэлектронном приближении определяется следующим выражением [131, 132]:

$$I_z(h\nu) \sim \nu^3 \cdot \sum_k |M_{ik}|^2 \delta(E_{zi} - E_k - h\nu) \quad (1)$$

где  $M_{ik} = \int \varphi_{zi}^* H' \varphi_k dr$  – матричный элемент вероятности перехода электрона из валентной зоны с волновой функцией  $\varphi_k$  и собственным значением  $E_k$  на вакансию основного уровня атома сорта  $z$  с волновой функцией  $\varphi_{zi}$ .  $H'$  – оператор возмущения электромагнитного поля,  $h\nu$  – энергия испускаемого рентгеновского кванта. Если обозначить  $E_{zi} - h\nu = E$  (энергия электрона в валентной зоне), то

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

Сопоставляя (1') с формулой для локальной плотности состояний  $g_z(E) = (1/V) \cdot |\varphi_{zi} \varphi_k|^2 \delta(E - E_k)$  [133], отражающей распределение плотности электронных состояний вблизи узла  $z$ , можно отметить их подобие. Отличие только в матричном элементе  $M_{ik}$  в формуле (1) и (1'). Следовательно распределение интенсивности в рентгеновской эмиссионной полосе  $I(E)$  отражает распределение локальной

плотности электронных состояний. Наличие в формуле (1) и (1') матричного элемента, в дипольном приближении  $|\Delta l|=1$  [130], приводит к появлению в спектре не просто локальной плотности, а парциальной локальной плотности электронных состояний, т.е. локальной плотности электронных состояний определенной симметрии ( $s$ ,  $p$ ,  $d$  и т.д.). Таким образом, распределение интенсивности рентгеновской эмиссионной полосы кремния Si  $L_{2,3}$  отражает распределение  $s$  ( $d$ )- состояний кремния по всем 4-м валентным подзонам зонного спектра кристаллического кремния.

*Спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения*

Спектр рентгеновского поглощения, или спектр квантового выхода (СКВ) рентгеновского фотоэффекта дает информацию о распределении локальной парциальной плотности электронных состояний в зоне проводимости, согласно [130, 132, 134]. Коэффициент поглощения  $\mu_z(h\nu)$  может быть представлен как:

$$\mu_z(h\nu) \sim v^3 \cdot \sum_i |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_{zi} - h\nu) \quad (2)$$

где  $M_{fi} = \int \varphi_f H' \varphi_{zi} dr$  – матричный элемент вероятности перехода электрона с основного уровня атома сорта  $z$  с волновой функцией  $\varphi_{zi}$  и собственным значением  $E_{zi}$  в зону проводимости с волновой функцией  $\varphi_f$  и собственным значением  $E_f$  [132]. В работе [134] обосновывается пропорциональность квантового выхода внешнего фотоэффекта рентгеновских лучей  $\chi(\lambda)$  коэффициенту поглощения  $\mu(\lambda)$ , в результате чего спектр квантового выхода СКВ фотокатода имеет распределение интенсивности, подобное спектральному ходу поглощения материала фотокатода. Выражение для квантового выхода имеет следующий вид:

$$\chi = \frac{[1 - R(\theta)]hc}{4E\lambda} \cdot \frac{\mu}{\sin\theta} \quad (3)$$

где квантовый выход  $\chi$  есть отношение вылетающих в секунду электронов к числу падающих в секунду квантов рентгеновского излучения.  $\theta$  — угол скольжения,  $R(\theta)$  — коэффициент отражения от внешней границы фотокатода. Коэффициент отражения  $R(\theta)$  при больших значениях угла  $\theta$  стремится к нулю и, как следствие, квантовый выход  $\chi$  оказывается пропорционален  $\mu$ , в то же время при очень малых углах  $\theta$   $R(\theta)$  стремится к единице, что соответствует эффекту полного внешнего отражения.

Для иллюстрации зависимости квантового выхода от коэффициента поглощения на Рисунке 19 приведена схема образования вылетающих электронов, в соответствии с которой при падении фотонов на поверхность твердого тела, возможны два процесса: а) образование фотоэлектронов, число которых практически не зависит от того, что энергия падающего фотона больше или меньше энергии края, т.к. энергия фотона в этой области всегда существенно больше энергии ионизации валентных электронов; б) образование и вылет Оже-электронов возможен, если энергия фотона больше пороговой энергии края поглощения, в этом случае начинается активное поглощение фотонов с выбросов электронов в зону проводимости и образованием вакансий. Через достаточно малое время жизни эта вакансия будет заполняться либо с излучением вторичного фотона, либо с выбросом Оже-электрона. Т.к. число вакансий и последующее число электронов будет пропорционально коэффициенту поглощения, то при достижении пороговой энергии края выход электронов резко возрастает в соответствии с выражением (3).



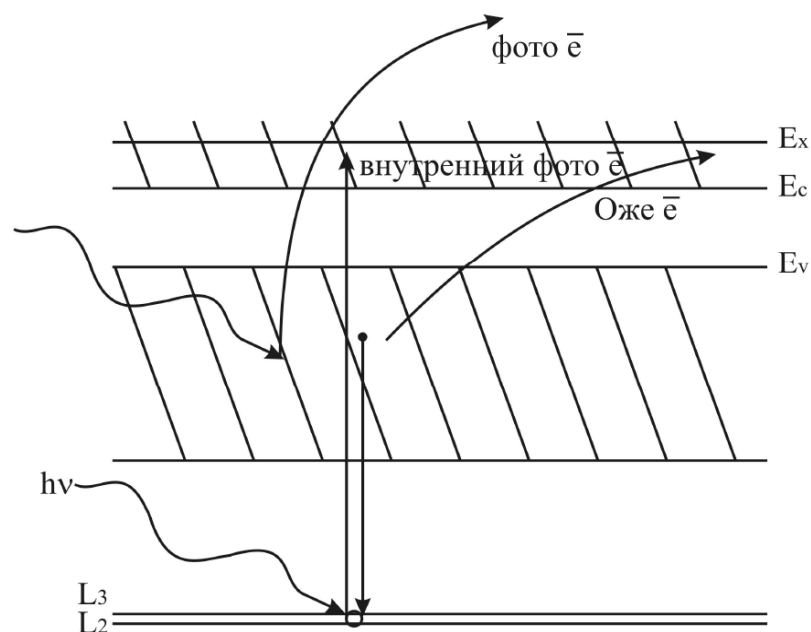


Рисунок 19. Схематическое изображение процессов, приводящих к появлению квантового выхода [135].

Приведенные рассуждения свидетельствуют о том, что необходимую информацию о материале можно извлечь, исследуя спектр квантового выхода вместо спектров поглощения. Такой подход получил широкое распространение потому, что позволяет исследовать образцы как объёмные, так и виде плёнок и порошков и исключить необходимость подготовки очень тонких слоев контролируемого состава для прохождения через них ультрамягкого рентгеновского излучения.

#### 1.4. Выводы, постановка целей и задач диссертации

Проведённый анализ научной литературы показывает большое количество работ, посвященных различным технологическим процессам получения структур кремний-на-изоляторе (КНИ) и физическим свойствам, проявляемым этими структурами в зависимости от метода их получения. КНИ является интересным, необычным и сложным объектом для исследований, имеющим хорошие перспективы применения в самых разных областях микроэлектроники. На данный момент кремний-на-изоляторе является молодой и динамично развивающейся

технологией, требующей детального изучения электрофизических свойств получаемых структур и их электронно-энергетического строения. Наибольший интерес вызывают наноразмерные структуры КНИ, в которых происходят изменения параметра кристаллической решётки в направлении растяжения или сжатия слоя кремния, что может приводить к изменениям в зонном спектре и последующим изменениям оптических и электрических свойств.

Нанонити кремния (НК) в ближайшем будущем обещают стать одним из важнейших функциональных материалов в различных сферах от микро- и наноэлектроники до фотоники и сенсорики, а также материалом для создания солнечных батарей. Однако следует учитывать, что в результате формирования нанонитей мы имеем дело с очень развитой поверхностью, состав и свойства которой могут существенно зависеть от способа формирования нитей. В каждом таком случае необходимы детальные исследования атомного и электронного строения этих нитей на различной глубине от поверхности.

Предложенные методы рентгеновской спектроскопии предоставляют полную информацию о валентной зоне и зоне проводимости модифицированного кремния и позволяют оценить наблюдаемую перестройку электронно-энергетической структуры образцов контролируемого состава на основе регистрируемых спектров и их особенностей как в случае структур КНИ, так и массивов нанонитей кремния НК.

На основе литературного обзора формулируем цели и задачи диссертации: **Целью диссертационной работы** является установление закономерностей изменения зонной структуры, плотности состояний и фазового состава двумерных и одномерных наноструктур кремния на примере кремния-на-изоляторе и нанонитей кремния.

**Основными задачами**, вытекающими из поставленной цели, являются:

1. Получить информацию об электронно-энергетическом строении валентной зоны и фазовом составе структур КНИ с растянутым и нерастянутым слоями кремния методом УМРЭС.
2. Получить информацию об электронно-энергетическом строении зоны проводимости в структурах КНИ с растянутым и нерастянутым слоями кремния методом СКВ с использованием СИ.

3. Провести теоретический расчет зонной структуры КНИ с растянутым и нерастянутым слоями кремния для подтверждения экспериментально обнаруженных изменений в электронно-энергетическом строении КНИ с растянутым слоем кремния.

4. Получить информацию об электронно-энергетическом строении валентной зоны и фазовом составе нанонитей кремния (НК), полученных на подложках монокристаллического кремния c-Si разной степени легирования методом УМРЭС.

5. Получить информацию об электронно-энергетическом строении зоны проводимости НК, полученных на подложках разной степени легирования методом СКВ, с использованием СИ.

6. Провести анализ эффекта обращения интенсивности СКВ в низкоразмерных структурах кремния при разных углах скольжения синхротронного излучения на образцах.

## ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУР

### 2.1. Исследуемые структуры и условия их формирования

#### 2.1.1. Кремний-на-изоляторе (КНИ)

Структура кремний-на-изоляторе (КНИ), представленная на Рисунке 20, была сформирована в ИФП СО РАН (Институт Физики Полупроводников им. А.В. Ржанова г. Новосибирск) методом сращивания. В качестве подложки использовалась пластина монокристаллического кремния Si ориентацией (100) марки КДБ-20. На подложке монокристаллического кремния Si сформирован слой диэлектрика (оксида кремния) SiO<sub>2</sub> толщиной 300 нм, и, в свою очередь, диэлектрик SiO<sub>2</sub> покрыт слоем кремния Si толщиной 100 нм. Поверхность исследуемой структуры КНИ, т.е. слой кремния, покрыт естественным оксидом SiO<sub>2</sub> толщиной ~ 1 – 2 нм [136]. На Рисунке 21 представлено изображение исследуемой структуры, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. Второй исследуемый образец представлял собой структуру КНИ с растянутым слоем ~ 80 нм, нанесённым на 150 нм слой оксида кремния SiO<sub>2</sub>. В качестве подложки использовалась пластина монокристаллического кремния ориентацией (100) [136].

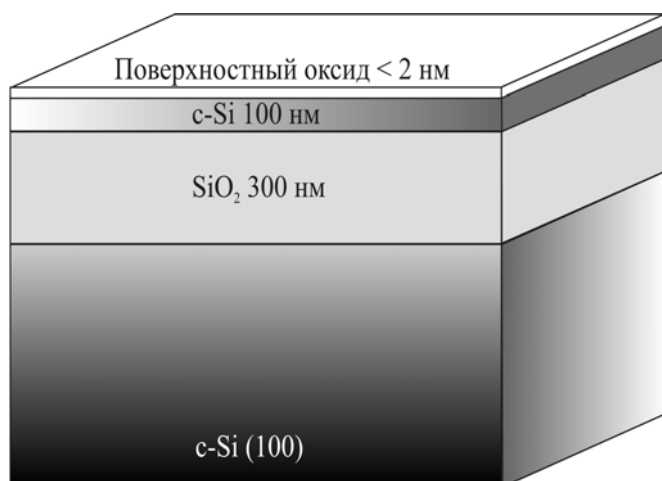


Рисунок 20. Схематическое представление структуры КНИ.

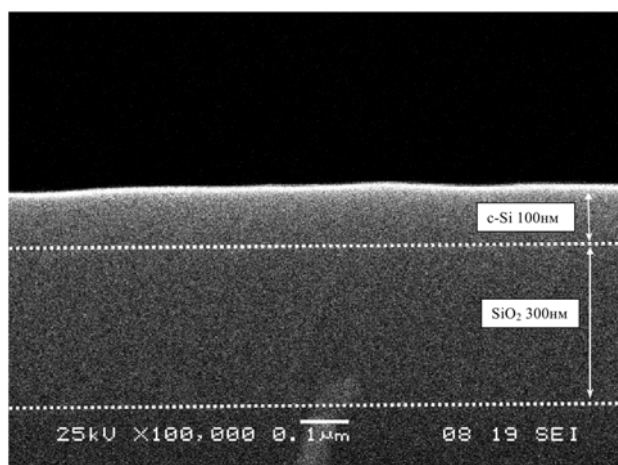


Рисунок 21. Изображение скола образца КНИ с нерастянутым слоем кремния, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа [136].

### 2.1.2. Нитевидный кремний (НК)

Образцы нитевидного кремния были получены в Германии (г. Йена) сотрудниками Института фотонных технологий. Для изготовления образцов использовались пластины кристаллического кремния c-Si диаметром 100 мм с ориентацией (111), легированные бором В с двумя степенями легирования: высокой степенью легирования ( $10^{20} \text{ см}^{-3}$ ; удельное сопротивление  $< 0.005 \text{ Ом/см}$ ) и с низкой степенью легирования ( $10^{15} \text{ см}^{-3}$ ; удельное сопротивление  $\sim 1-5 \text{ Ом/см}$ ).

Перед осаждением частиц серебра исходные пластины Si проходили предварительную подготовку. Сначала пластины кремния в течение двух минут промывали в ацетоне, затем в последующие две минуты они промывались в этиловом спирте. Окуная исходные пластины Si в 40% раствор плавиковой кислоты HF и помещая их на одну минуту в 2% раствор HF, удаляли с поверхности пластин естественный оксид  $\text{SiO}_2$ . Для удаления с поверхности пластин водорода (на несколько минут), подложки промывали в деионизованной воде и высушивали в потоке азота. После этих процедур проводилось осаждение серебра на поверхность кремниевых подложек [137].

Метод химического травления, использованный для получения исследуемых образцов кремниевых нанонитей (SiNW) разной плотности, основан на двухэтапном методе, показанном на Рисунке 13. На первом этапе подложки

кремния Si погружались на 30 секунд в водный раствор с молярной концентрацией 0,02 моль нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) и 5 моль плавиковой кислоты (HF), с объемным соотношением 1:1, для осаждения на поверхность пластин наночастиц серебра Ag. Морфология формирования осажденных наночастиц серебра Ag зависит от времени погружения в раствор. На втором этапе кремниевые пластины, покрытые наночастицами серебра Ag, помещаются во второй травительный раствор, содержащий 5 моль плавиковой кислоты HF и 30% перекись водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  в объемном соотношении 10:1 на 1 час при комнатной температуре. Образец на подложке с высоким удельным сопротивлением (LD-SiNW) травился в растворе 20 минут, с низким удельным сопротивлением (HD-SiNW) - 60 минут. Полученные после травления образцы в течение нескольких минут промывались в деионизованной воде и высушивались при комнатной температуре. Для удаления оставшихся наночастиц серебра Ag с поверхности нанонитей (SiNW) пластины промывали в течение 15 минут в концентрированной азотной кислоте ( $\text{HNO}_3$ ).

На микрофотографии СЭМ (Сканирующая Электронная Микроскопия) образца HD-SiNW (Рисунок 22) видно, что длина нитей составляет  $\sim 4$  мкм, а толщина около 300 нм. Более точно о толщине нитей образца HD-SiNW позволяют судить результаты ПЭМ (Просвечивающая Электронная Микроскопия), представленные на Рисунке 23. На Микрофотографии ПЭМ видно, что образец HD-SiNW имеет развитую кораллоподобную поверхность нитей.

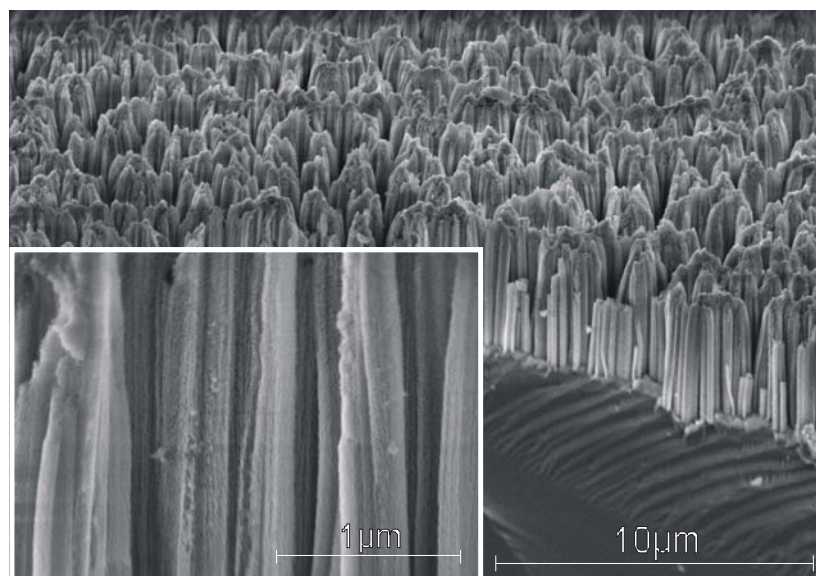


Рисунок 22. Микрофотография СЭМ образца HD-SiNW.

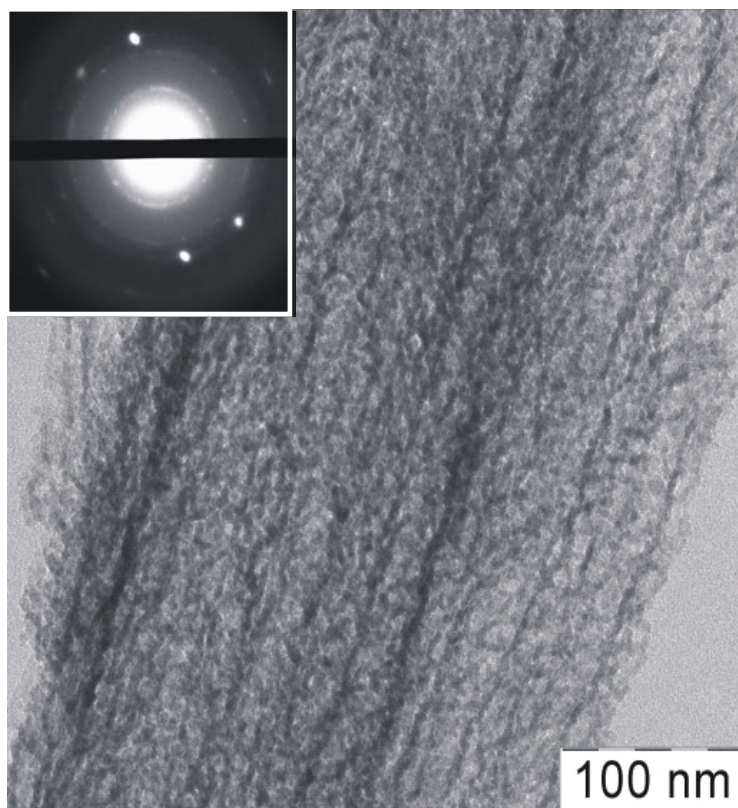


Рисунок 23. Микрофотография ПЭМ для образца HD-SiNW. На вставке микродифракция.

Отсутствие упорядоченных рефлексов на картине микродифракции образца HD-SiNW (вставка к Рисунку 23) свидетельствует о том, что внутри нанонитей находятся разориентированные друг относительно друга нанокристаллы, отражения от которых образуют кольца в виде набора точек. Развитая поверхность боковых стенок нанонитей образца HD-SiNW по видимому связана с высокой степенью легирования исходной пластины и спецификой ее растравливания. Кроме того, травление происходит не только в направлении сверху-вниз, возможно и "боковое" растравливание из-за продолжительного времени травления. В совокупности, это приводит к развитой поверхности нанонитей для образца HD-SiNW.

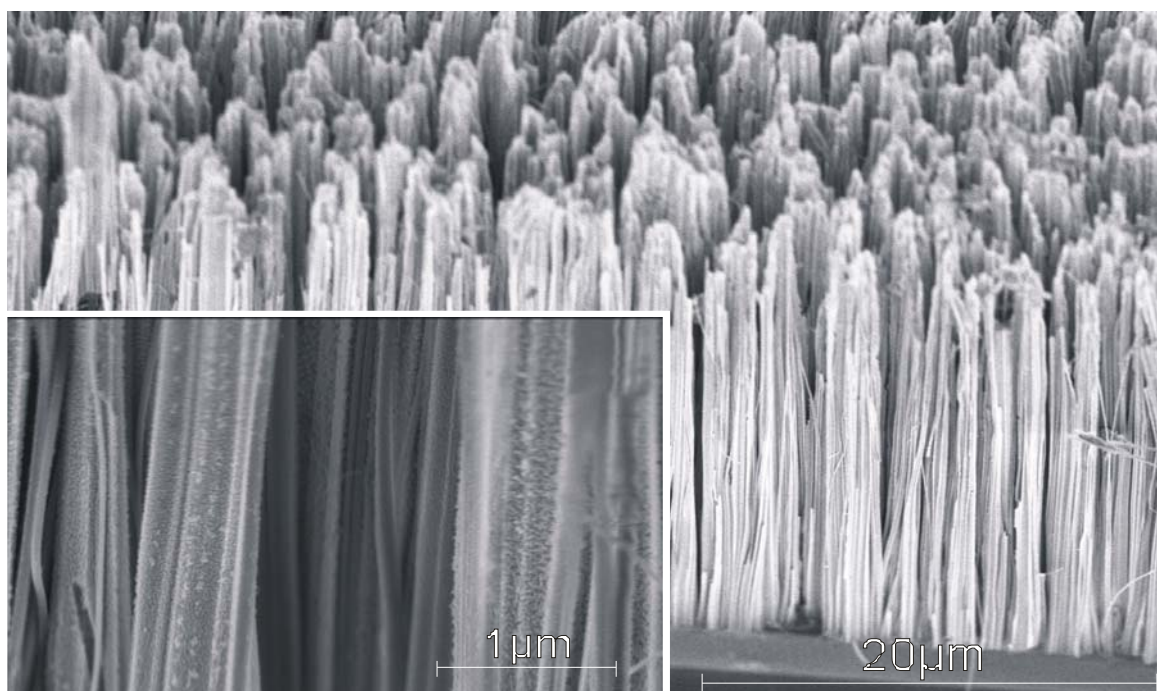


Рисунок 24. Микрофотография СЭМ образца LD-SiNW.

На микрофотографии СЭМ образца LD-SiNW (Рисунок 24) видно, что длина полученных нитей может достигать 20 мкм, т.е. в 5 раз длиннее нитей образца HD-SiNW. Также как и в случае с образцом HD-SiNW, более точные выводы о толщине нанонитей позволяют сделать результаты ПЭМ для образца LD-SiNW, представленные на Рисунке 25. Картина ПЭМ для образца LD-SiNW подтверждает то, что толщина нанонитей  $\sim 100$  нм, то есть в 3 раза меньше, чем в случае HD-SiNW. В тоже время из микрофотографии ПЭМ видно кардинальное отличие поверхности нитей образца LD-SiNW от HD-SiNW. Если поверхность нанонитей образца HD-SiNW имеют развитую кораллоподобную структуру, то нанонити образца LD-SiNW имеют более гладкую поверхность. На микродифракции образца LD-SiNW наблюдается достаточно большое количество точечных рефлексов, часть из которых формируются в кольца, что свидетельствует о присутствии нанокристаллов в структуре ядра нитей.



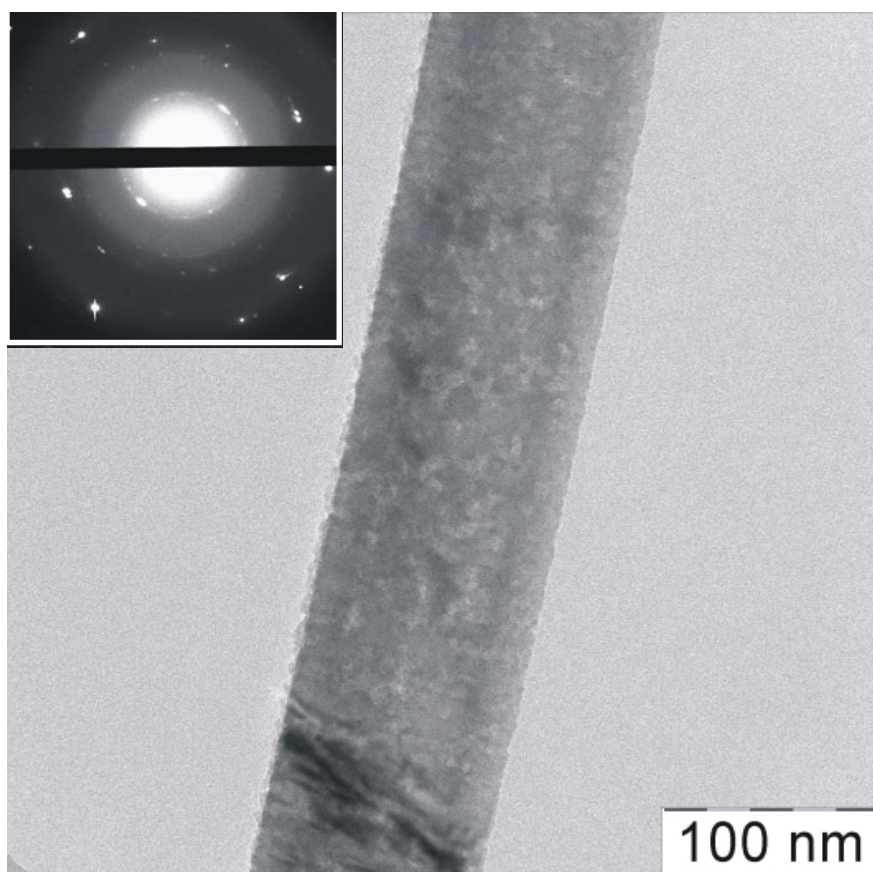


Рисунок 25. Микрофотография ПЭМ для образца LD-SiNW. На вставке микродифракция.

## **2.2. Методы исследования структур различной размерности**

### **2.2.1. Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (УМРЭС)**

Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия УМРЭС (USXES — Ultrasoft X-ray emission spectroscopy) была выбрана нами для исследования особенностей электронного строения валентной зоны исследуемых образцов, потому что именно она предоставляет информацию об особенностях распределения локальной парциальной плотности состояний в валентной зоне с достаточно высоким энергетическим разрешением и убедительной интерпретацией полученных результатов. Кроме того, УМРЭС является эффективным неразрушающим методом, позволяющим проводить послойный анализ электронной структуры, фазового состава и химического состояния

поверхностных слоёв образца в диапазоне толщин от десяти до сотен нанометров [138].

Эмиссионные Si  $L_{2,3}$  - спектры кремния низкоразмерных структур КНИ и НК были получены на рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500 (Рисунок 26), позволяющем исследовать спектры в диапазоне длин волн от 0.5 до 50 нм.



Рисунок 26. Общий вид рентгеновского спектрометра монокроматора РСМ-500.

Принцип действия данного спектрометра основан на разложении в спектр характеристического рентгеновского излучения, возникающего при облучении образца, прикрепленного к аноду рентгеновской трубки, быстрыми электронами с последующей регистрацией его каналным электронным умножителем. В качестве диспергирующего элемента характеристического рентгеновского излучения используется вогнутая сферическая решётка типа «эшелет», радиусом  $R=1995$  мм, имеющая 600 штрихов/мм. Для устранения колебаний спектральной зависимости коэффициента отражения, искажающих форму исследуемых спектров в области 2 — 50 нм, на поверхность решётки нанесена плёнка золота толщиной 30 нм. Такая решётка имеет более высокий коэффициент отражения и плавный ход коэффициента отражения [132].

Ультрамягкое рентгеновское излучение очень сильно поглощается воздухом, поэтому исследование спектров проводится в высоком вакууме. Чтобы обеспечить и поддержать вакуум во время измерений, используется последовательная откачка: механическим спиральным, турбомолекулярным и магниторазрядным насосами (Рисунок 27). Рабочий вакуум в трубке и объёме спектрометра в процессе съёмки спектров составлял около  $2 \cdot 10^{-6}$  Торр.

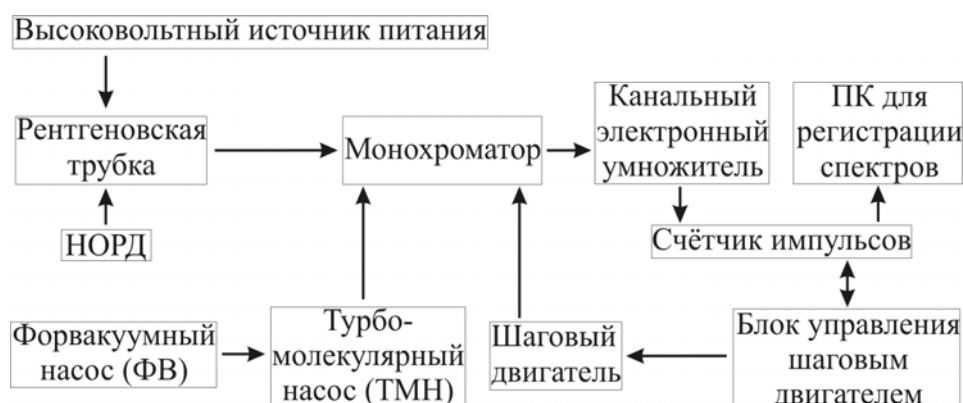


Рисунок 27. Блок-схема рентгеновского спектрометра монохроматора РСМ-500.

В данной установке в качестве форвакуумного насоса используется спиральный насос XDS10. Это механический насос объемного принципа действия: откачка происходит за счет периодического изменения объема рабочей камеры насоса. Процесс откачки осуществляется двумя свёрнутыми дугой спиральями, одна из которых неподвижна, а другая колеблется через эксцентрик на валу электродвигателя.

Главное преимущество спиральных насосов - полное отсутствие смазки на обращенных в вакуум частях, благодаря этому достигается высокая чистота рабочей среды.

Турбомолекулярный насос представляет собой многоступенчатую осевую турбину. При вращении лопастей турбины с высокой скоростью происходит откачка молекул газа в заданном направлении. Турбомолекулярный насос рассчитан на работу в условиях молекулярного потока: для обеспечения работоспособности турбомолекулярного насоса необходимо включение в вакуумную систему предварительного (форвакуумного) насоса.

Достижение высокого вакуума в рентгеновской трубке производилось с

помощью магниторазрядного насоса НОРД-250.

Вакуум порядка  $1-2 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. позволяет исследовать образцы в области ультрамягкого рентгеновского излучения и удерживать их поверхность от сильного загрязнения.

Рентгенооптическая схема спектрометра-монокроматора РСМ-500 приведена на рисунке 28.

Фокусирующее зеркало (В) помогает повысить светосилу и подавить коротковолновое излучение, которое может накладываться в высших порядках отражения. Для длин волн  $\lambda > \lambda_{\text{гр}}$  рентгеновское излучение будет отражаться и фокусироваться, а для  $\lambda < \lambda_{\text{гр}}$  поглощаться. Варьируя угол скольжения, можно изменять величину  $\lambda_{\text{гр}}$ . В нашем случае угол равен  $1^\circ 26'$ ,  $\lambda_{\text{гр}} = 0.5$  нм, радиус сферического зеркала  $R=4000$  мм. При таком угле скольжения излучение с  $\lambda > 0.5$  нм будет отражаться полностью.

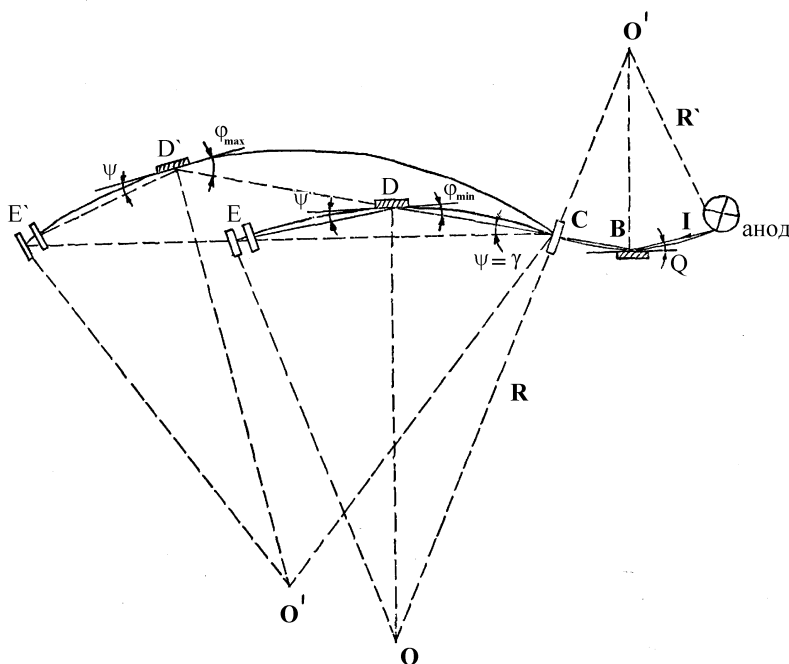


Рисунок 28. Рентгенооптическая схема РСМ-500. Здесь В – фокусирующее зеркало, С – входная щель, D и D' – дифракционные решётки, Е и Е' - выходные щели, Q – угол падения излучения на зеркало (угол отражения зеркала),  $\psi$  - угол дифракции,  $\phi$  - скользящий угол падения излучения на решётку, O и O' оптические центры, I – ход рентгеновских лучей [132].

Входные С и выходные Е, Е' щели (рисунок 28) определяет аппаратное уширение. Его можно посчитать по формуле Фишера:

$$M_1 = (1 / sR_n)(S_1 + S_2 / 5) \quad (4)$$

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

$$\Delta E_{\text{апп}} = 0,32 \text{ эВ.}$$

Для съемки образцы помещаются на медный анод с креплениями из нержавеющей стали, которая не содержит элементов, имеющих характеристическую эмиссионную полосу в исследуемой нами области спектра. Электроны возбуждаются за счет термоэмиссии из катода, выполненного в виде спирали. Затем электроны ускоряются электрическим полем высокого регулируемого напряжения, приложенным между катодом и анодом. С помощью электростатических электродов у анода пучок электронов фокусируется в пятно диаметром 5 мм. Во время съемки полость анода охлаждается проточной водой, что препятствует разогреву образца.

При облучении образца электронами с энергией 1 — 6 кВ возбуждалось рентгеновское излучение, которое разделялось по энергиям дифракционной решёткой и регистрировалось вторичным электронным умножителем типа ВЭУ-6, на анод которого подаётся положительное высокое напряжение 3 - 5 кВ, а на фотокатод - отрицательное напряжение 800 В. ВЭУ регистрирует электроны, выбитые рентгеновскими квантами из фотокатода, который крепился перед входным отверстием ВЭУ. Для получения высокого квантового выхода электронов фотокатод представлял собой плёнку CsI на медной подложке [132].

Так как рентгеновское излучение отражается только в результате полного внешнего отражения, которое наступает при малых скользких углах падения, вследствие того, что показатель преломления вещества для рентгеновских лучей немного меньше единицы, то дифракционная решётка в РСМ-500 установлена под скользким углом к падающему излучению. Это является специфической особенностью использования дифракционных решёток в УМРЭС [132].

Условие дифракции можно описать следующими уравнениями:

$$\begin{cases} \cos \psi - \cos \varphi = m p \lambda \\ n \cos \varepsilon - \cos \varphi = m p \lambda \end{cases} \quad (5)$$

где  $\psi$ ,  $\varphi$ ,  $\varepsilon$  – соответственно углы падения, дифракции и преломления,  $m$  – порядок дифракции,  $p$  – количество штрихов на единицу длины,  $\lambda$  – длина волны,  $n$  – показатель преломления [132].

Съёмка образцов проводилась при значениях ускоряющих напряжений 1кВ, 2кВ, 3кВ и 6кВ и соответствующих им глубинах анализа, приведенных в Таблице 1.

Таблица 1. Значения глубины анализа при различных энергиях электронов [139].

Ускоряющее напряжение на катоде разборной рентгеновской трубки РСМ-500, кВ	Глубина анализа, нм
1	10
2	35
3	60
6	120

Для того, чтобы настроить прибор на максимальную чувствительность и контролировать смещение шкалы спектрометра относительно градуированного графика, на анод устанавливался образец эталонного монокристаллического кремния при каждой загрузке исследуемых образцов, и проводилась съёмка Si L<sub>2,3</sub> - спектра c-Si, положения главного максимума в котором хорошо известно и

составляет 92.00 эВ относительно основного уровня кремния Si  $2p_{3/2}$ .

В процессе регистрации USXES спектров происходит накопление/суммирование импульсов и посредством специальной цифровой платы накопленный сигнал передается в персональный компьютер. Затем, по полученной сумме импульсов, восстанавливается интенсивность рентгеновского излучения с определённой длиной волны, прошедшего через выходную щель, т.к. каждый суммируемый импульс порождён каждым рентгеновским квантом этого излучения. Меняя углы падения излучения на дифракционную решётку, можно пропускать через щель излучение с разной длиной волны. В результате, последовательно регистрируя интенсивность излучения при различных углах падения, получаем рентгеновский эмиссионный спектр исследуемого образца, и соответствующее изображение выводится на экран компьютера.

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

Качественный и количественный анализ фазового состава исследуемых образцов осуществляется с помощью разработанной ранее на кафедре ФТТНС ВГУ оригинальной методики анализа сложной рентгеновской полосы исследуемого образца с использованием рентгеновских эмиссионных полос эталонных спектров и компьютерного моделирования [138].

Чтобы проанализировать полученный экспериментальный  $L_{2,3}$  - спектр образца неизвестного состава, необходимо рассмотреть его характерные особенности, определить их энергетическое положение и сравнить их с особенностями эталонных спектров. Если какая-то фаза присутствует в малом количестве, то её вклад в интенсивность спектра будет незначительным. Эталоны для анализа экспериментального спектра выбираются в зависимости от его формы. С помощью специальной программы происходит математическое разложение экспериментальных ультрамягких рентгеновских эмиссионных Si

$L_{2,3}$ -спектров на эталонные путем подбора и сопоставления модельных спектров с экспериментальными. Для определения фазового состава исследуемого образца выбираются только те эталонные спектры фаз, наличие которых ожидается в исследуемых образцах.

Для определения фазового состава исследуемых в диссертации образцов использовались эталонные эмиссионные  $L_{2,3}$ -спектры c-Si,  $SiO_2$ ,  $SiO_{1,3}$  и  $SiO_{0,83}$ , представленные на Рисунке 29. В качестве первого эталонного спектра c-Si использовался ультрамягкий рентгеновский эмиссионный Si  $L_{2,3}$  – спектр образца монокристаллического кремния c-Si типа КДБ-10. Эталонные Si  $L_{2,3}$  – спектры образцов промежуточных оксидов кремния  $SiO_{1,3}$  и  $SiO_{0,83}$  были получены авторами работы [140], и их сумма используется в качестве эталона субоксида кремния  $SiO_x$ . В качестве эталонного  $L_{2,3}$  - спектра диоксида кремния  $SiO_2$  используется спектр термической пленки  $SiO_2$  толщиной 80 нм на подложке c-Si.



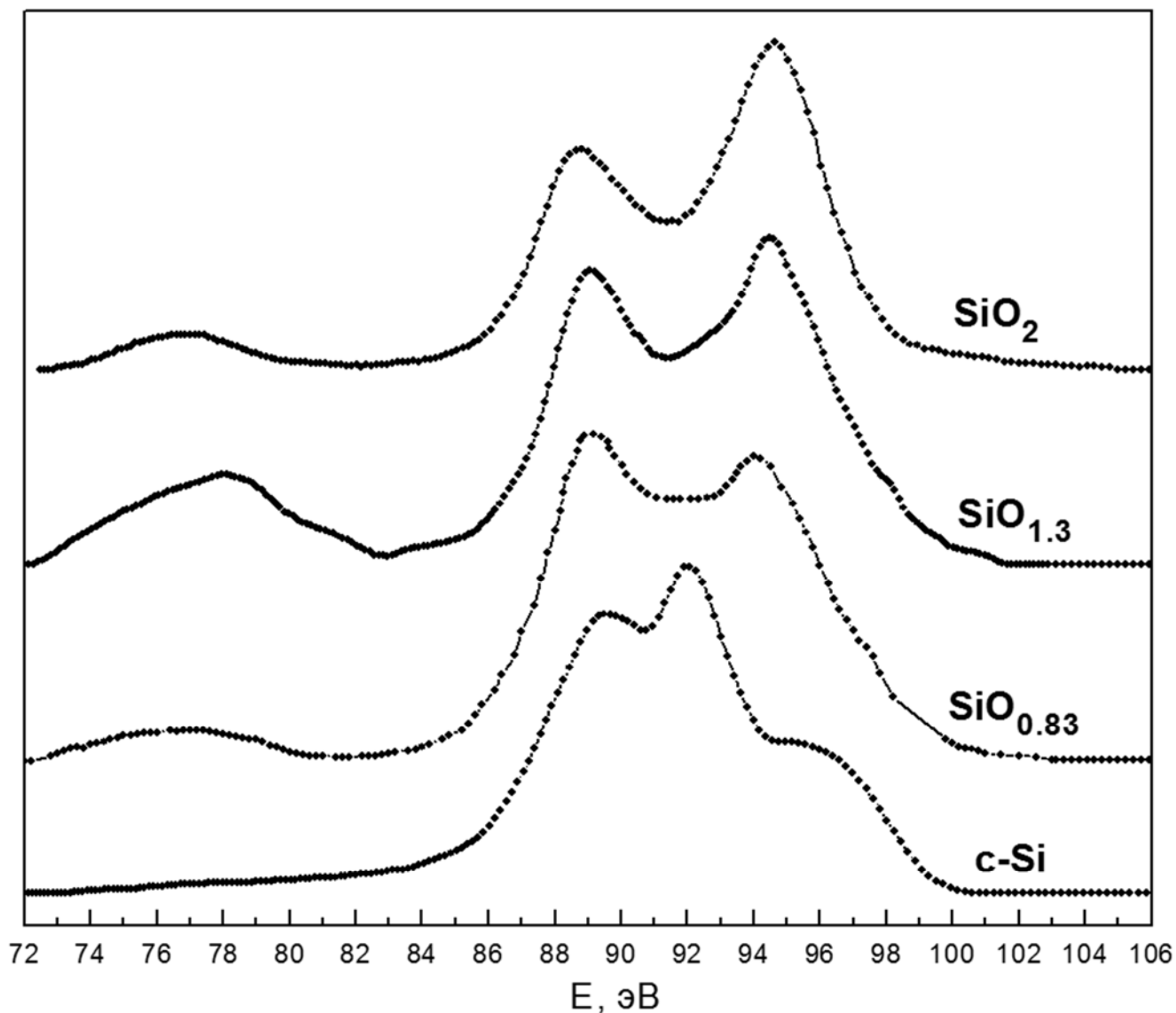


Рисунок 29. Эталонные Si  $L_{2,3}$ -спектры, используемые при компьютерном моделировании экспериментальных спектров.

### 2.2.3. Спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения или спектроскопия квантового выхода (СКВ)

Спектры ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения, или спектры квантового выхода (СКВ), обычно обозначаемые аббревиатурой на английском языке как XANES (X-ray absorption near edge structure) дают информацию о распределении плотности свободных состояний в зоне проводимости. Эффективность использования синхротронного излучения

продиктована высокой интенсивностью рентгеновского пучка СИ [141]. Для того чтобы довести СИ до экспериментальной станции, являющейся «инструментом» для получения спектров XANES, используется один из каналов синхротрона.

Экспериментальные рентгеновские спектры вблизи  $L$  края поглощения кремния были получены на канале Mark V Grasshopper синхротрона SRC (Synchrotron Radiation Center) Университета Висконсин - Мэдисон, штат Висконсин, г. Стоутон, США. Глубина анализа при получении указанных спектров в данной работе составляла  $\sim 5$  нм [142]. Энергия пучка в кольце составила - 800 МэВ и ток 160 – 260 мА.

Синхротронное излучение выбивает с поверхности образца фото- и Оже-электроны. Квантовый выход (КВ) электронов можно измерять посредством фиксации числа вылетающих с образца электронов при помощи канального умножителя. Но существует более простой метод. Он заключается в измерении компенсационного тока, который возникает между образцом, заряжающимся положительно при выходе из него фото- и Оже-электронов, и корпусом держателя, соединенного с землей источника питания. В этом случае регистрируются все вылетающие электроны независимо от направления их вылета. Прибор, позволяющий измерять такие слабые токи ( $\sim$  пкА), называется пикоамперметром. Эта методика использовалась для получения спектров XANES и носит название «снятие тока с образца» (sample current) [142]. На Рисунке 30 приведена схема накопительного кольца синхротрона SRC [143], а на Рисунке 31 спектральное распределение интенсивности фотонов на канале MARK V.

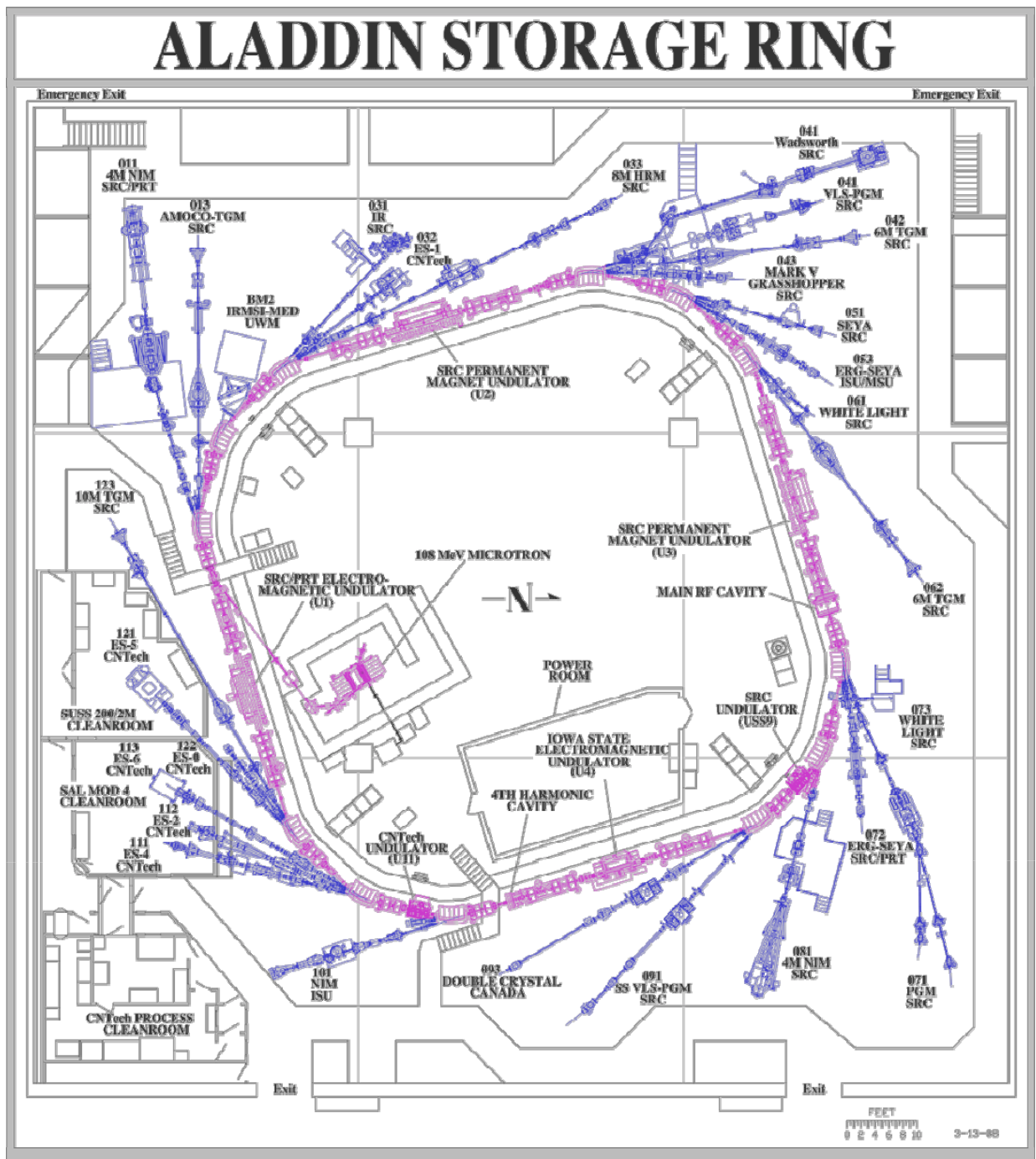


Рисунок 30. Схема накопительного кольца синхротрона SRC (Synchrotron Radiation Center) университета Висконсин-Мэдисон, США) [143].

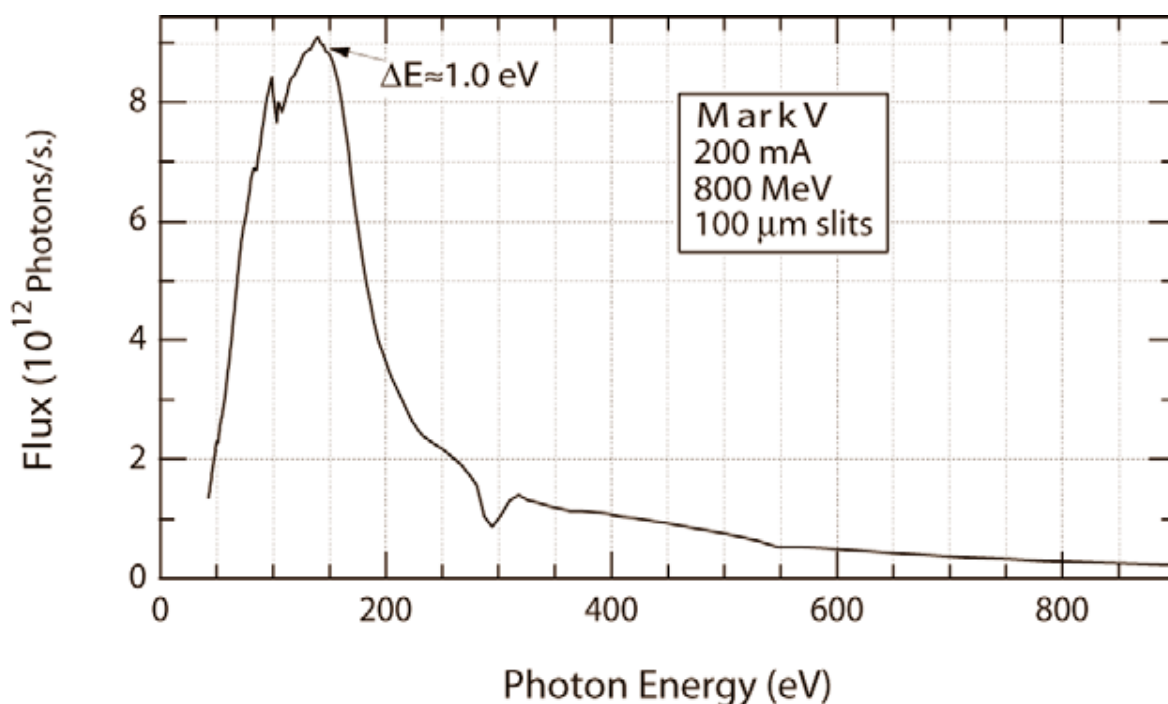


Рисунок 31. Экспериментальные значения фотонного потока на канале Mark V при решётке в 1200 штрихов/мм и ширине щели 100 мкм [143].

На приведенном графике Рисунка 29 указано энергетическое разрешение  $\Delta E \sim 1$  эВ. Выведем формулу, позволяющую рассчитать разрешение по энергиям для разных величин ширины щели.

Как известно,  $E = \frac{hc}{\lambda}$ . Следовательно,  $\Delta E = \frac{E^2}{hc} \cdot \Delta \lambda$ . Получили

энергетическое разрешение при данной энергии фотонов  $E$ . Согласно формуле, приведенной в [143],  $\Delta \lambda (\text{\AA}) \approx 6 \cdot \Delta l (mm)$ , где  $\Delta l$  - ширина щели. Произведем вычисления в области энергий края поглощения атомов кремния (100 ÷ 104 эВ) для щели шириной 20 мкм, которая использовалась при съемке:

$$\Delta \lambda \approx 0,12 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad h \approx 4,136 \cdot 10^{-15} \text{ эВ} \cdot \text{с}, \quad c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}.$$

Получим  $\Delta E \approx 0,096$  эВ. Данная величина хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Спектр с исследуемых образцов регистрировался в экспериментальной камере ХАВ (X-ray absorption chamber) того же синхротрона (Рисунок 32). Предварительно образец устанавливается на специальном «держателе» (Sample Holder). Максимальный размер образца 14×14 мм, максимальная толщина – 7 мм.

Для снятия остаточного заряда с пластинки на ее края можно нанести специальный проводящий состав на основе серебра. Затем держатель с пластинкой помещается на «кассетник» при помощи одной из так называемых «рук» (Arm), имеющих специально предназначенный для захвата «холдера» зажим. На «кассетнике» одновременно могут находиться несколько "холдеров". Эта рука стыкуется к соединительному шлюзу в подготовительную камеру (Рисунок 32). В последней образец на держателе, переведенный на вторую руку (которая, в свою очередь, служит для перемещения образца на держателе в экспериментальную камеру) окончательно откачивается до состояния сверхвысокого вакуума - порядка  $1 \cdot 10^{-10} \div 5 \cdot 10^{-10}$  Торр. Из «кассетника» посредством второй руки,двигающейся вдоль оси, соединяющей подготовительную и экспериментальную камеры, нужный образец извлекается и помещается в экспериментальную камеру (Рисунок 32).

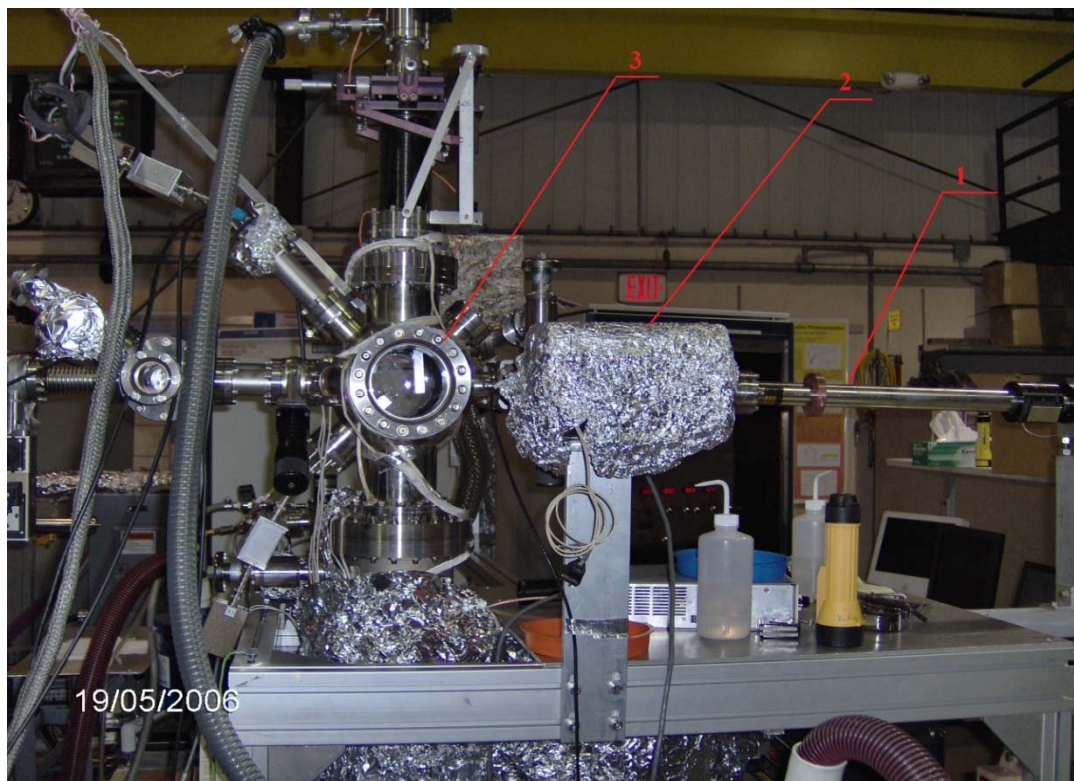


Рисунок 32. Экспериментальная камера ХАВ. 1 – «рука», перемещающая образец из подготовительной камеры в экспериментальную, 2 – насос, за которым расположена подготовительная камера и пристыкованная к ней еще одна «рука», 3 – экспериментальная камера.

Камеры разделены между собой перегородками, что обеспечивает более надежное поддержание высокого вакуума в них. В экспериментальной камере «холдер» с образцом крепится на манипуляторе (Рисунок 33), расположенном в плоскости, перпендикулярной полу. Он обеспечивает позиционирование образца в экспериментальной камере по трем координатам, а также по углу и может перемещаться в вертикальной плоскости (Рисунок 34).

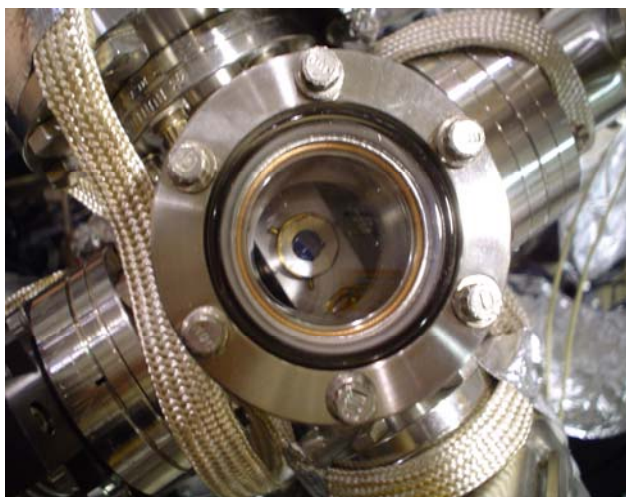


Рисунок 33. Подготовительная камера для образца. Также виден «холдер», на котором установлен образец.

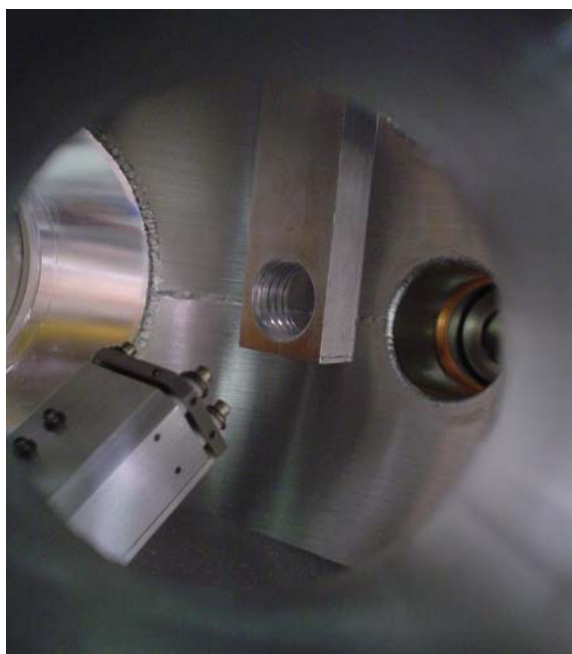


Рисунок 34. Манипулятор в экспериментальной камере. Видно посадочное место с резьбой для «холдера».

После откачки подготовительной камеры держатель переводится в экспериментальную, в которой и происходит регистрация спектра. Вакуум в ней поддерживается постоянно на уровне  $1 \cdot 10^{-10} \div 5 \cdot 10^{-10}$  Торр.

Далее приведем эталонные спектры от различных образцов кремния: монокристаллического c-Si, аморфного a-Si и диоксида кремния SiO<sub>2</sub>, необходимые нам для сопоставления с результатами, полученными от экспериментальных образцов низкоразмерных структур кремния. c-Si – пластинка монокристаллического кремния типа КЭФ с кристаллографической ориентацией <111>. a-Si – плёнка аморфного кремния. SiO<sub>2</sub> – термически выращенная пленка диоксида кремния толщиной 60 нм на поверхности c-Si. Эталонные спектры «стандартных» образцов были сняты на том же оборудовании, что и спектры экспериментальных и приведены на Рисунке 35.

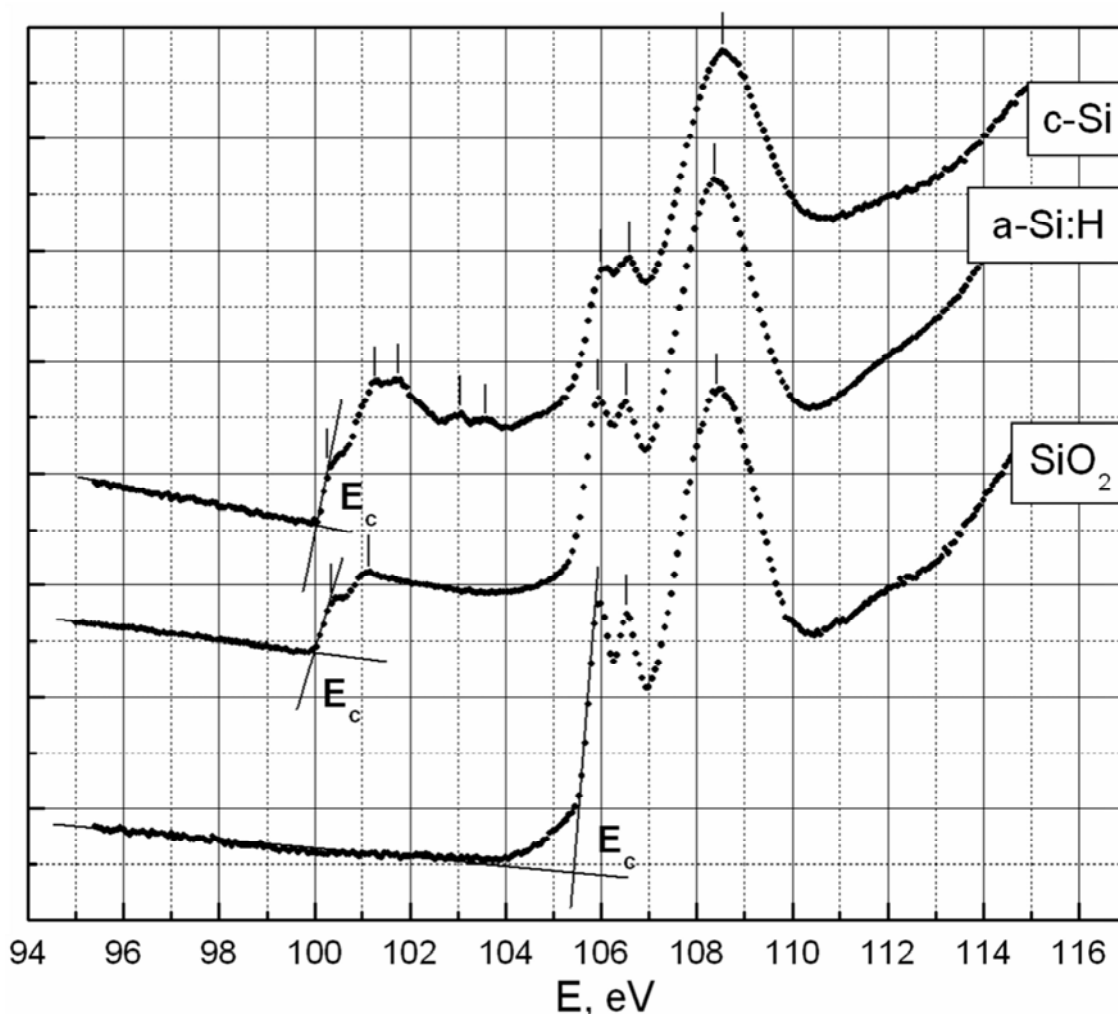


Рисунок 35. Эталонные спектры XANES Si L<sub>2,3</sub> от различных образцов (угол скольжения СИ  $\theta=90^\circ$ ).

В работе [134] показано, что интересующий нас коэффициент поглощения  $\mu(\lambda)$  вблизи краёв поглощения пропорционален квантовому выходу внешнего фотоэффекта рентгеновских лучей  $\chi(\lambda)$ . В этой же работе представлено выражение, демонстрирующее угловую зависимость величины квантового выхода (3).

Так как часть измерений XANES мы повторяли и дополняли на российско-германском канале RGBL в Германии Helmholtz Zentrum Berlin BESSY II, то на Рисунке 36 представлена рентгенооптическая схема этого канала.

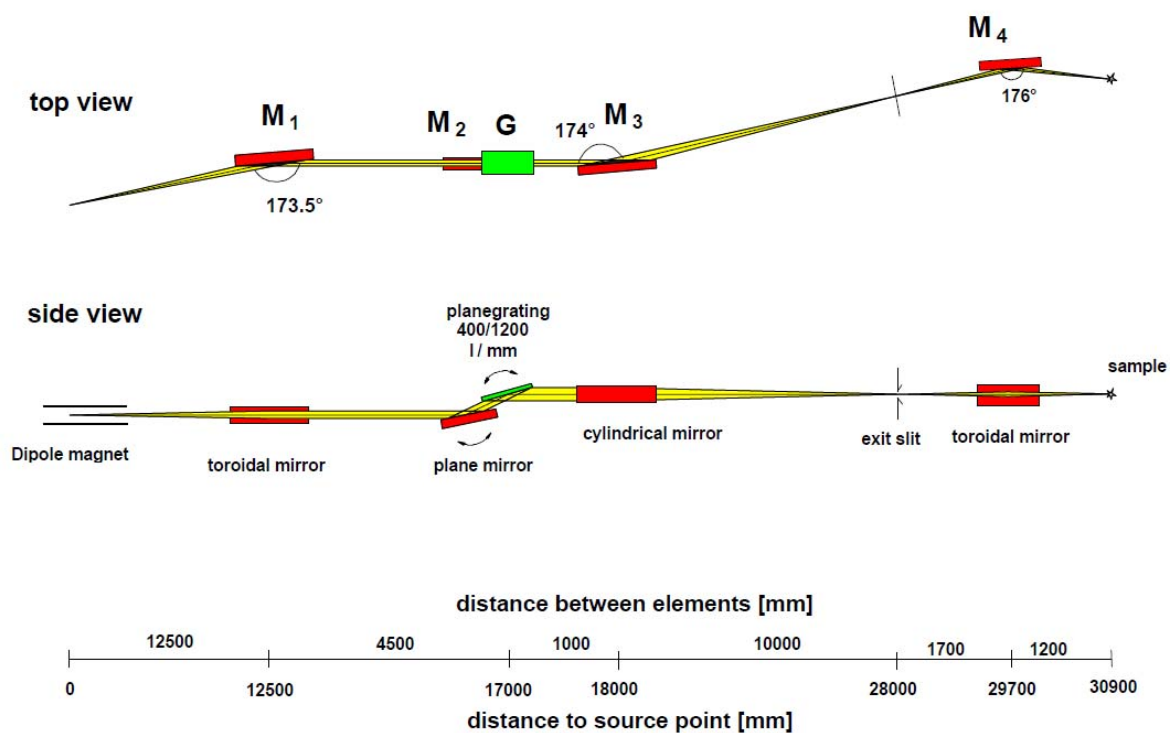


Рисунок 36. Рентгенооптическая схема канала RGBL.

Образцы для снятия спектров крепятся на холдер с помощью двустороннего углеродного скотча или танталовой проволокой. Сначала холдеры помещаются на так называемый "кассетник" (Рисунок 37а), затем из "кассетника" образец перемещается на «карусель» (Рисунок 37b), из "карусели" образец можно переместить или сразу в камеру для измерений через подготовительную, или оставить его в подготовительной камере (Рисунок 38с), например, для нагрева.



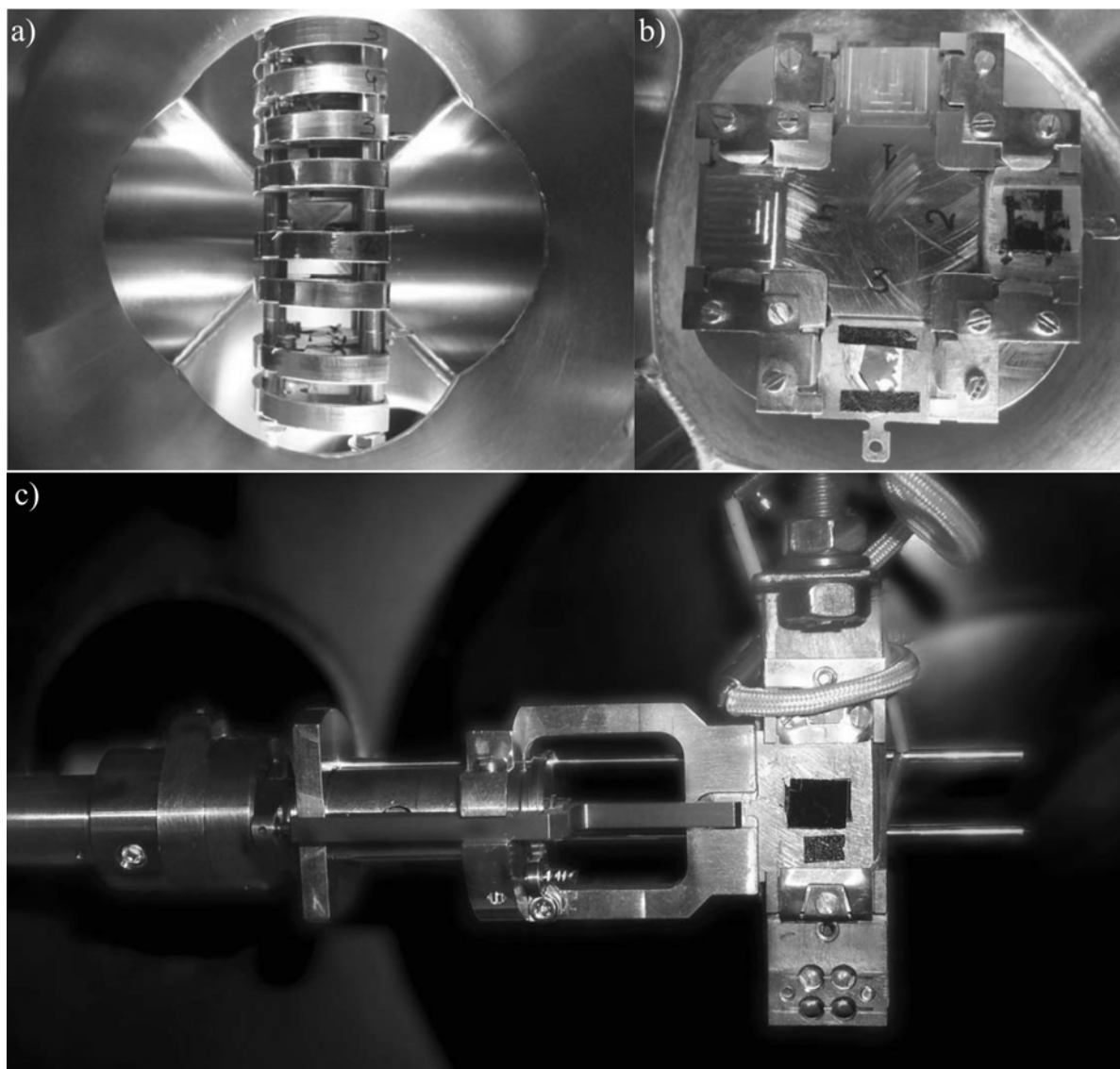


Рисунок 37. а) "Кассетник" для холдеров с образцами; б) Карусель" на четыре образца во второй камере для трансфера; с) система трансфера, холдер с образцом и манипулятор в подготовительной камере.

Размеры пучка синхротронного излучения при нормальном падении на образец составляют  $\sim 1 \text{ мм}^2$ , однако размеры соответствующего пятна засветки на образце могут увеличиваться при изменении угла скольжения. Вакуум в измерительной камере составлял  $1 \cdot 10^{-10}$  Торр.

#### 2.2.4. Рентгеновская дифракция

Упрощенно рентгеновскую дифракцию можно представить как отражение рентгеновских лучей от кристаллографических плоскостей твердого тела с

последующей интерференцией вторичного излучения, испускаемого колеблющимися электронами под действием первичного рентгеновского пучка (Рисунок 38).

На Рисунке 38 отрезки  $MO$  и  $M'O'$  - падающие рентгеновские лучи; отрезки  $ON$  и  $O'N'$  - отраженные лучи;  $d_{hkl}$  - межплоскостное расстояние;  $\theta$  - угол между лучом и кристаллографической плоскостью;  $2\theta$  - угол между падающим и отраженным лучами [144]. Из Рисунка 38 видно, что разность хода лучей равна сумме отрезков  $BO' + O'C$ , где  $BO' = O'C = d_{hkl}\sin\theta$ . Условие максимума интерференции в этом случае выражается формулой Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin\theta = n\lambda, \quad (6)$$

где  $\lambda$  - длина волны падающего излучения;  $n$  - порядок отражения;  $d$  - межплоскостное расстояние;  $\theta$  - угол между рентгеновским пучком и отражающей плоскостью.

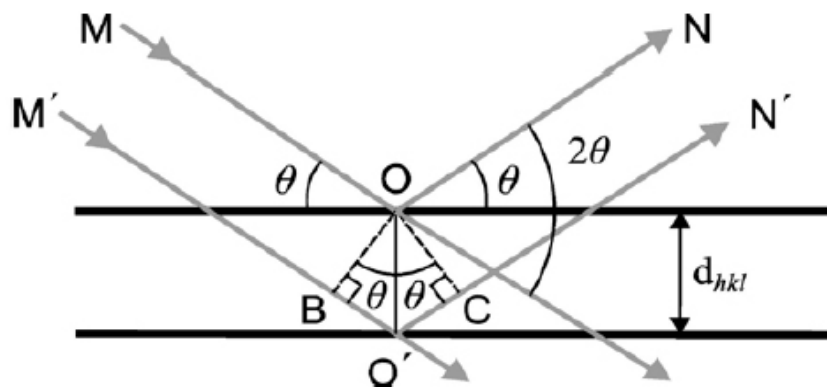


Рисунок 38. Представление дифракции когерентно рассеянных рентгеновских лучей как отражение от параллельных кристаллографических плоскостей.

При съемке дифрактограмм регистрируют интенсивность, отраженного от кристаллографических плоскостей, рентгеновского излучения, изменяя угол  $\theta$ . Полученная таким образом дифрактограмма содержит набор резких узких максимумов, при значениях углов, где происходит отражение рентгеновских лучей (Рисунок 38). Зная угол  $\theta$  и длину волны характеристического излучения  $\lambda$ , по формуле Вульфа-Брэгга определяется межплоскостное расстояние  $d$ ,

индивидуальное для каждого вещества. Идентификация исследуемого объекта производится с помощью рентгенодифрактометрических баз данных на основе значений  $d$  и относительного соотношения интенсивности рефлексов отражения. В данной работе использовалась база данных «International Centre for Diffraction Data».

Рентгеновскими дифрактометрами называют установки для исследования атомной структуры веществ на основе упругого рассеяния рентгеновского излучения. Этими веществами могут быть монокристаллические, поликристаллические и нанокристаллические объекты. Использование специальных приставок к дифрактометрам позволяет проводить анализ при высоких температурах, в вакууме или инертных атмосферах, при отрицательных температурах и измерять интенсивность рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Во всех современных дифрактометрах предусмотрена возможность монохроматизации характеристического рентгеновского излучения [145].

До настоящего времени в странах бывшего СССР используются рентгеновские дифрактометры ДРОН-3, ДРОН-4, ДРОН-7, ДРОН-8. В качестве детектора рентгеновского излучения служат сцинтилляционный и пропорциональный счетчики. В последние годы появилась возможность приобретать дифрактометры, изготовленные в других странах, например, дифрактометры концернов «Simmens», «Phillips», «Rigaku Denky» и др.

В подавляющем большинстве рентгеновских дифрактометров общего назначения используется фокусировка по Брэггу-Брентано, основанная на равенстве вписанных углов, опирающихся на одну и ту же дугу (Рисунок 39).

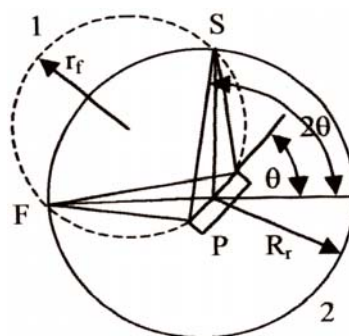


Рисунок 39. Схема фокусировки по Бреггу-Брентано. Фокус рентгеновской трубки  $F$ , поверхность образца  $P$  и приемная щель счетчика квантов  $S$  должны находиться на одной окружности – окружности фокусировки 1.

При повороте образца вокруг оси гониометра радиус окружности фокусировки  $r_f$  изменяется по условию  $r_f = \frac{R_r}{2\sin\theta}$ , а точка фокусировки смещается по окружности 2 постоянного радиуса  $R_r$  – окружности гониометра. Очевидно, что для выполнения этого условия при повороте образца на угол  $\Delta\theta$  необходимо повернуть приемную щель счетчика вокруг оси гониометра на угол  $2\Delta\theta$ , т. е. угловая скорость движения счетчика должна быть вдвое больше угловой скорости движения образца. Такое соотношение этих угловых скоростей обеспечивается с помощью редуктора гониометра.

### 2.3. Выводы по 2-ой главе

1. Структура кремний-на-изоляторе (КНИ), представленная для исследований, была сформирована в ИФП СО РАН (Институт Физики Полупроводников им.А.В.Ржанова г. Новосибирск) методом сращивания на подложке монокристаллического кремния Si (100) марки КДБ-20.

2. Образцы нитевидного кремния НК были получены в Институте фотонных технологий в Германии (г. Йена) на пластинах монокристаллического кремния c-Si(111) диаметром 100 мм, легированных бором В с двумя степенями легирования: высокой степенью легирования ( $10^{20}$  см<sup>-3</sup>; удельное сопротивление < 0.005 Ом/см) и низкой степенью легирования ( $10^{15}$  см<sup>-3</sup>; удельное сопротивление ~ 1-5 Ом/см).

3. Выбранные для исследований низкоразмерных структур КНИ и НК рентгеноспектральные методы УМРЭС (USXES) и СКВ (XANES) обладают рядом неоспоримых преимуществ. Они являются неразрушающими и чувствительными к локальному окружению атомов заданного сорта в интервале толщин анализируемых слоев от нескольких нанометров до 120 нм.

4. Метод УМРЭС дает информацию о распределении локальной парциальной плотности занятых электронных состояний в валентной зоне как в поверхностных слоях 10 нм, так и в объеме образца до 120 нм.

5. Метод СКВ дает информацию о распределении свободных электронных

состояний в зоне проводимости.

6. Объединяя спектры УМРЭС и СКВ в единой энергетической шкале с нулем энергии на основном Si  $2p_{3/2}$ -уровне, можно получить информацию об изменении ширины запрещенной зоны в низкоразмерных структурах кремния по сравнению с объемным материалом.

## **ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ СТРУКТУРЫ КРЕМНИЙ-НА-ИЗОЛЯТОРЕ**

В данной главе приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований электронно-энергетического спектра структур КНИ как с растянутым, так и нерастянутым слоем кремния для того, чтобы выяснить, к каким возможным изменениям в электронном спектре приводит деформация кристаллической решётки кремния.

### **3.1. Изменение параметров кристаллической решётки кремния в структуре КНИ методом рентгеновской дифракции**

В работе [146] в структуре КНИ с растянутым слоем кремния толщиной 80 нм было впервые обнаружено явление интерференции синхротронного излучения (СИ) в нанослое растянутого кремния, нанесенного на диэлектрический слой  $\text{SiO}_2$  (~150 нм) на монокристаллической подложке Si (100). При углах скольжения СИ менее  $21^\circ$  в структуре квантового выхода рентгеновского фотоэффекта в области энергий, предшествующей положению Si  $L_{2,3}$  - края поглощения элементарного кремния  $\leq 100$  эВ были обнаружены резкие колебания интенсивности спектров в зависимости от энергии фотонов. При малых изменениях угла в интервале  $4^\circ$ – $21^\circ$  фаза колебательной структуры спектра изменялась на противоположную. По положению соседних максимумов интерференции ультрамягкого рентгеновского излучения в спектрах XANES была проведена оценка толщины нанослоя кремния (~80 нм) в трехслойной структуре растянутый Si– $\text{SiO}_2$ –подложка Si. Дифрактометрическим методом было установлено уменьшение параметров кристаллической решетки нанослоя растянутого кремния в нормальном направлении по отношению к подложке. Увеличение межатомных расстояний Si-Si в латеральном направлении искаженной решетки растянутого кремния структуры КНИ было обнаружено методом УМРЭС.

Так как в этой же работе вторая структура КНИ содержала существенно

более тонкий слой кремния и, к тому же, он оказался сильно окисленным, однозначно утверждать об отсутствии в нем эффектов напряжения было нельзя. К тому же в этой структуре КНИ предкраевой интерференции СИ не наблюдалось.

В связи с этим по нашей просьбе структура КНИ со слоем кремния примерно такой же толщины как в первой структуре, порядка 80, нм была изготовлена в Институте физики полупроводников Сибирского отделения Академии наук РФ (ИФП СО РАН), на которой были проведены все эксперименты, что и в предшествующей работе [146].

Для определения параметров кристаллической решетки в нанослоях структур КНИ был использован дифрактометр ДРОН – 4.07 с кобальтовой рентгеновской трубкой. Обзорные дифрактограммы образцов содержали лишь отражения Si (200) и (400), принадлежащие монокристаллической подложке Si(100), поэтому для дальнейшего анализа особенностей структур КНИ двух образцов были выбраны дифракционные линии на больших брэгговских углах (400), которые были сняты для обоих образцов в режиме накопления.

На Рисунке 40 приведена дифрактограмма КНИ с растянутым и нерастянутым слоем кремния в области рефлекса Si (400). В случае КНИ с растянутым слоем кроме сильного отражения (400) от подложки наблюдается слабое (более чем на два порядка) отражение от плёнки кремния, лежащей на слое SiO<sub>2</sub> структуры КНИ (Рисунок 20). Это отражение сдвинуто в сторону больших углов и соответствует значению параметра решётки  $a = 5,395 \text{ \AA}$ . Наличие дублета обусловлено использованием CoK $\alpha_{1,2}$  излучения кобальта. Для КНИ с нерастянутым слоем кремния наблюдается только один дублетный рефлекс (400), соответствующий параметру решётки монокристаллического кремния c-Si  $a = 5,430 \text{ \AA}$ . Никакого дополнительного рефлекса, как показывает вставка на Рисунке 40, в КНИ с нерастянутым слоем в области больших углов не наблюдается, только гладкий плавный спад интенсивности. Следовательно в случае КНИ с нерастянутым слоем кремния рефлекс плёнки Si (400) структуры КНИ точно совпадает с рефлексом подложки, что и следует ожидать в случае роста ненапряженного слоя Si. Для объяснения наблюдаемого уменьшения параметра решетки растянутого слоя в направлении, перпендикулярном поверхности

структуры КНИ, мы представляем модель перестройки его кристаллической решетки в случае латерального растяжения.

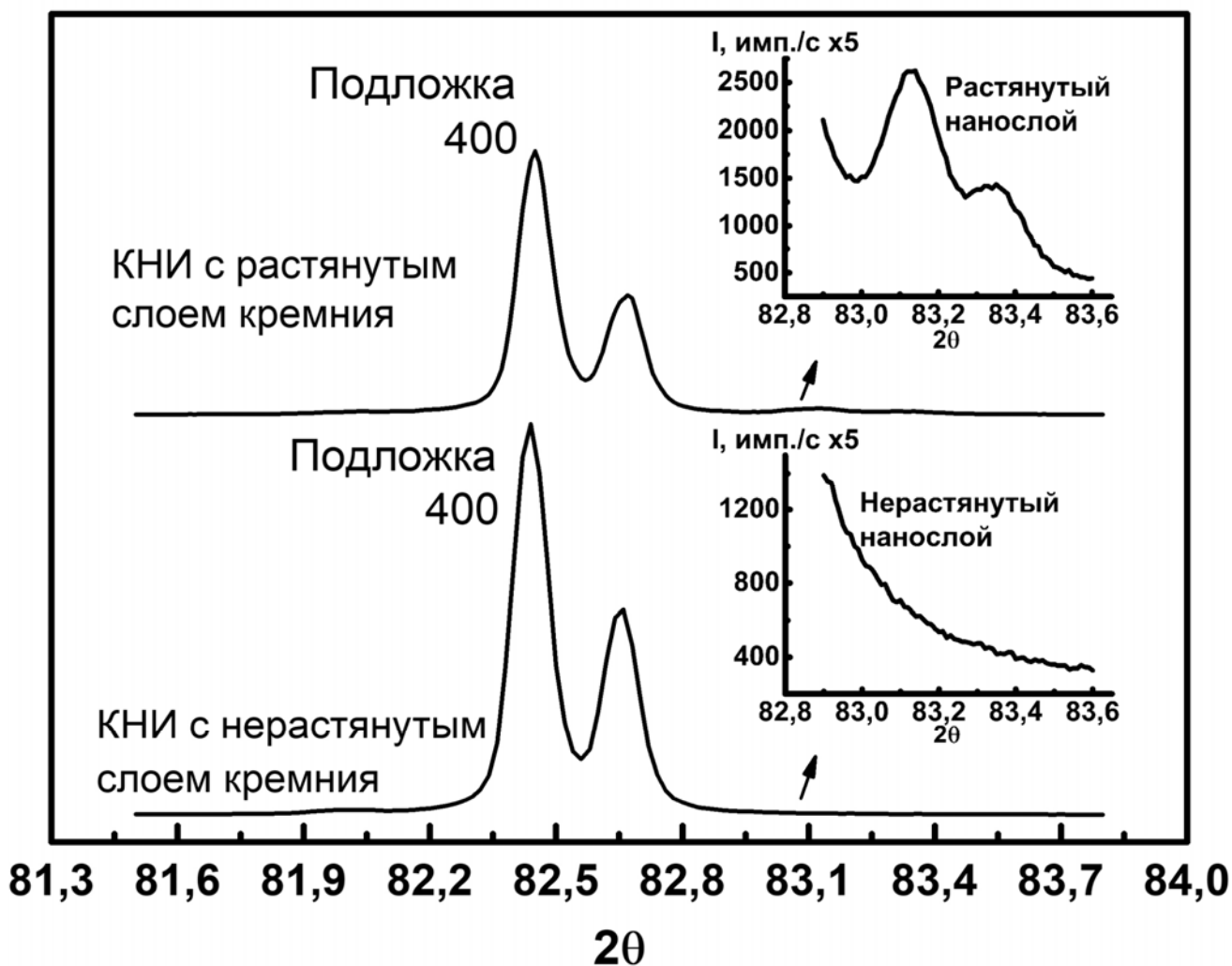


Рисунок 40. Дифрактограммы структур КНИ в области отражений (400) монокристаллического кремния с-Si с растянутым и нерастянутым слоем кремния.

На Рисунке 41 представлена модель перестройки кристаллической решетки в растянутом слое кремния. Так как в структуре КНИ рентгеновское излучение отражается от плоскостей (100), параллельных поверхности, то мы наблюдаем изменения межплоскостного расстояния в направлении, перпендикулярном этой плоскости (100) и поверхности образца. Таким образом, наблюдаемое при дифракции изменение параметра решётки кремния фиксирует только сжатие решётки в нормальном направлении, в то время как наличие латерального растяжения кристаллической решетки рентгеновская дифракция не отражает.



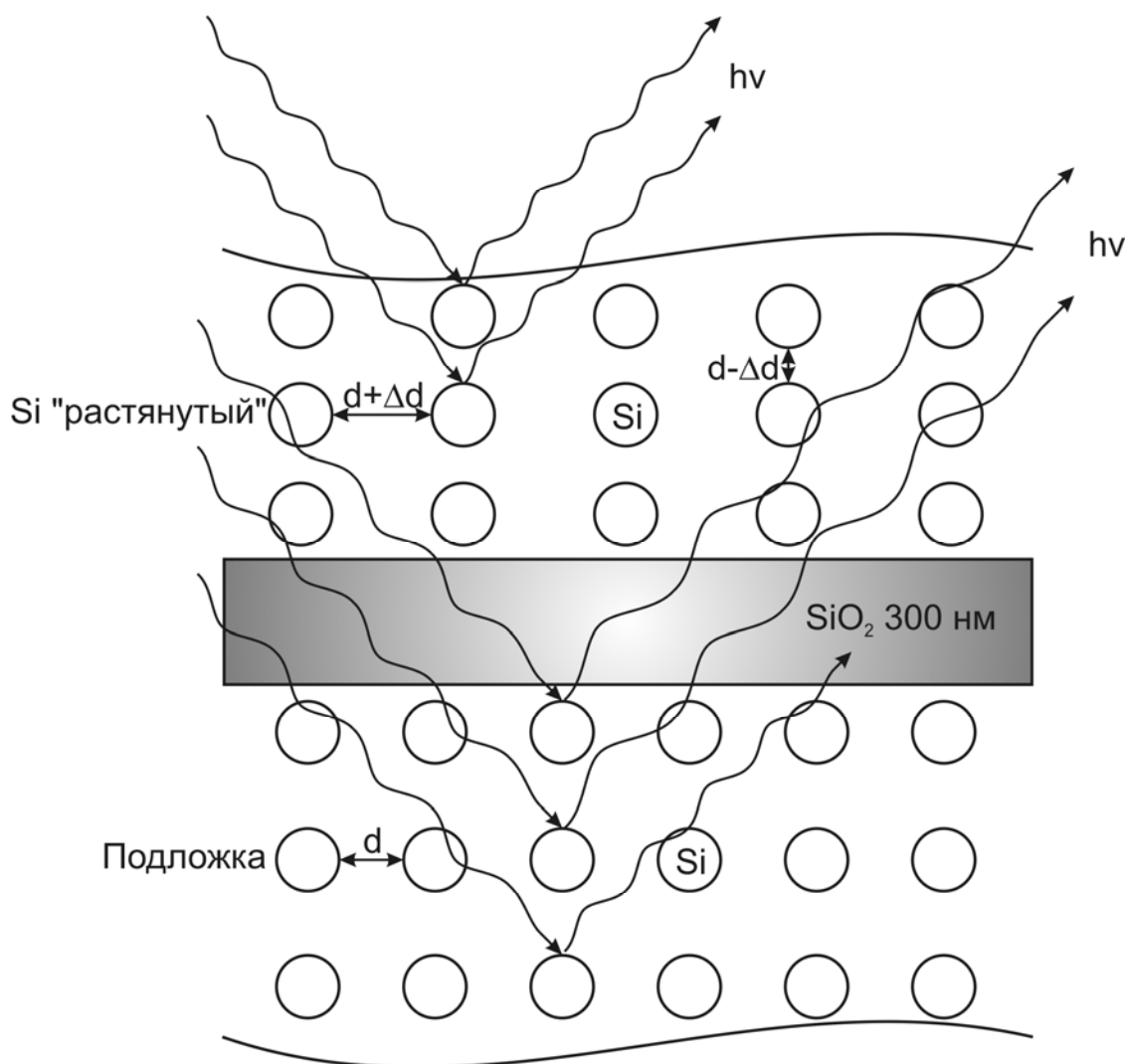


Рисунок 41. Схематическое представление перестройки кристаллической решётки кремния в структуре КНИ с растянутым слоем.

### 3.2. Влияние искажений решётки кремния на плотность электронных состояний валентной зоны (ВЗ)

#### 3.2.1. Расщепление валентных состояний в КНИ с напряженным слоем кремния по данным УМРЭС

На Рисунке 42 представлены эмиссионные рентгеновские Si  $L_{2,3}$  спектры монокристаллической пластины кремния c-Si, структуры КНИ с растянутым слоем кремния [146] и структуры КНИ с нерастянутым слоем кремния (см. Рисунок 19 в п.п. 2.2.). Для сопоставления приведена также рассчитанная плотность состояний в валентной зоне объёмного кремния [147]. Анализ данных,

приведенных на Рисунке 42а, показывает, что в случае нерастянутого кремния энергетическое положение всех основных особенностей плотности состояний не меняется по сравнению с объёмным монокристаллическим кремнием. Т.е. наблюдаются 2 хорошо разрешённых максимума плотности валентных Si 3s состояний, соответствующих точкам  $L'_{2v}$  и  $L_{1v}$ , двух первых подзон, а также неразрешенная плотность состояний двух других подзон, начинающаяся при  $E > 94$  эВ. Для растянутого кремния характер распределения валентных Si 3s - состояний несколько меняется. Прежде всего, в области левого максимума плотности состояний  $L'_{2v}$  наблюдается только плечо меньшей интенсивности. А в области высокоэнергетических подзон интенсивность возрастает. Если взять точку, отстоящую от  $E_v$  на  $\sim 4$  эВ, что примерно соответствует максимуму  $W_2$  на плотности состояний (Рисунок 42а и б), то рост интенсивности в ней происходит примерно на 15%. Согласно работе [147], и другим в этой энергетической области находятся состояния, волновые функции которых представляют собой связующие  $sp^3$  - гибриды и обеспечивают ковалентную связь. Увеличения вклада  $s$  — состояний может означать понижение симметрии и трансформацию волновых функций в функции типа  $sp^2$ .

Теперь рассмотрим возможные причины искажений Si  $L_{2,3}$  — спектра в области максимума плотности состояний  $L'_{2v}$ . Как видно из Рисунка 42а, в растянутом кремнии исчезает минимум плотности между точками  $L'_{2v}$  и  $L_{1v}$ , а вместо максимума  $L'_{2v}$ , как уже отмечено, наблюдается плечо. В своё время, в работе [148] при анализе закономерностей изменения плотности  $s$  — состояний в валентной зоне кристаллов IV и V групп было установлено, что расстояние между максимумами плотности  $s$  — состояний (в кремнии это точки  $L'_{2v}$  и  $L_{1v}$ ) зависит от межатомного расстояния. Причём эмпирически эта зависимость определяется формулой  $\Delta E(\text{эВ}) = 8 - 2,2d$  (Å). Так как в нашем случае напряженный слой кремния в латеральном направлении растягивается, что должно уменьшать расстояния между пиками плотности состояний, а в перпендикулярном направлении сжимается - это должно приводить к увеличению расстояния между максимумами плотности состояний. В результате мы получаем не выраженный

максимум, а плечо.

Кроме того, в эмиссионном спектре растянутого кремния вблизи  $E_v$  ( $h\nu = 99,5$  эВ) появляется «хвост» плотности состояний в запрещенной зоне (Рисунок 42а). Итак, изменения межатомных расстояний Si-Si в растянутом слое КНИ приводят к заметной перестройке плотности состояний внутри валентной зоны. Поэтому представлял интерес теоретический расчёт плотности валентных состояний как для обычного монокристаллического кремния, так и кремния с растянутой решёткой в рамках одного приближения.

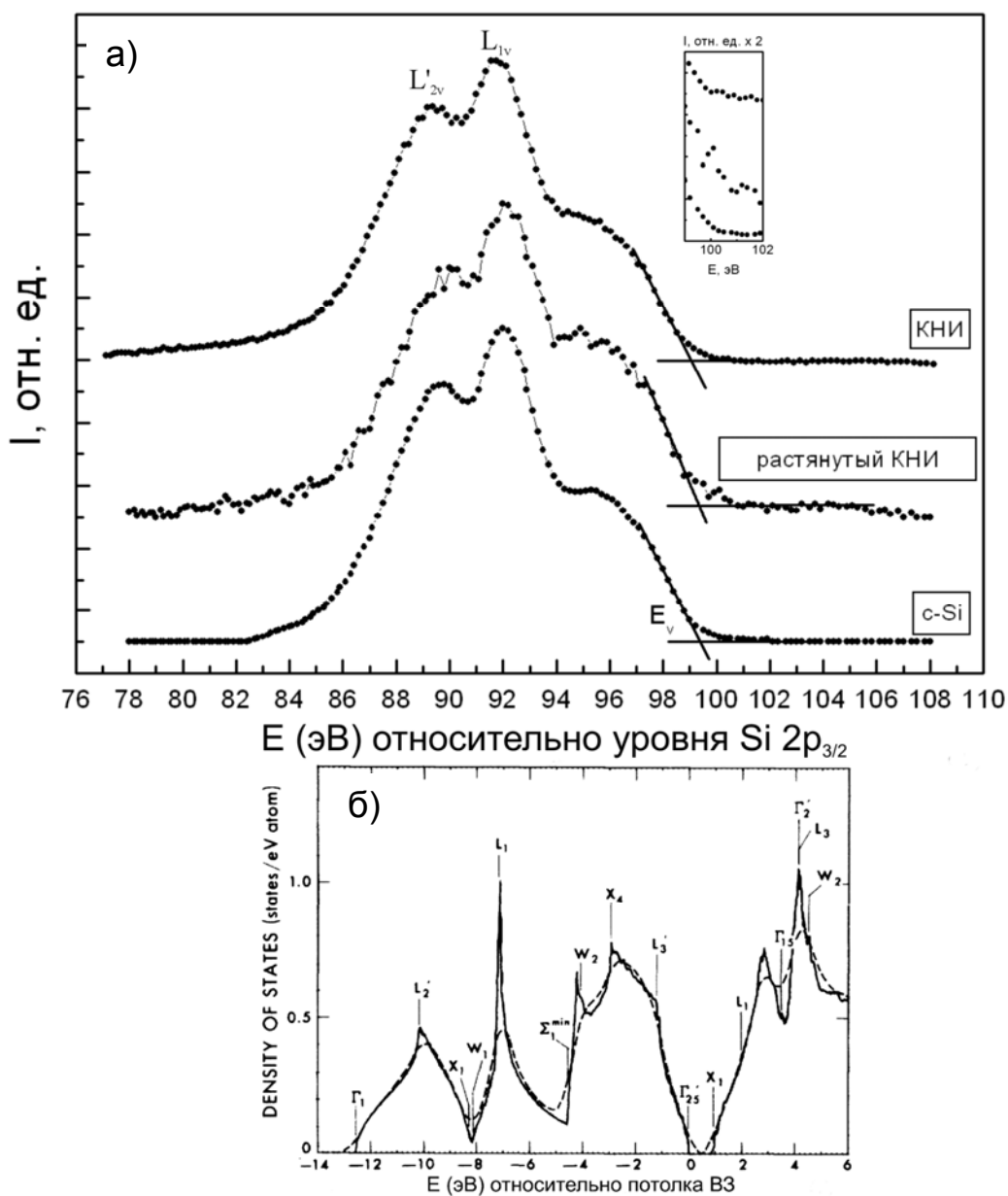


Рисунок 42. а) Эмиссионные рентгеновские Si  $L_{2,3}$  - спектры пластины монокристаллического кремния c-Si, структуры КНИ с растянутым слоем кремния и структуры КНИ с нерастянутым слоем кремния; б) рассчитанная плотность состояний в валентной зоне объёмного кремния [147].

Для теоретического подтверждения наблюдаемых изменений в структурах КНИ мы провели расчёты электронной структуры как нерастянутого, так и растянутого кремния с помощью программного пакета Wien2k, в основе которого лежит полнопотенциальный метод линейризованных присоединенных плоских волн (full potential linearized augmented plane-wave (LAPW) method). Для учёта обменно-корреляционной энергии использовался модифицированный потенциал mBJLDA (modified Becke-Johnson potential). Параметр  $R_{\text{mt}} \cdot k_{\text{max}}$ , определяющий число базисных волновых функций, был равен 7. Зонный расчёт проводился на сетке из 10000 точек  $\mathbf{k}$  в первой зоне Бриллюэна [149].

При нормальных условиях монокристаллический кремний имеет кристаллическую структуру алмаза, обладает гранецентрированной кубической (fcc) решеткой (Рисунок 43а) и характеризуется пространственной группой  $Fd\bar{3}m$ . Параметр кристаллической решетки  $a_0$  составляет 5,430 Å. Было исследовано изменение зонной структуры кремния при упругом сжатии его кристаллической решётки по оси  $z$  на величину  $\Delta a = 0,035$  Å, равную экспериментально определенному значению, и упругом растяжении вдоль осей  $x$  и  $y$  на одну и ту же величину  $\Delta a_1$ . При такой деформации исходная гранецентрированная кубическая решётка алмаза трансформируется в объемно-центрированную тетрагональную (bct), представленную на Рисунке 43b и характеризующуюся пространственной группой  $I4_1/amd$  [149] Первая зона Бриллюэна соответственно также претерпевает изменения (Рисунок 43с и 43d).

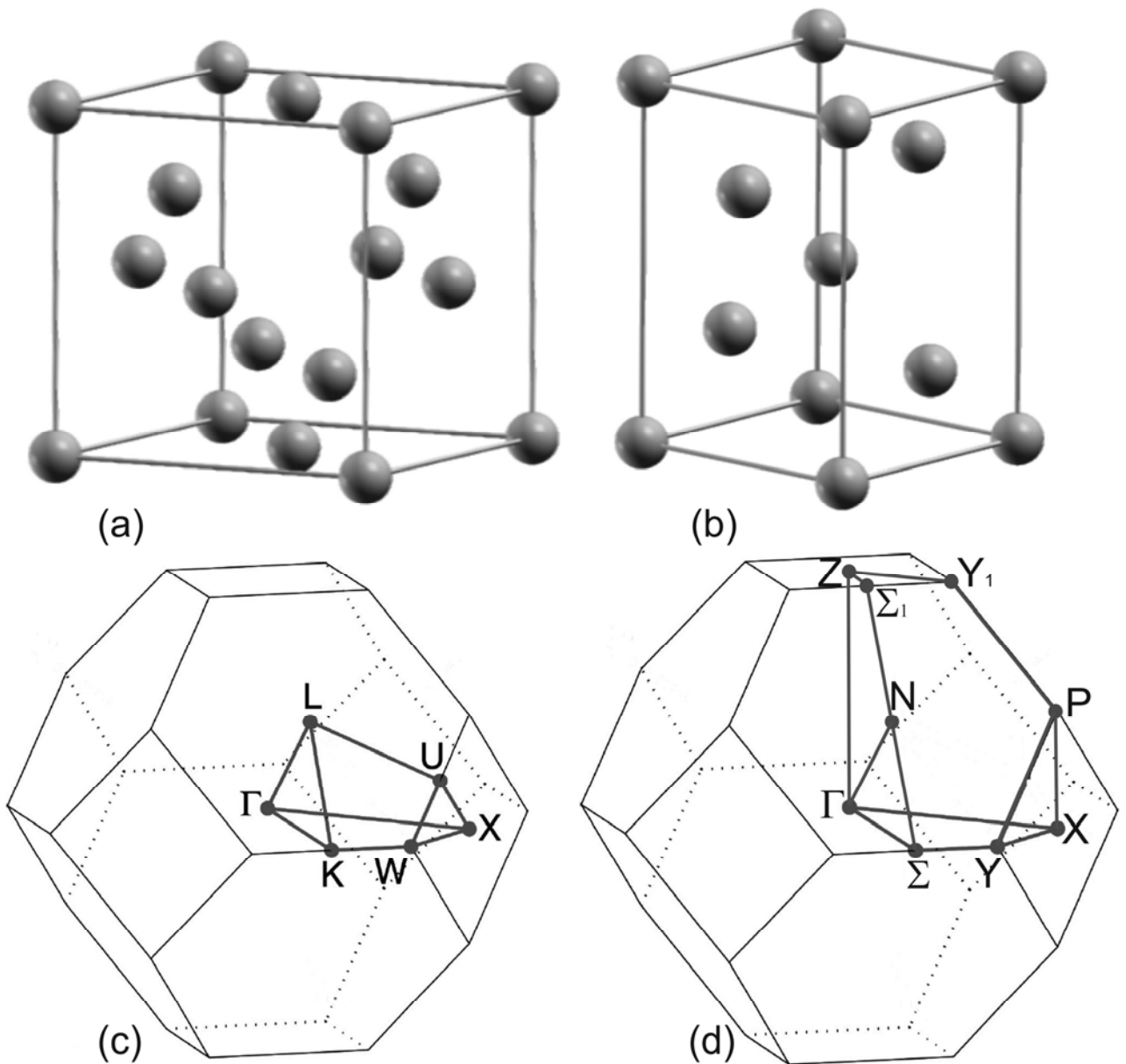


Рисунок 43. а) Гранецентрированная кубическая решётка (fcc) кремния; б) объемно-центрированная тетрагональная решетка (bct); в) первая зона Бриллюэна для fcc решётки и её неприводимая часть (толстая линия); д) первая зона Бриллюэна для bct решётки и её неприводимая часть (толстая линия) [149].

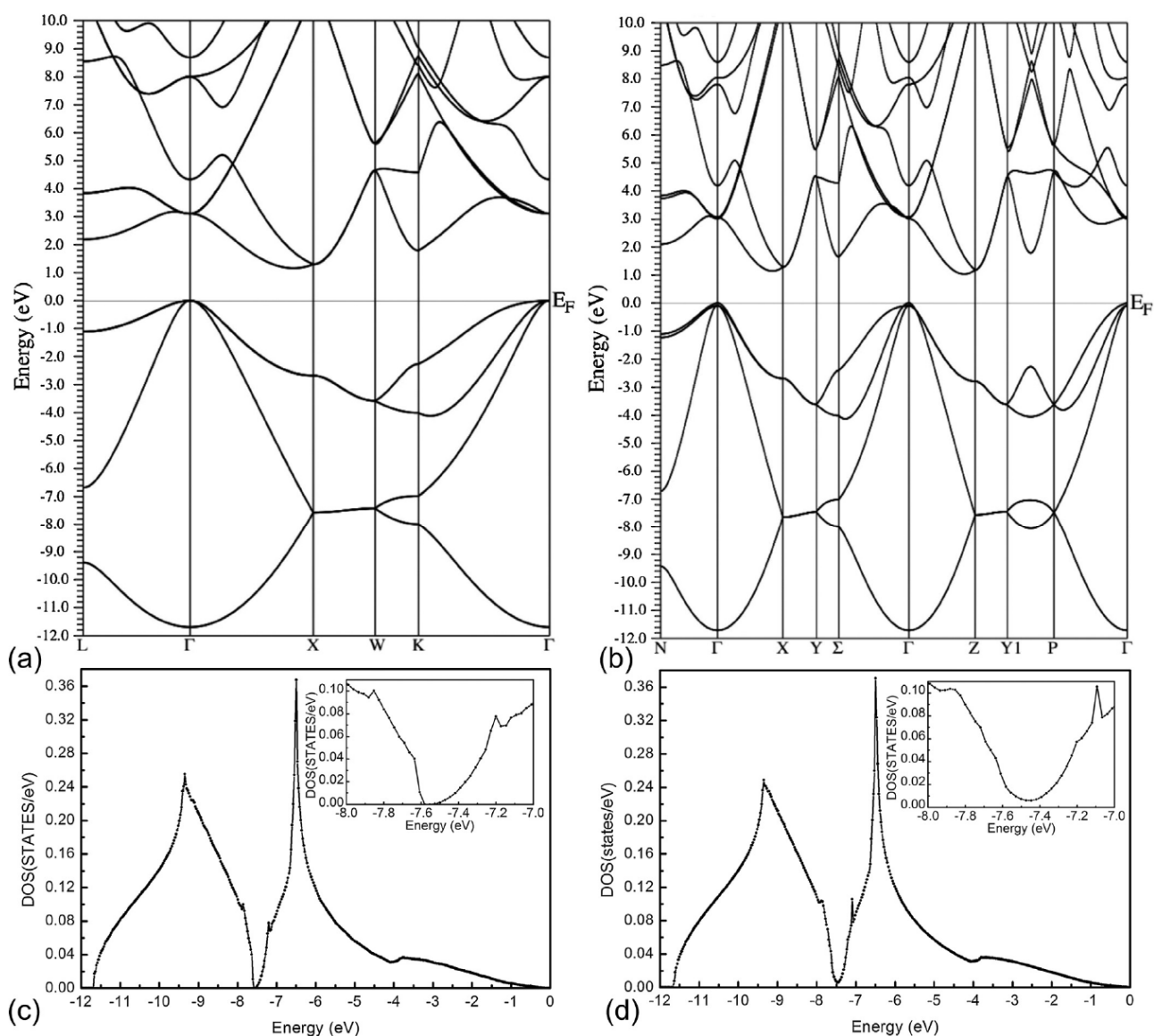


Рисунок 44. а) Зонная структура кристаллического кремния; б) зонная структура растянутого кремния; в) плотность  $s$  — состояний для (fcc) решётки; д) плотность  $s$  — состояний для (bct) решётки [149].

Для сопоставления на Рисунке 44 приведены результаты расчетов зонной структуры и плотности  $s$ -состояний кремния для обычной алмазоподобной кубической решетки (fcc) (Рисунок 44с) и тетрагональной решетки (bct) (Рисунок 44д). Сопоставление результатов расчетов плотности  $s$  — состояний в растянутом и нерастянутом кремнии обнаруживает довольно слабые различия в распределении  $s$  — состояний. Наиболее заметные различия наблюдаются как раз в области минимума плотности состояний между двумя первыми подзонами с точками  $L_2$  и  $L_1$  (Рисунок 44с и 44д), что согласуется с данными эксперимента. То

есть, увеличивается плотность состояний в области минимума ( $\sim 7,5$  эВ от  $E_V$ ) и появляется дополнительный пик плотности состояний при  $E = 7,1$  эВ. Все эти изменения плотности занятых состояний ВЗ, вызванные тетрагональными искажениями кристаллической решетки растянутого кремния в структуре КНИ в эксперименте проявляются еще заметнее. Что касается наблюдаемого в эксперименте хвоста плотности состояний выше потолка валентной зоны, то, вероятно, он обусловлен появлением локализованных энергетических состояний в поверхностных слоях растянутого кремния из-за упругих напряжений, не учитываемых в расчете.

### **3.3. Плотность состояний в зоне проводимости (ЗП) кремния в структурах КНИ по данным спектроскопии края рентгеновского поглощения**

Аналогичных изменений плотности свободных состояний следует ожидать и в зоне проводимости напряженных слоев кремния в структурах КНИ. Перестройки плотности состояний в ЗП и появление свободных локализованных состояний в запрещенной зоне были исследованы с помощью спектроскопии квантового выхода (СКВ) или XANES (X-ray absorption near edge structure) с использованием синхротронного излучения (СИ).

На Рисунке 45 приведены Si  $L_{2,3}$  – края XANES для КНИ с растянутым и нерастянутым слоями кремния, а также эталонного c-Si. Из этого рисунка следует, что для электронных состояний выше дна зоны проводимости  $E_c$  больше, чем 1 эВ, ход плотности состояний  $N(E)$  в структурах КНИ практически идентичен  $N(E)$  эталонного c-Si. Однако в структуре КНИ с растянутым слоем для состояний вблизи дна зоны проводимости ход плотности состояний явно меняется. Если использовать в качестве точки отсчета положение  $E_c$  в эталонном кремнии ( $E_c = 99,8$  эВ относительно Si  $2p$  - уровня), то в растянутом КНИ при  $E \approx E_c + 0,2$  эВ появляется дополнительная точка перегиба, ниже которой наблюдается довольно интенсивный и пологий

"хвост" плотности состояний, простирающийся достаточно глубоко в запрещенную зону.

Эти изменения хорошо проявляются, если рассчитать производные для кривых спектров XANES в этой области, приведенные на Рисунке 46. Анализ хода производной в области энергий 0 – 1,5 эВ от  $E_c$  показывает, что наиболее сильные изменения наблюдаются на участке  $E_c < E < E_c + 0,8$  эВ, что соответствует направлению  $\Delta [100]$  выше  $E_c$  на дисперсионной кривой  $E(\mathbf{k})$ .

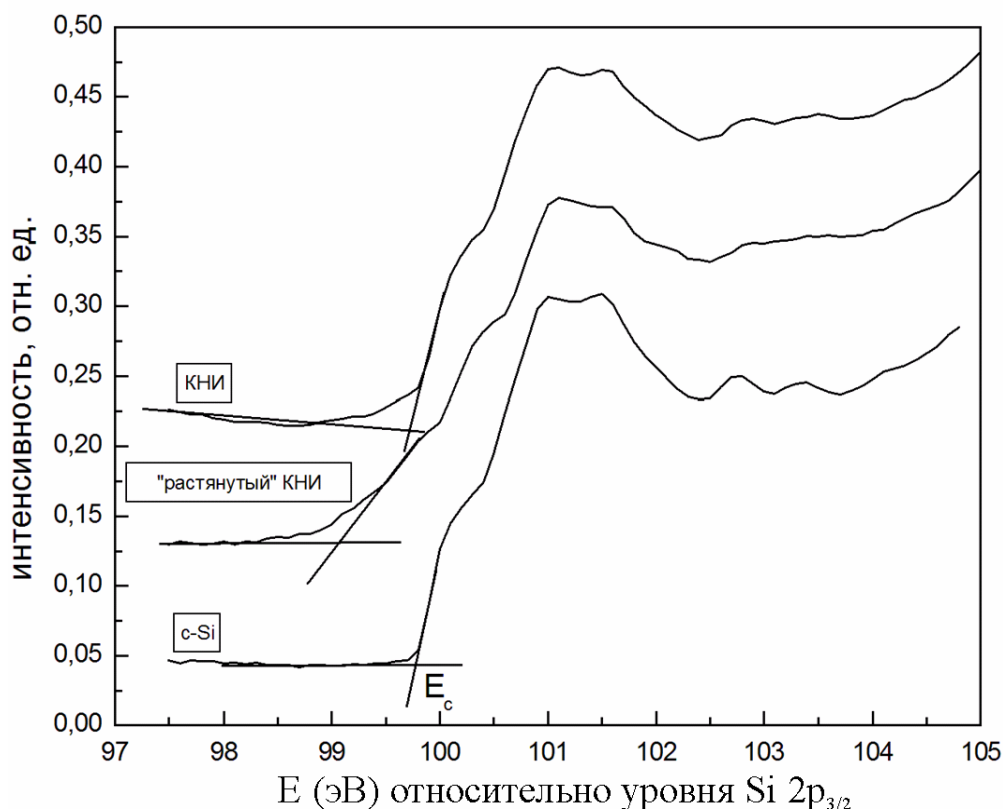


Рисунок 45. XANES спектры Si  $L_{2,3}$  - краев поглощения кремния образцов КНИ с растянутым и нерастянутым слоями кремния, а также эталонного c-Si.

Как следует из Рисунка 45, вблизи дна зоны проводимости  $E_c$  в растянутом кремнии изменяется скорость нарастания плотности состояний и появляется точка перегиба ( $E \sim E_c + 0,2$  эВ), что в производной проявляется смещением структуры примерно на 0,3 — 0,4 эВ (Рисунок 46). Если внимательно рассмотреть результаты зонного расчёта на Рисунке 44, то можно отметить, что в энергетическом спектре зоны проводимости в результате понижения симметрии появляется дополнительная долина. Если в кристалле без растяжения (fcc) вторая долина и минимум находятся в точке К на 0,4 эВ выше  $E_c$ , то в растянутом кристалле (bct)



мы наблюдаем долину с минимумом в точке  $\Sigma$  на расстоянии 0,4 эВ от  $E_c$  и вторую долину с минимумом в направлении  $Y_1 - P$  на расстоянии 0,5 эВ от  $E_c$  (Рисунок 44а и 44b). Следовательно изменения межатомных расстояний при растяжении и снижении симметрии кристалла приводит к усложнению зонного спектра с появлением дополнительной долины на расстоянии  $\sim 0,4$  эВ от  $E_c$ , что достаточно хорошо согласуется с данными эксперимента (Рисунок 45 и 46). Кроме того, на Рисунке 45 можно отметить затягивание плотности разрешенных состояний в запрещенную зону ниже  $E_c$ , т.е. к появлению в запрещенной зоне кремния разрешенных локализованных состояний.

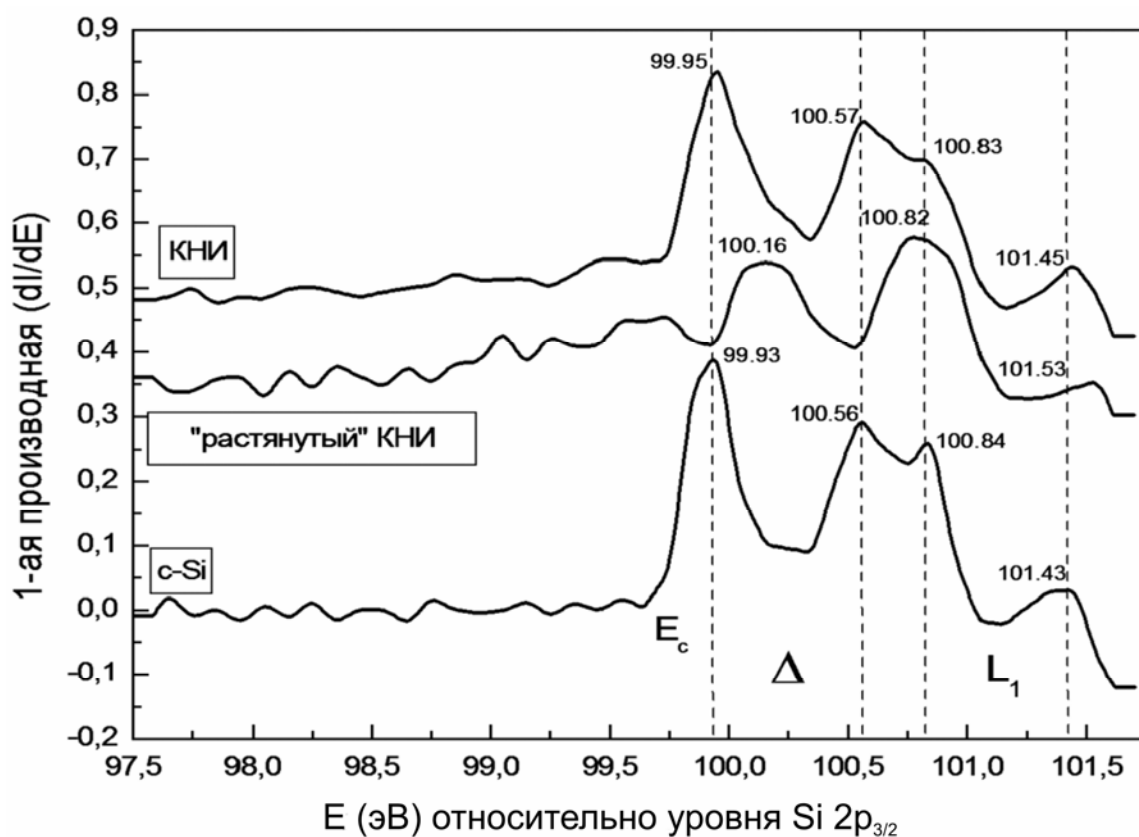


Рисунок 46. Первая производная от экспериментальных XANES спектров, показывающая перестройку особенностей плотности состояний в зоне проводимости (точки  $\Delta$  и  $L_1$ )  $Si L_{2,3}$  - краев.

Также наш расчет зонной структуры с-Si (Рисунок 44а) дал значения ширины запрещенной зоны  $E_g = 1,16$  eV в хорошем согласии с экспериментальным значением 1,12 eV [150]. Деформация решетки и понижение ее симметрии при растяжении приводит, как показал расчет зонной структуры растянутого *bcst* кремния (Рисунок 44b), к расщеплению состояния у вершины

валентной в точке Г зоны Бриллюэна на 0,10 эВ и состояний дна зоны проводимости по направлениям ГХ и ГZ (на 0,11 eV). Эти два фактора суммарно приводят к уменьшению ширины запрещенной зоны. Однако, согласно расчету, уменьшению ширины запрещенной зоны растянутого кремния по сравнению с нерастянутым составляет всего лишь 0,13 eV. Чтобы объяснить более заметное проявление хвоста локализованных состояний в XANES по сравнению с эмиссией необходимо учесть, что для Si L<sub>2,3</sub> - XANES глубина анализа составляет около 5 нм [142]. Выше для объяснения слабого "хвоста" N(E) у потолка валентной зоны мы сделали предположение о проявлении поверхностных состояний, обусловленных деформацией поверхностных слоев КНИ. В случае регистрации XANES глубина анализа меньше, чем в эмиссии, примерно в 12 раз, что способствует резкому увеличению вклада сигнала от поверхностных слоев.

В целом, эти результаты показывают, что деформация решетки при растяжении слоя кремния в структурах КНИ должна приводить к сдвигу дна зоны проводимости в сторону потолка валентной зоны и уменьшению запрещенной зоны в растянутом слое кремния, как это происходит в напряженных структурах Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si при внедрении в решетку более крупных атомов Ge [151].

Ранее [146] в структуре КНИ с растянутым слоем кремния нами было обнаружено формирование стоячей волны в предкраевой области спектра XANES в результате интерференции СИ. Поэтому для структуры с нерастянутым кремнием мы провели подобные исследования Si L<sub>2,3</sub> – XANES в широком диапазоне углов и энергий (Рисунок 47). Как видно из Рисунка 47, в структуре КНИ с нерастянутым кремнием при углах скольжения СИ < 21° также обнаруживается образование стоячих рентгеновских волн с  $\lambda \sim 12 - 20$  нм с плавными колебаниями интенсивности поля, как и в КНИ с растянутым кремнием [146, 152]. Возможность образования стоячей рентгеновской волны и образование рентгеновского волновода в структуре «пленка-подложка» впервые была показана в [153]. Изменение угла скольжения примерно на 2° (Рисунок 47) приводит к смене максимума интенсивности электромагнитного поля СИ на поверхности структуры на минимум.

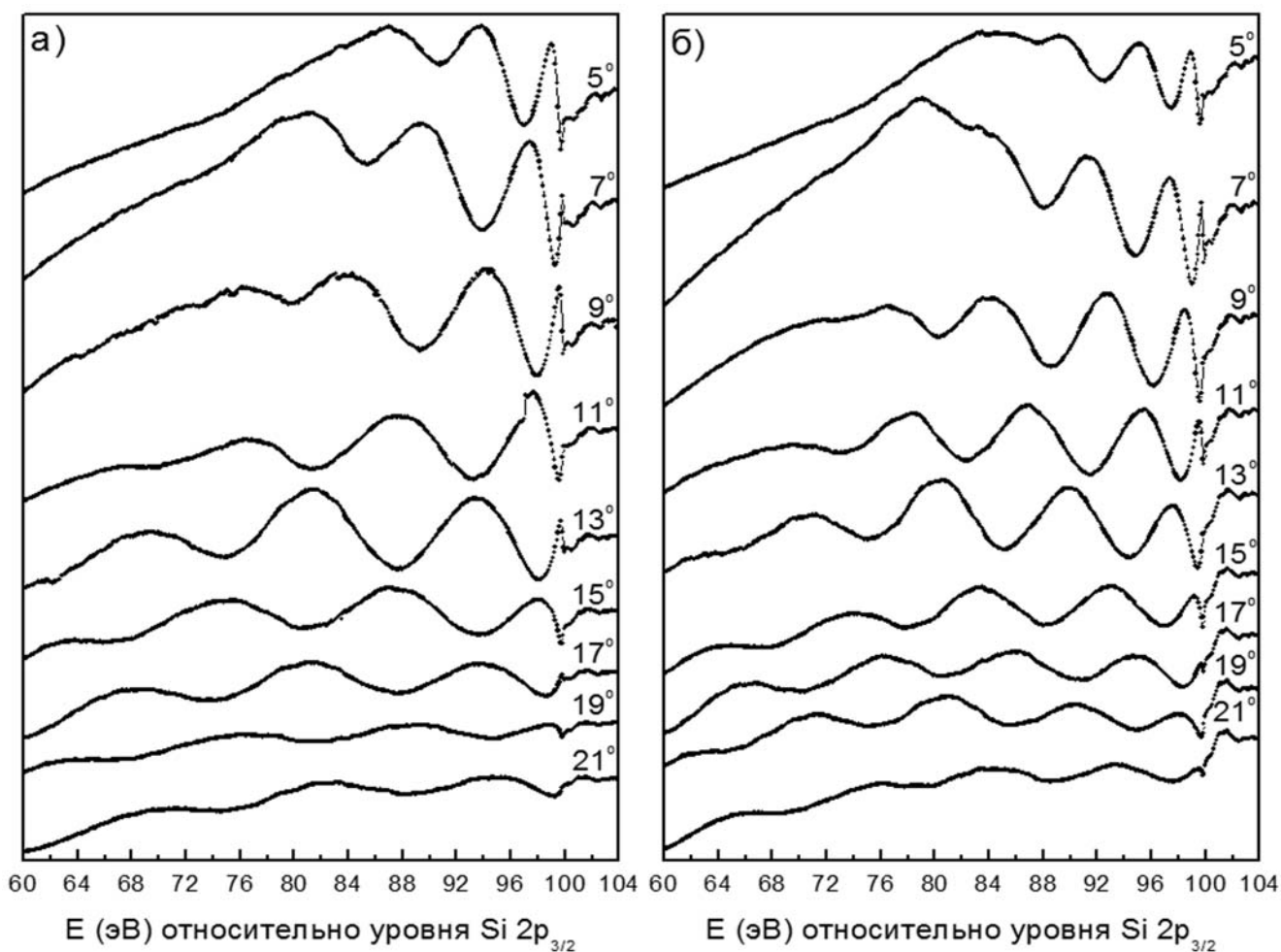


Рисунок 47. XANES Si  $L_{2,3}$  - спектры при различных углах скольжения  $\theta$  в широком диапазоне энергий образца КНИ с растянутым слоем (а) и нерастянутым слоем (б).

### 3.4. Выводы по 3-ей главе

1. Результаты исследования электронно-энергетического строения структур КНИ с нерастянутым и растянутым слоями кремния близкой толщины методами ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения подтвердили предположения о возможной перестройке зонной структуры и плотности состояний валентной зоны и зоны проводимости в напряженных слоях.

2. Расчет зонной структуры методом ЛППВ показал, что тетрагональное искажение кубической кристаллической решетки кремния и понижение ее

симметрии при растяжении слоя кремния в структурах КНИ приводит к расщеплению состояния у вершины валентной в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна на 0,10 эВ и состояний дна зоны проводимости по направлениям  $\Gamma X$  и  $\Gamma Z$  на 0,11 эВ, что суммарно приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны на 0,13 эВ по сравнению с ненапряженным c-Si.

3. В структуре КНИ, содержащей нерастянутый слой Si, наблюдается эффект интерференции синхротронного излучения, как и в структуре КНИ с растянутым слоем Si. При углах скольжения  $SI < 21^\circ$  в предкраевой области главного края поглощения СКВ Si  $L_{2,3}$  – XANES обнаруживается образование стоячих рентгеновских волн с длиной волны  $\lambda \sim 12 - 20$  нм и плавными колебаниями интенсивности электромагнитного поля СИ.

## ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ АТОМНОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ НИТЕВИДНОГО КРЕМНИЯ

### 4.1 Дифрактометрические исследования нитевидного кремния

Согласно данным электронной микроскопии (п. 2.1.2), в образце с низкой степенью легирования LD-SiNW должны содержаться разориентированные друг относительно друга кристаллиты кремния, в то время как в образце с высокой степенью легирования HD-SiNW таких кристаллитов должно быть мало. Результаты рентгенодифракционных исследований, приведенные на Рисунке 48, показали следующее: в образце HD-SiNW наблюдается только слабый рефлекс от подложки кремния (200) на угле  $2\theta = 38,5^\circ$  (Рисунок 48). В то же время микродифракция обнаруживает несколько рефлексов в образце HD-SiNW. Это противоречие можно объяснить тем, что рентгеновская дифракция в отличие от электронной микродифракции отражает наличие кристаллических фаз в достаточно большом объеме и при малом количестве кристаллических включений может их не обнаружить.

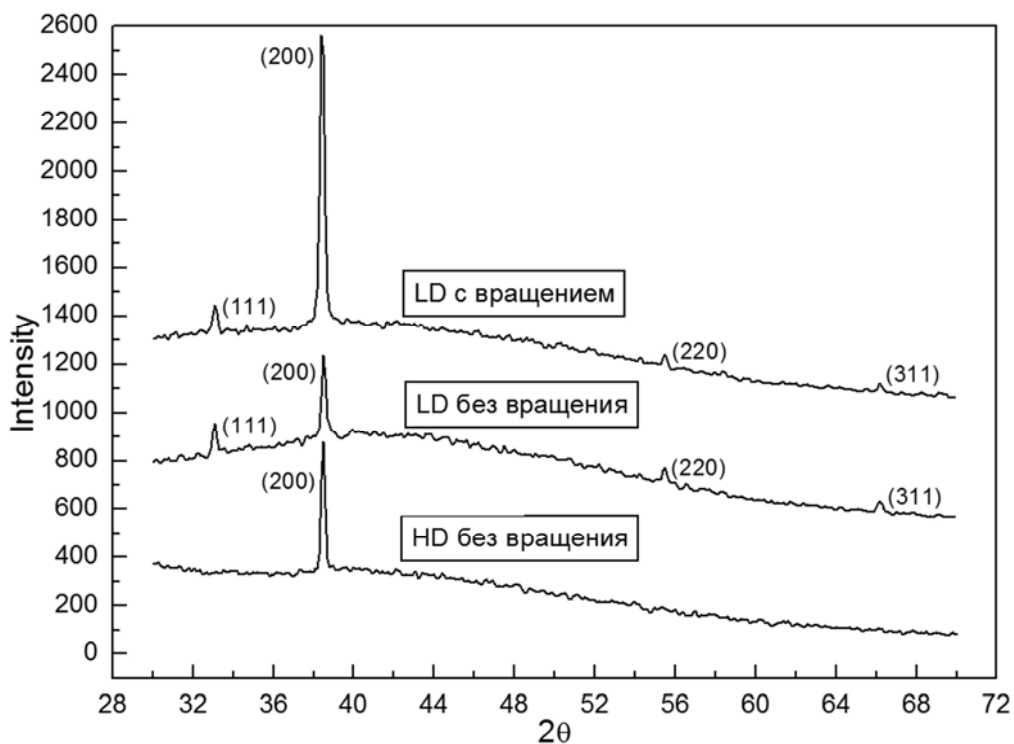


Рисунок 48. Дифрактограммы образцов нитевидного кремния HD-SiNW и LD-SiNW.

В образце LD-SiNW рентгеновская дифракция кроме рефлекса (200) от подложки c-Si(100) обнаруживает несколько рефлексов кремния (111), (220) и (311), относительная интенсивность которых слабо зависит от режимов съёмки (с вращением образца или без вращения), что говорит о наличии разориентации самих тонких нитей образца LD-SiNW друг относительно друга. Но кроме того, данные микродифракции этого образца, приведенные на Рис. 25 (раздел 2.1.2) свидетельствуют о возможной взаимной разориентации кристаллитов в отдельной нити нанометровой толщины сформированного образца LD-SiNW.

#### **4.2. Влияние технологии на электронное строение валентной зоны нитевидного кремния**

Отсутствие рефлексов кристаллического кремния на дифрактограмме (Рисунок 48) от нитей образца HD-SiNW может свидетельствовать либо о монокристалличности нитей и полном совпадении их отражений с отражением базовой монокристаллической пластины c-Si (100), либо о малом содержании разориентированных кристаллитов в нитях, либо об аморфности этих частиц кремния. Поэтому для анализа фазового состава НК была использована методика УМПЭС (USXES), позволяющая обнаружить как кристаллические, так и аморфные фазы кремния.

Прежде всего, рассмотрим результаты УМПЭС для образца HD-SiNW с высокой плотностью НК, в котором не было обнаружено дополнительных рефлексов от разориентированных кристаллитов кремния. На Рисунке 49 приведены Si  $L_{2,3}$  — спектры образца HD-SiNW, полученные при 4-х ускоряющих напряжениях 1, 2, 3 и 6 кВ, что соответствует глубинам анализа 10, 35, 60 и 120 нм. На этом же рисунке для сравнения приведены спектры эталонного SiO<sub>2</sub>.

Если сопоставить спектры этого образца со спектрами эталонных образцов SiO<sub>2</sub> (Рисунок 49) и c-Si (Рисунок 50), то нетрудно заметить существенные различия между Si  $L_{2,3}$  - спектрами образца HD-SiNW и эталонным

кристаллическим кремнием c-Si и близость их формы к спектру плёнки SiO<sub>2</sub>, обусловленные, прежде всего, преобладанием оксидной фазы во всех анализируемых слоях. Слабые изменения в распределении спектральных особенностей с увеличением глубины анализа свидетельствуют о достаточной однородности состава анализируемых слоев.

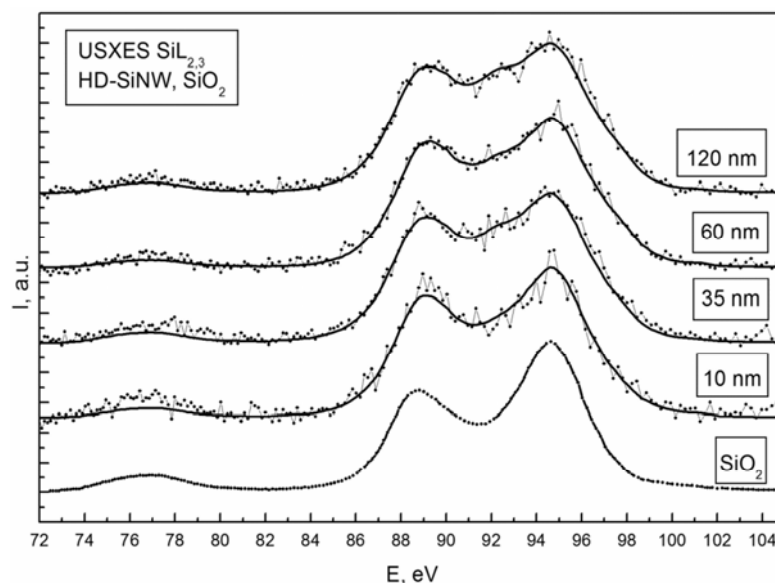


Рисунок 49. Экспериментальные и модельные спектры УМРЭС Si L<sub>2,3</sub> образца HD-SiNW и эталона диоксида кремния SiO<sub>2</sub>. Точками обозначены экспериментальные спектры, сплошными линиями — модельные спектры. [154]

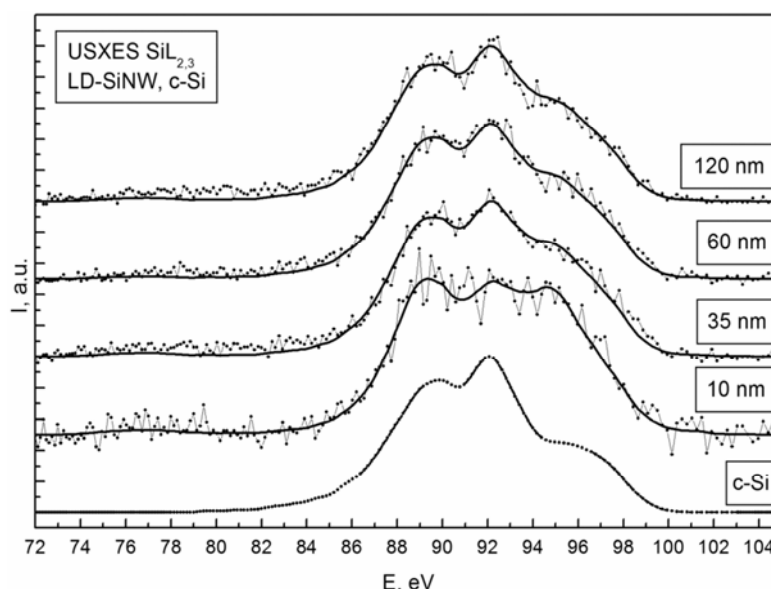


Рисунок 50. Экспериментальные и модельные Si L<sub>2,3</sub> USXES спектры образца LD-SiNW и эталона кристаллического кремния c-Si. Точками обозначены экспериментальные спектры, сплошной линией - модельные. [154]

При глубине анализа 10 нм Si  $L_{2,3}$  - спектр образца HD-SiNW имеет два максимума при энергиях 89 эВ и 94,7 эВ и сателлит при энергии 77 эВ (Рисунок 49), положение которых хорошо соответствует их положению в SiO<sub>2</sub> и свидетельствует о преобладании в составе поверхностного 10 нм слоя оксида кремния. Далее, на глубине 35 нм соотношение интенсивностей пиков почти не меняется, но провал между ними заметно уменьшается, и проявляется слабо выраженное плечо при  $E \sim 92$  эВ. С увеличением глубины анализа до 120 нм вклад особенности при  $E \sim 92$  эВ в УМРЭС Si  $L_{2,3}$  - спектр увеличивается. Так как при 92 эВ находится главный максимум кристаллического кремния (Рисунок 50), следовательно, можно сделать вывод, что с ростом глубины анализа вклад фазы c-Si возрастает.

Анализ фазового состава образца HD-SiNW с помощью моделирования тонкой структуры рентгеновских эмиссионных спектров, проведённый по методике, представленной в п. 2.2.2, подтвердил появление на глубине 35 нм фазы c-Si и рост её содержания до 20% с увеличением глубины анализа до 120 нм (Табл. 2). На Рисунке 49 результаты моделирования спектра представлены тонкой сплошной линией. Её хорошее совпадение с экспериментальной (обозначена точками) говорит о достоверности результатов моделирования и оценки фазового анализа.

Такие же исследования были проведены для образца LD-SiNW, в котором согласно данным дифрактометрии содержание кристаллической фазы кремния намного больше. Как видно из Рисунка 50, Si  $L_{2,3}$  - спектры образца LD-SiNW существенно отличаются по распределению основных спектральных особенностей от спектров образца HD-SiNW, т.е. по характеру распределения валентных электронов кремния.

На Рисунке 50 кроме экспериментальных спектров (точками) приведены тонкой линией результаты моделирования, довольно хорошо передающие тонкую структуру спектров. Для образца LD-SiNW главный максимум Si  $L_{2,3}$  - спектра находится при энергии 92 эВ независимо от глубины анализа (Рисунок 50). Т.к. при этой энергии находится главный максимум  $L_{2,3}$  - спектра кремния, то это



говорит о существенном вкладе c-Si в состав LD-SiNW. При этом как видно из Рисунка 50, при глубине анализа 120 нм Si L<sub>2,3</sub> - спектр образца LD-SiNW мало отличается от спектра эталонного c-Si. Только в области ~ 95 эВ наблюдается завышенная интенсивность спектра по сравнению с c-Si, что обусловлено заметным вкладом оксидной фазы. При уменьшении глубины анализа до 60 нм характер Si L<sub>2,3</sub> - спектра практически не изменяется, что свидетельствует о слабом изменении фазового состава на глубинах 60 и 120 нм. Согласно данным моделирования (Таблица 2), основной фазой на таких глубинах образца LD-SiNW является c-Si (~ 70%), покрытый оксидами кремния (~ 30%). При изменении глубины анализа до 10 нм заметно увеличивается интенсивность спектра в области  $h\nu \approx 94 - 95$  эВ, обусловленная увеличением вклада оксидов в тонких поверхностных слоях ~ 10 нм до 55% (Табл. 2).

Таблица 2. Фазовый состав образцов LD-SiNW и HD-SiNW на различных глубинах от поверхности [155].

Образец	Глубина анализа, нм	c-Si, %	SiO <sub>2</sub> , %	SiO <sub>x</sub> , %	Погрешность, %
HD-SiNW	10	0	35	65	8
	35	13	37	50	8
	60	19	34	47	6
	120	24	42	34	6
LD-SiNW	10	45	22	33	6
	35	67	13	20	10
	60	72	8	20	7
	120	74	11	15	10

Хорошее совпадение экспериментальных и модельных спектров на Рисунках 49 и 50 свидетельствует о достаточно адекватных результатах моделирования и достоверности данных о фазовом составе поверхностных слоев

нитевидных массивов кремния. Таким образом, из данных Таблицы 2 следует, что в образце HD-SiNW на подложке с высокой степенью легирования с имеется тонкий  $\sim 10$  нм поверхностный оксидный слой, в котором содержание элементарного кремния достаточно мало. Далее, при всех глубинах анализа основной вклад в фазовый состав морфологически развитой поверхности образца HD-SiNW вносят оксиды кремния  $\text{SiO}_x$  и  $\text{SiO}_2$ . При этом под  $\text{SiO}_x$  понимается сумма субоксидов кремния ( $\text{SiO}_{1,3}$  и  $\text{SiO}_{0,83}$ ). В массиве нитевидных кристаллов другого образца LD-SiNW на подложке с низкой степенью легирования кристаллический кремний обнаруживается уже в поверхностном 10 нм слое в сопоставимом с оксидом количестве. Его содержание увеличивается на глубине 35 нм и преобладает на больших глубинах анализа до 120 нм (см. Таблицу 2).

В целом, результаты фазового анализа с помощью моделирования формы экспериментальных спектров УМРЭС с использованием эталонов Рисунка 29 подтверждают данные о различном содержании кристаллического кремния в массивах нитей LD-SiNW и HD-SiNW и показывают заметный или преобладающий вклад в их состав аморфных оксидов кремния. Основу нитей в образце LD-SiNW, полученном на пластине кремния с высоким удельным сопротивлением, составляет кристаллический кремний. Нити этого образца покрыты тонким оксидным слоем толщиной менее 10 нм (Рисунок 50). Нити образца HD-SiNW имеют гораздо более развитую поверхность, и основной фазой нитей HD-SiNW являются аморфные оксиды кремния, которые являются матрицей для мельчайших нанокристаллов кремния, незаметных для обычной рентгеновской дифракции.

#### **4.3. Инверсия интенсивности спектров квантового выхода в ультрамягкой рентгеновской области Si $L_{2,3}$ - края поглощения нитевидного кремния**

Для анализа особенностей атомного и электронного строения более тонких слоёв  $< 5$  нм образцов НК были проведены исследования нанонитей с помощью спектроскопии квантового выхода, или методики XANES. На Рисунке 51 представлены экспериментальные XANES Si  $L_{2,3}$  - спектры образцов с

нитевидным кремнием LD-SiNW и HD-SiNW, а также спектры эталонных образцов кристаллического кремния c-Si, аморфного кремния a-Si и термической пленки SiO<sub>2</sub> толщиной 10 нм. В эталонных образцах c-Si и a-Si можно выделить две области Si L<sub>2,3</sub> - спектров XANES: первая энергетическая область, соответствующая свободным состояниям элементарного кремния (100 - 105 эВ) и вторая область, соответствующая состояниям оксида кремния SiO<sub>2</sub> (свыше 105 эВ), поскольку и монокристаллический и аморфный кремний всегда покрыт слоем естественного оксида толщиной ~ 1-2 нм. Оба эти края образуются в результате электронных переходов с расщепленного основного уровня  $2p_{1/2,3/2}$  элементарного кремния и SiO<sub>2</sub> на свободные состояния зоны проводимости Si и SiO<sub>2</sub> соответственно. Отметим, что в отличие от USXES, спектры XANES элементарного кремния и оксида кремния энергетически разделены энергетическим интервалом около 5 эВ, что позволяет проводить интерпретацию спектров без моделирования. Более детально СКВ в области края поглощения элементарного кремния приведены на вставке Рисунка 51, где отмечено положение дна зоны проводимости кремния E<sub>c</sub>.

Спектры XANES на Рисунке 51 показывают, что тонкая структура XANES Si L<sub>2,3</sub> - спектров как в HD-SiNW, так и в LD-SiNW в области энергий выше 105 эВ при сопоставлении с эталонными спектрами свидетельствует о том, что в обоих образцах поверхностный слой образцов толщиной менее 5 нм покрыт оксидом кремния SiO<sub>2</sub>. При этом, для обоих образцов и особенно для HD-SiNW оксидная часть спектра имеет несколько большую относительную интенсивность, чем для эталона, в качестве которого использовалась непротравленная пластина c-Si, покрытая слоем естественного оксида кремния толщиной до 2-х нм. Это свидетельствует о большем вкладе оксида кремния в состав поверхностного слоя образцов с НК, что согласуется с данными УМРЭС. По-видимому, существенно более развитая поверхность образцов нитевидного кремния способствует более эффективному окислению, и дает больший вклад оксидной составляющей в полученные спектры.

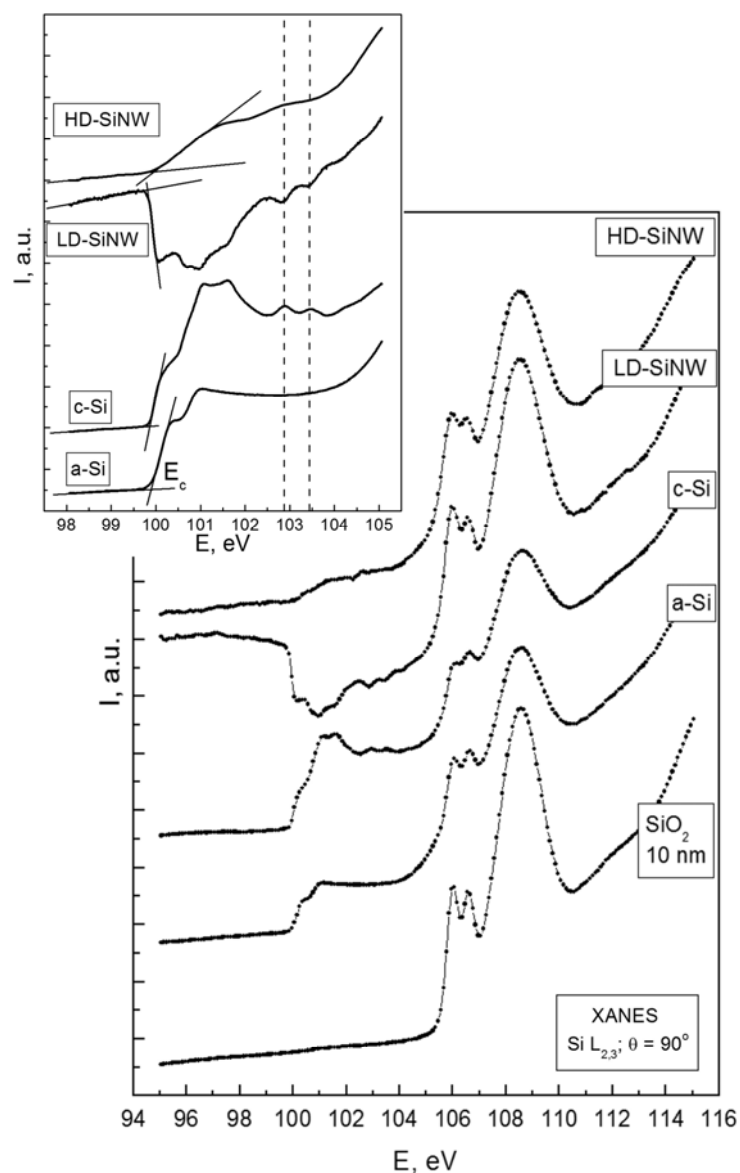


Рисунок 51. Si  $L_{2,3}$  XANES спектры образцов HD-SiNW (a), LD-SiNW (b) и эталонов кристаллического кремния c-Si, аморфного кремния a-Si и диоксида кремния SiO<sub>2</sub>. Угол скольжения СИ  $\theta = 90^\circ$ . Вставка: Si  $L_{2,3}$  XANES спектры, зарегистрированные в области края поглощения элементарного кремния, показаны положения краев зоны проводимости.

Главное различие в спектрах XANES Si  $L_{2,3}$  образцов HD-SiNW и LD-SiNW, состоит в распределении основных спектральных особенностей их тонкой структуры в области энергий до 105 эВ, т.е. в области главного края поглощения СКВ элементарного кремния. При этом для образца с высокой степенью легирования подложки HD-SiNW в этой области заметен небольшой наплыв, который указывает на присутствие элементарного кремния в исследованных слоях поверхности (~ 5 нм). Низкая относительная интенсивность этого края указывает на сравнительно

небольшой вклад элементарного кремния в состав этих слоев (Рисунок 51), что согласуется с данными USXES (Рисунок 49).

В то же время отсутствие тонкой структуры этого края поглощения даже при его детальной съемке (вставка к Рисунок 51) свидетельствует о заметном разупорядочении кристаллической структуры (аморфизации) в мельчайших частицах, скорее, даже в кластерах кремния поверхностных ( $\sim 5$  нм) слоев образца HD-SiNW (Рисунок 51). В работах [156, 157] было показано, что нанослой аморфного кремния на поверхности столбов пористого кремния может появляться в результате переосаждения кремния из раствора при электрохимическом травлении, так что его появление на поверхности нитей при травлении нитей, возможно, имеет тот же механизм.

Совсем другой, аномальный вид имеет тонкая структура края поглощения образца LD-SiNW в области элементарного кремния, ранее наблюдаемый в работах [158, 159].

Появление провала, или инверсии интенсивности в спектрах XANES наблюдалось при нормальной геометрии съемки образца LD-SiNW, а именно при угле скольжения синхротронного излучения  $\theta = 90^\circ$  (Рисунок 51, 52). Ранее уже наблюдались [157, 158] различные в своем проявлении эффекты аномального поведения тонкой структуры XANES  $L_{2,3}$  - спектров кремния. Эти аномалии наблюдались для различного рода кремниевых наноструктур при размерах морфологических неоднородностей, в общем сопоставимых с длиной волны синхротронного излучения ультрамягкого рентгеновского диапазона. Причины аномалии были различны: дифракция излучения на слоистой наноструктуре [160], предкраевая интерференция на тонком слое [152] и, возможно, интерференция упруго рассеянных волн на нанокристаллах Si [158, 161].

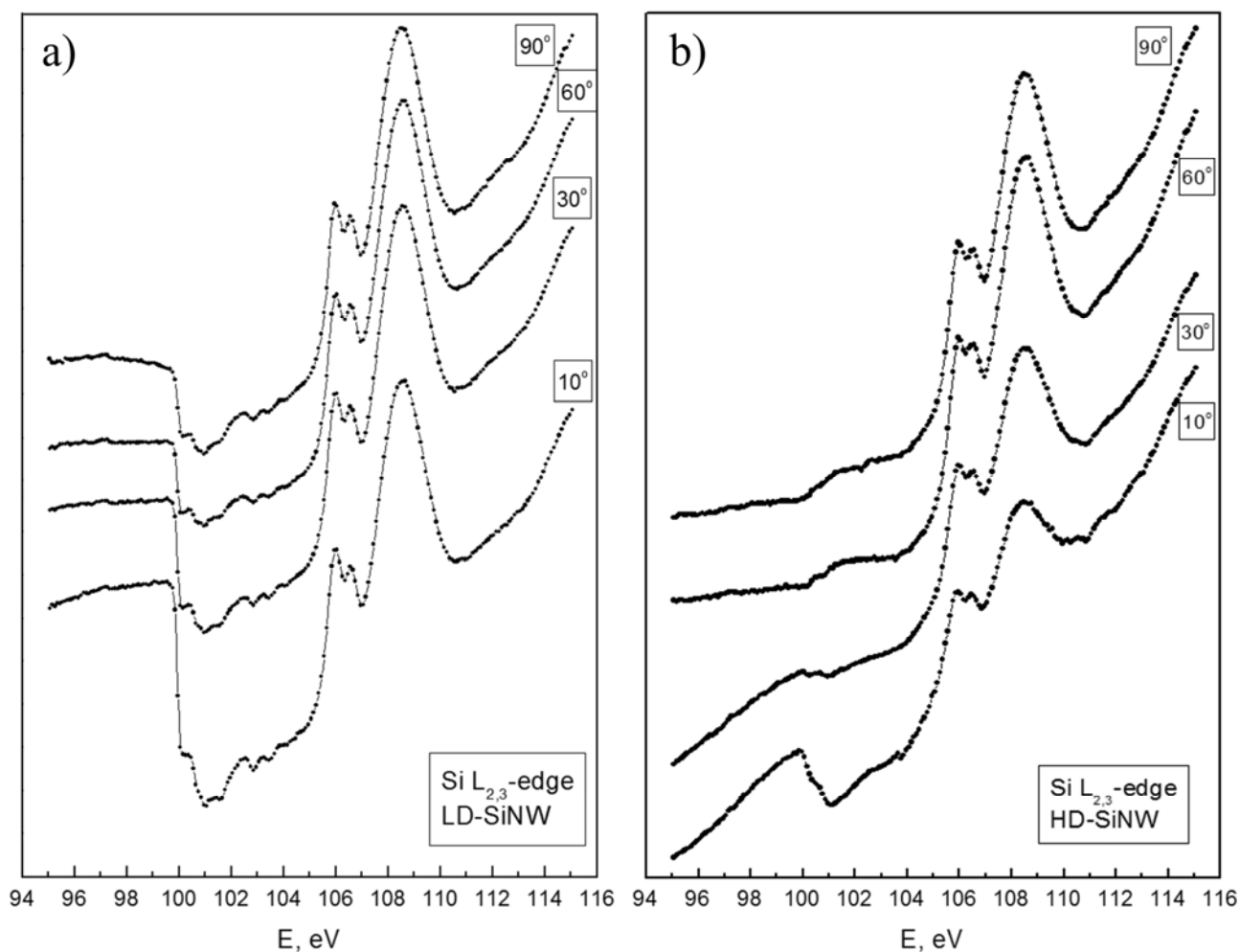


Рисунок 52. Si  $L_{2,3}$  XANES спектры при разных углах скольжения синхротронного излучения  $\theta = 90^\circ, 60^\circ, 30^\circ, 10^\circ$  образцов: а) LD-SiNW, б) HD-SiNW [155].

Для уточнения картины наблюдаемой аномалии нами были зарегистрированы Si  $L_{2,3}$  - спектры XANES в широком диапазоне углов скольжения  $\theta = 90^\circ, 60^\circ, 30^\circ, 10^\circ$  для LD-SiNW (Рисунок 52а). С уменьшением угла наблюдаемая аномалия усиливается, то есть провал в области края поглощения увеличивается и проявляется иначе, чем наблюдалось ранее при взаимодействии синхротронного излучения с массивами нанокристаллов кремния. В самом деле, в работе [158] наблюдалась инверсия всей тонкой структуры края поглощения в области элементарного кремния в широком диапазоне углов скольжения, и лишь при малых углах скольжения провал исчезал и восстанавливался обычный край поглощения кремния.

В нашем случае при  $h\nu \approx 99.9$  эВ ( $\lambda = 12.4$  nm) в спектре наблюдается

резкий провал с инверсией интенсивности СКВ и далее до  $h\nu \approx 101.5$  eV с сохранением тонкой структуры обращенного СКВ. При этом обращает на себя внимание тот факт, что наблюдаемая тонкая структура в области 100.5 – 104.5 eV находится в противофазе к тонкой структуре XANES в c-Si (Рисунок 51 вставка). Регистрация спектров Si  $L_{2,3}$  XANES образца LD-SiNW при уменьшении углов скольжения СИ приводит к усилению провала (Рисунок 52а), а не к нормализации спектра, как это наблюдалось ранее в работе [157]. То есть в нашем случае мы, безусловно, наблюдаем результат аномального взаимодействия синхротронного излучения со структурой поверхности и приповерхностных слоев образца LD-SiNW, но природа этого взаимодействия отличается от наблюдаемого ранее в структурах с нанокристаллами 0D размерности [157].

Для объяснения природы наблюдаемой аномалии на Рисунке 53 схематически показано модельное представление взаимодействия синхротронного излучения с исследуемой структурой образцов НК при разных углах скольжения СИ. В случае нормальной геометрии съемки поверхность образца и торцевые поверхности нитей ориентированы по отношению к СИ так, что при углах  $\theta_1 \sim 90^\circ$  (представление 1 на Рисунке 53) СИ скользит по боковым поверхностям цилиндрических нитей НК. При этом каждая отдельно взятая нить ориентирована боковой поверхностью по отношению к падающему пучку под малым скользящим углом так, что для нее угол скольжения СИ  $\theta_1' = 90^\circ - \theta_1$ , так что часть СИ падает на боковую поверхность отдельно взятой нити под очень малым углом. Таким образом, спектр XANES складывается из сигнала, регистрируемого при нормальном (меньшая часть излучения) и малом углах скольжения (большая часть) одновременно.

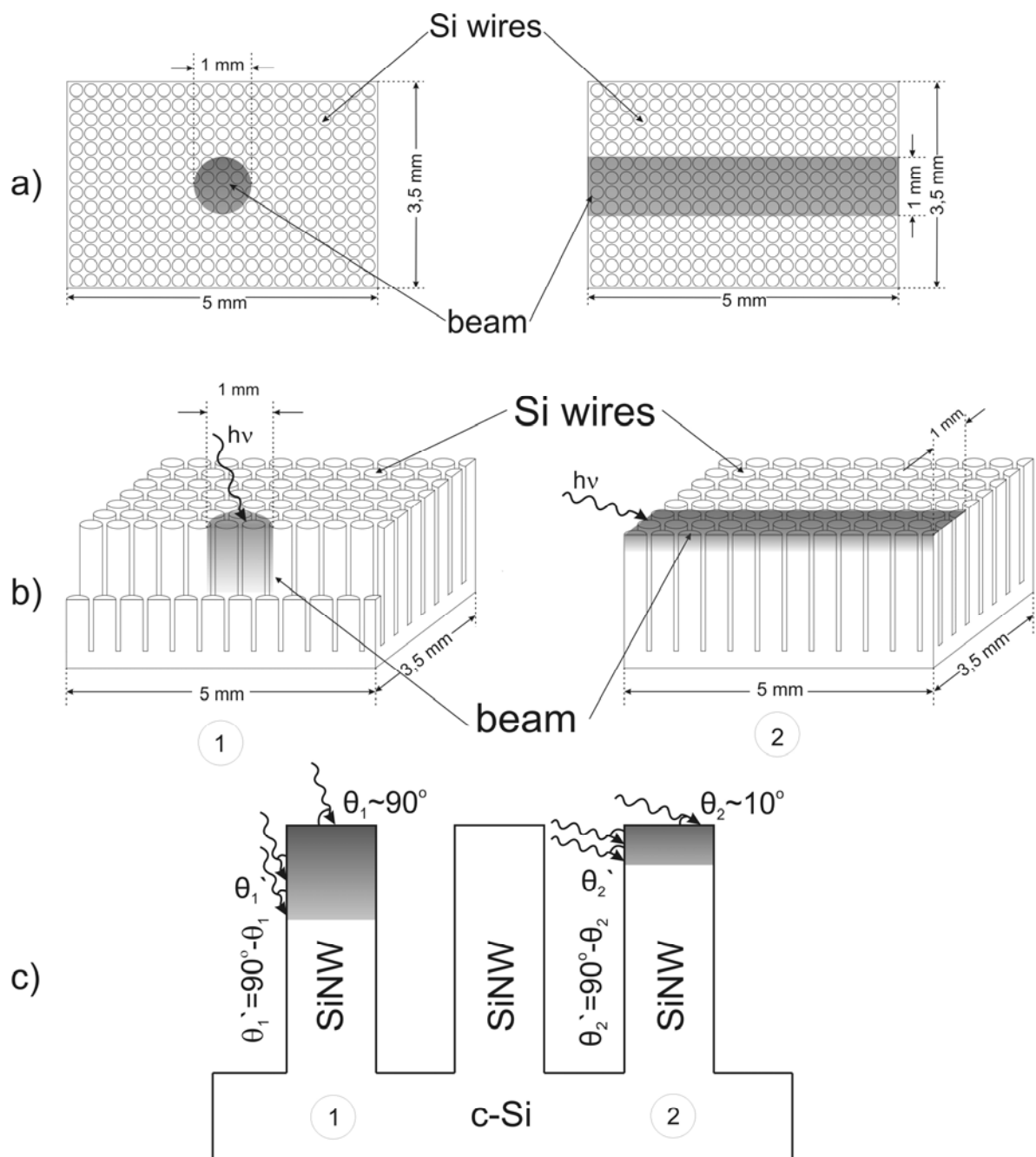


Рисунок 53. Модельные представления для случаев различной геометрии падения СИ на поверхность массива нитей образца LD-SiNW. а - вид на поверхность образца, б - вид на скол образца, с - вид на отдельные нити.

Другая ситуация наблюдается при малом угле скольжения по отношению к поверхности всего образца ( $\theta_2 \sim 10^\circ$ , представление 2 на Рисунке 53). В этом случае каждая отдельно взятая нить ориентирована боковой поверхностью по отношению к падающему пучку так, что для нее угол скольжения СИ  $\theta_2' = 90^\circ - \theta_2$ , то есть большая часть СИ падает на боковую поверхность нитей почти нормально (Рисунок 53), а меньшая часть падает на торцевую поверхность нитей под малым углом  $\theta_2$ .



Учитывая эти геометрические особенности падения излучения на нити, а также тот факт, что тонкая структура спектра XANES образца LD-SiNW противоположна таковой в эталонном c-Si (одной и той же энергии соответствуют минимумы одного спектра и максимумы другого, см. вставку к Рисунку 51) можно предположить следующее. Излучение, которое падает на торцевую поверхность нити будет проходить в объем нити и поглощаться. Часть этого излучения будет поглощаться на поверхности и сопровождаться выходом фото- и Оже-электронов. Излучение, падающее на боковую поверхность нитей при достаточно большем угле скольжения будет проходить через нить и поглощаться. При небольшом диаметре нити часть излучения будет проходить через нить и соответственно может вызывать выход электронов на обратной стороне. Количество таких фотонов и, следовательно, вылетающих фото- и Оже-электронов пропорционально коэффициенту пропускания излучения с данной длиной волны. Т.к. спектральный ход коэффициента пропускания будет обратен ходу коэффициента поглощения, то в наших экспериментах для образца LD-SiNW мы и наблюдаем обращенную картину. Уменьшение угла скольжения с  $\theta_1$  до  $\theta_2$  (Рисунок 53) увеличивает долю излучения, падающего на боковую поверхность нанонитей под большим углом, и возможность его прохождения через нить. Такой механизм возможен только в случае тонких нитей  $\sim 100$  нм LD-SiNW, т.к. их толщина в несколько раз меньше слоя полного ослабления рентгеновских лучей с данной энергией ( $\sim 690$  нм), если учесть коэффициент поглощения рентгеновских лучей [161].

В случае с HD-SiNW, согласно Рисунок 23, толщина нитей возрастает в 4-5 раз и вероятность прохождения через них фотонов рассматриваемой энергии резко падает. Основным механизмом формирования XANES становится выброс фото- и Оже-электронов с поверхности нитей так, как это происходит в объемном материале.

#### **4.4 Спектры квантового выхода в жесткой рентгеновской области К-края поглощения нитевидного кремния Si K**

Приведенные рассуждения не подтверждают данные XANES в другой, более

жесткой рентгеновской области синхротронного излучения, т.е. в области Si  $K$  – краев поглощения кремния, возникающих при вырывании электронов с самого глубокого основного  $1s$ -уровня кремния на свободные  $p$ -состояния зоны проводимости в соответствии с дипольным приближением. Глубина анализа при зондировании исследуемых образцов синхротронным излучением в диапазоне около 2-х КэВ в области  $K$ -края поглощения кремния увеличивается до нескольких десятков нанометров.

Для образцов HD-SiNW и LD-SiNW нами были зарегистрированы XANES Si  $K$  — спектры кремния, которые представлены на Рисунке 54 совместно со спектрами эталонных образцов [155]. Первый пик  $K$ -края элементарного кремния (максимум А) в спектрах XANES соответствует энергии  $\sim 1842$  эВ, тогда как главный максимум  $K$ -края поглощения  $\text{SiO}_2$  (максимум В) значительно сдвинут в сторону больших энергий ( $\sim 1848$  эВ). Наличие первого максимума поглощения А в  $K$ -спектре  $\text{SiO}_2$  при энергии  $\sim 1842$  эВ обусловлено поглощением жесткого излучения СИ монокристаллической подложкой, на которой был выращен тонкий слой термического оксида кремния.

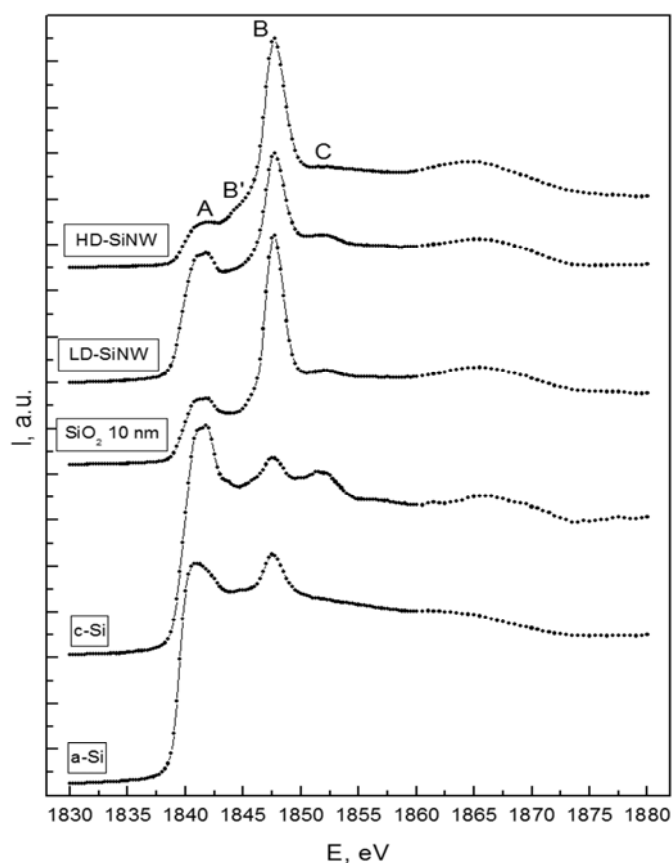


Рисунок 54. Si  $K$  XANES спектры образцов HD-SiNW, LD-SiNW и эталонов a-Si, c-Si, SiO<sub>2</sub> 10 нм [155].

Отметим, что наличие заметного второго пика поглощения при 1848 эВ, соответствующего главному максимуму К - края  $\text{SiO}_2$ , на спектрах XANES кристаллического и аморфного кремния вызвано наличием слоев естественного оксида кремния на поверхности образцов. Следующий третий максимум С при энергии  $\sim 1852$  эВ характерен только для кристаллического кремния с-Si [163]. Такое энергетическое распределение интенсивности в спектрах XANES эталонных образцов кремния позволяет однозначно определить вклад оксида кремния [142, 164] в состав анализируемого слоя образцов, а также наличие беспорядка в структурной сетке исследуемого кремниевого объекта, учитывая тот факт, что спектральная особенность С ( $\sim 1852$  эВ), обусловленная многочастичным рассеянием на атомах кремния [163], свойственна лишь кристаллическому Si, обладающему дальним порядком,

Поскольку длина волны для фотонов СИ в области Si К – края почти в 20 раз меньше, чем в области Si  $L_{2,3}$  - края, то толщина слоя полного поглощения будет многократно превышать не только толщину нанонити в LD-SiNW, но и в HD-SiNW. Это приводит к тому, что форма XANES будет определяться выходом фото- и Оже-электронов (глубина информативного слоя для Si К XANES  $\sim 65$  нм, согласно [142]). При этом представленные на Рисунке 54 результаты показывают, что в слое толщиной 65 нм содержание элементарного кремния (главный максимум  $\sim 1842$  eV) в кристаллическом состоянии существенно выше в образце LD-SiNW, судя по наличию максимума С ( $h\nu \sim 1852$  eV),.

Сопоставление относительных интенсивностей максимума А (элементарный кремний) и В ( $\text{SiO}_2$ ) спектров Si К – XANES от образцов НК LD-SiNW и HD-SiNW с эталонным спектром 10-ти нанометрового слоя  $\text{SiO}_2$  (10 нм) на пластине с-Si свидетельствует о том, что толщина оксидного слоя в образце LD-SiNW на подложке с низкой степенью легирования меньше 10 нм, а в образце HD-SiNW на подложке с высокой степенью легирования – больше 10 нм. Наконец, отметим наличие дополнительной особенности В' в тонкой структуре XANES Si К спектра образца HD-SiNW при  $\sim 1845$  эВ. Согласно [161, 165], этот пик указывает на заметное присутствие субоксидов кремния, что находится в хорошем согласии с данными УМРЭС (Таблица 2) для образца HD-SiNW с более развитой морфологией.

#### 4.4 Выводы по 4-ой главе

1. Проведенные исследования образцов нитевидного кремния, полученных методом металл-ассистированного жидкофазного химического травления, показали, что при использовании данного метода образуются разные по своей морфологии, субструктуре и фазовому составу нанонити в зависимости от времени травления и степени легирования подложки.

2. В случае выращивания нанонитей кремния методом MAWCE на низколегированной подложке (образец LD-SiNW) нанонити представляют собой кристаллические стержни, покрытые диоксидным слоем толщиной около 5-ти нм.

3. При регистрации спектров квантового выхода рентгеновского фотоэффекта и нормальном падении синхротронного излучения на образец LD-SiNW в ультрамягкой рентгеновской области спектра поглощения Si  $L_{2,3}$  элементарного кремния наблюдается аномальный провал интенсивности с необращаемой инверсией тонкой структуры спектра поглощения, увеличивающийся с уменьшением угла скольжения синхротронного излучения. Данный эффект обусловлен малой толщиной нитей  $\leq 100$  нм, пропускающих через себя значительную часть СИ и позволяющих регистрировать таким образом XANES Si  $L_{2,3}$  - спектры «на прохождение», т.е. спектры пропускания.

4. В образце HD-SiNW, выращенном на высоколегированной подложке и большем времени травления, нанонити представляют кораллоподобные структуры, содержащие разориентированные нанокристаллы кремния, покрытые толстым слоем (более 10 нм) диоксида и субоксидов кремния.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ РАБОТЫ

Исследуемые в работе современные низкоразмерные наноструктуры кремний-на-изоляторе (КНИ) и нитевидный кремний (НК) являются перспективными материалами в области микро-, наноэлектроники и фотоники и их исследования актуальны благодаря постоянно возникающим новым областям применения, поскольку кремниевая технология остаётся по-прежнему преобладающей.

Выбранные для исследований низкоразмерных структур КНИ и НК рентгеноспектральные методы УМРЭС (USXES) и СКВ (XANES) обладают рядом неоспоримых преимуществ.

Метод USXES обладает не только уникальным свойством локальной чувствительности к химической связи исследуемого элемента, но и позволяет исследовать послойно без разрушения все более толстые поверхностные слои образца путем увеличения ускоряющего высокого напряжения на разборной рентгеновской трубке уникального спектрометра-монокроматора РСМ-500 с исследуемым образцом на ее аноде.

В области энергий, соответствующих интервалу околопорогового поглощения XANES (50-100 эВ от главного края поглощения), фотоэлектрон обладает небольшой кинетической энергией, и это позволяет вовлекать в процесс рассеяния достаточно большое количество атомов окружения, находящихся на значительных расстояниях от поглощающего. Поэтому тонкая структура спектров XANES является результатом интерференции первичной фотоэлектронной волны, выходящей из поглощающего атома, и вторичных, многократно отраженных от соседних атомов. В результате интерференционные эффекты взаимодействия первичной и отраженной волн зависят от взаимного расположения поглощающего атома и атомов окружения. И, несмотря на трудности интерпретации, тонкая структура спектров XANES и ее качественное изменение при переходе от одного объекта к другому используются для изучения ближайшего локального окружения поглощающего атома и степени его окружения.

С использованием всех преимуществ используемых рентгеноспектральных методов для исследования электронно-энергетического строения низкоразмерных объектов были получены изложенные выше результаты, по которым сделаны следующие выводы:

1. В структуре КНИ, содержащей нерастянутый слой Si, наблюдается эффект интерференции синхротронного излучения, как и в структуре КНИ с растянутым слоем Si. При углах скольжения  $CI < 21^\circ$  в предкраевой области главного края поглощения СКВ Si  $L_{2,3}$  – XANES обнаруживается образование стоячих рентгеновских волн с длиной волны  $\lambda \sim 12 - 20$  нм и плавными колебаниями интенсивности электромагнитного поля СИ.

2. Возникновение интерференции СИ не зависит от деформации кристаллической решетки слоя кремния, выращенного на изоляторе  $SiO_2$ , но обусловлено толщиной этого слоя, соизмеримой с длиной волны СИ.

3. Предложена модель тетрагонального искажения кубической кристаллической решетки кремния, положенная в основу расчета методом ЛППВ, показывающего на суммарное уменьшение ширины запрещенной зоны в растянутом слое кремния на 0,13 eV по сравнению с нерастянутым. Экспериментально это проявляется в появлении «хвостов» плотности локализованных состояний вблизи потолка ВЗ и дна ЗП в КНИ с растянутым слоем кремния.

4. Установлена зависимость морфологии, субструктуры и фазового состава нитевидных нанокристаллов от степени легирования подложки Si(100) и времени ее травления методом MAWCE.

5. В случае формирования массивов нитевидных кристаллов НК методом MAWCE на низколегированной подложке Si(100) нанонити толщиной  $\leq 100$  нм (образец LD-SiNW) представляют собой кристаллические стержни, покрытые оксидным слоем толщиной около 5-ти нм.

6. На высоколегированной подложке и при большом времени травления, образуются нанонити субмикронной толщины и кораллоподобной структуры, состоящие из разориентированных нанокристаллов кремния, покрытых толстым

слоем (более 10 нм) оксидов кремния.

7. При регистрации спектров квантового выхода рентгеновского фотоэффекта и нормальном падении синхротронного излучения на образец LD-SiNW с массивом нанонитей в ультрамягкой рентгеновской области спектра поглощения Si  $L_{2,3}$  элементарного кремния наблюдается аномальный провал интенсивности с инверсией тонкой структуры спектра поглощения, увеличивающийся с уменьшением угла скольжения синхротронного излучения.

8. Эффект необращаемой инверсии интенсивности главного  $L_{2,3}$  - края поглощения кремния во всем интервале углов скольжения СИ от нормального до близкого к нулевому обусловлен малой толщиной нитей  $\leq 100$  нм, пропускающих через себя значительную часть СИ и позволяющих регистрировать таким образом XANES Si  $L_{2,3}$  - спектры «на прохождение», т.е. спектры пропускания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B. Bhushan Springer Handbook of Nanotechnology. - Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2007. - P. 1916.
2. Akio N. 1800v non-latch-up bipolar-mode MOSFETs (IGBT) fabricated by silicon wafer direct bonding / N. Akio, Y. Yochihiro, W. Kiminori, O. Hiromichi, S. Masaru // Extend. Abstrs 18 (1988 Ynt.). Conf. State Devices and Mater., Tokyo. 20 – 22, 1986. P. 88 – 92.
3. Nakadawa A. 1800v Bipolar-Mode MOSFETs (IGBT) / A. Nakadawa, K. Ymamura, K. Furukawa // Toshiba Review. № 161 (34), 1987.
4. Pandy R. Large-area defect-free silicon-on-insulator films by zone-melt recrystallization / R. Pandy, A. Martinez // Appl. Phys. Lett. - 1988. - Vol. 52. - P. 901 - 903.
5. Skorupa W. Ion beam processing for silicon-on-insulator. Physical and Technical problems of SOI Structures and Devices / W. Skorupa, J.P. Colinge et al. // Kluwer Academic Publishers. NATO ASI Series 3. High Technology. - 1995. - Vol. 4. - P. 39 – 54.
6. Tong Q.-Y. Model of Low-Temperature Wafer Bonding And Its Applications / Q.-Y. Tong, U. A. Goesele // J. Electrochem. Soc. - 1996. - Vol. 143, N.5. - P. 1773 – 1779.
7. Tong Q.-Y. Wafer Bonding And Layer Splitting for Microsystem / Q.-Y. Tong, U. Goesele // Adv. Mater. - 1999. - Vol. 11, N.17. - P. 1409 – 1425.
8. Britten J.A. A moving-zone Marangoni drying process for critical cleaning and wet processing / J.A. Britten // Solid State Technology. - 1997. - Vol. 40, № 10. - P. 143 – 148.
9. 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. - Vol. 38. - P. 365 – 367



10. Allen L.P. Fundamental Material Analysis and SIMOX Improvement as a Function of Independent Implant Parameter Control / L.P. Allen, M. Farley, R. Datta, K.S. Jones et al. // IEEE SOI Conference. - 1996. P. 32 – 33.
11. Maszara W.P. Silicon-on-Insulator by Wafer Bonding: a Review / W.P. Maszara // J. Electrochem.Soc. - 1991. - Vol. 138, N.1. - P. 341 – 347.
12. 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
13. Furuhawa M. Silicon-to-Silicon direct bonding method / M. Furuhawa // J. Appl. Phys. - 1986. - Vol. 60, N.8. - P. 2987 – 2989.
14. Field L.A. Low-temperature silicon-silicon bonding with oxides / L.A. Field, R.S. Muller // Acts polytechn. seand. Elec. End. Sr. - 1988. - Vol. 63. - P. 151 – 153.
15. Maszara W.P. Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator / W.P. Maszara, G. Goetz, A. Cavigilia, J.B. // J. Appl. Phys. - 1988. - Vol. 64, N.10. - P. 1943 – 1950.
16. Суворов А.Л. Технологии структур кремний на изоляторе: монография / А.Л. Суворов, Б.Ю. Богданович, А.Г. Залужный, В.И. Графутин, В.В. Калугин, А.В. Нестерович, Е.П. Прокопьев, С.П. Тимошенко, Ю.А. Чаплыгин. - Москва: МИЭТ, 2004. - 407 с.
17. Chung I.-Y. A new SOI inverter for low power applications / I.-Y. Chung, Y.-J. Park, H.-S. Min // Proceedings 1996 IEEE International SOI Conference, Oct. 1996.
18. Cristoloveanu S. A review of the pseudo-MOS transistor in SOI wafers: operation, parameter extraction, and applications / S. Cristoloveanu, D. Munteanu, M.S.T. Liu // IEEE Transactions on electron devices. - 2000. - Vol. 47, N.5. - P. 1018 – 1027.
19. Nikolaides M.G. Characterization of a silicon-on-insulator based thin film resistor in electrolyte solutions for sensor applications / M.G. Nikolaides, S. Rauschenbach, A.R. Bausch // J. Appl. Phys. - 2004. - Vol. 95, N.7. - P. 3811 – 3815.

20. Roy K. Double-gate SOI devices for low-power & high performance applications / K. Roy, H. Mahmoodi, Mukhopadhyay, H. Ananthan, A. Bansal, and T. Cakici // Proceedings of the 19<sup>th</sup> International Conference on VLSI Design. 2006.
21. Gentinne B. Fully depleted SOI-CMOS technology for high temperature IC applications / B. Gentinne, J.-P. Eggermont, D. Flandre, J.-P. Colinge // Materials Science and Engineering B. - 1997. - Vol. 46. - P. 1- 7.
22. Kim J. High-performance 3D on-chip inductors in SOI CMOS technology for monolithic RF circuit applications / J. Kim, J.-O. Plouchart, N. Zamdmer, N. Fong, L.-H. Lu, Y. Tan, K.A. Jenkins, M. Sherony, R. Groves, M. Kumar, A. Ray // IEEE Radio Frequency Integrated Circuits Symposium. 2003.
23. Rozeau O. SOI technologies overview for low-power low-voltage radio-frequency applications / O. Rozeau, J. Jomaah, S. Haendler, J. Boussey, F. Balestra // Analog integrated circuits and signal processing. - 2000. - Vol. 25. - P. 93 – 114.
24. Наумова О.В. Нанотранзисторы кремний-на-изоляторе: перспективы и проблемы реализации / О.В. Наумова, И.В. Антонова, В.П. Попов, Ю.В. Настаушев, Т.А. Гаврилова, Л.В. Литвин, А.Л. Асеев // Физика и техника полупроводников. - 2003. - Т. 37, В. 10. - С. 1253 - 1259.
25. Наумова О.В. КНИ-нанотранзисторы с двумя независимо управляемыми затворами / О.В. Наумова, М.А. Ильницкий, Л.Н. Сафронов, В.П. Попов // Физика и техника полупроводников. - 2007. Т. 41, В. 1. - С. 104 - 111.
26. Jalali B. Advances in silicon-on-insulator optoelectronics / B. Jalali, S. Yegnanarayanan, T. Yoon, T. Yoshimoto, I. Rendina, F. Coppinger // IEEE Journal of selected topics in quantum electronics. - 1998. - Vol. 4, N.6. - P. 938 – 947.
27. Almeida V.R. All-optical control of light on a silicon chip / V.R. Almeida, C.A. Barrios, R.R. Panepucci, M. Lipson // Letters to nature. - 2004. - Vol. 431. - P. 1081 – 1084.
28. Bogaerts W. Basic structures for photonic integrated circuits in Silicon-on-insulator / W. Bogaerts, D. Taillaert, B. Luysaert, P. Dumon, J. Van Campenhout,

- P. Bienstman, D. Van Thourhout and R. Baets // OPTICS EXPRESS. - 2004. - Vol. 12, N.8. - P. 1583 – 1591.
29. Taillaert D. Compact efficient broadband grating coupler for silicon-on-insulator waveguides / D. Taillaert, P. Bienstman, R. Baets // OPTICS EXPRESS. - 2004. - Vol. 29, N.23. - P. 2749 – 2751.
30. Van Laere F. Compact focusing grating couplers for silicon-on-insulator integrated circuits / F. Van Laere, T. Claes, J. Schrauwen, S. Scheerlinck, W. Bogaerts, D. Taillaert, L. O'Faolain, D. Van Thourhout, R. Baets // IEEE PHOTONIC TECHNOLOGY LETTERS. - 2007. - Vol. 19, N.23. - P. 1919 – 1921.
31. Palai G. Efficient silicon grating for SOI applications / G. Palai, S.K. Tripathy // Optics. - 2013. - Vol. 124. - P. 2645 – 2649.
32. Baehr-Jones T. High-Q optical resonators in SOI based slot waveguides / T. Baehr-Jones, M. Hochberg, C. Walker, A. Scherer // Applied Physics Letters. - 2005. - Vol. 86. - P. 081101(3).
33. Vlasov Y.A. Losses in single-mode silicon-on-insulator strip waveguides and bends / Y.A. Vlasov, S.J. McNab // OPTICS EXPRESS. - 2004. - Vol. 12, N.8. - P. 1622 – 1631.
34. Bogaerts W. Nanophotonic waveguides in SOI fabricated with CMOS technology / W. Bogaerts, R. Baets, P. Dumon, V. Wiaux, S. Beckx, D. Taillaert, B. Luyssaert, J. Van Campenhout, P. Bienstman, D. Van Thourhout // Journal of Lightwave Technology. - 2005. - Vol. 23, N.1. - P. 401 – 412.
35. Yim T. 31GHz Ge *n-i-p* waveguide photodetectors on silicon-on-insulator substrate / T. Yim, R. Cohen, M.M. Morse, G. Sarid, Y. Chetrit, D. Rubin, M.J. Paniccia // OPTICS EXPRESS. - 2007. - Vol. 15, N.21. - P. 13965 – 13971.
36. Bogaerts W. Silicon-on-Insulator Spectral Filters Fabricated with CMOS technology / W. Bogaerts, S.K. Selvaraja, P. Dumon, J. Brouckaert, K. De Vos, D. Van Thourhout, R. Baets // IEEE Journal of selected topics in quantum electronics. - 2010. - Vol. 16, N.1. - P. 33 – 44.

37. Nikolaides M.G. SOI based thin film res for chem and bio sensor applications M.G. Nikolaides, S. Rauschenbach, S. Lubner, K. Buchholz, M. Tornow, G. Abstreiter, A.R. Bausch // CHEMPHYSICHEM. - 2003. - Vol. 4. - P. 1104 – 1106.
38. De Vos K. Silicon-on-insulator microring resonator for sensitive and label-free biosensing / K. De Vos, I. Bartolozzi, E. Schacht, P. Bienstman, R. Baets // OPTICS EXPRESS. - 2007. - Vol. 15, N.12. - P. 7610 – 7615.
39. Зебрев, Г.И. Радиационные эффекты в кремниевых ИС высокой степени интеграции / Г.И. Зебрев. - Москва: НИЯУ МИФИ, 2010. – 148 с.
40. Петросянц К.О. Компактная макромодель КНИ/КНС МОП-транзистора, учитывающая радиационные эффекты / К.О. Петросянц, Л.М. Самбурский, И.А. Харитонов, А.П. Ятманов // Известия вузов. Электроника. Микроэлектронные приборы и системы. - 2011. - №1(87). - С. 20 – 28.
41. Щербачёв К.Д. Особенности образования радиационных дефектов в слое кремния структур "кремний на изоляторе" / К.Д. Щербачёв, В.Т. Бублик, В.Н. Мордкович, Д.М. Пажин // Физика и техника полупроводников. - 2011. Т. 45, В. 6. - С. 754 – 758.
42. Кривулин Н.О. Влияние дефектов на механические свойства эпитаксиальных слоёв кремния на сапфире / Н.О. Кривулин, Д.А. Павлов, П.А. Шиляев, Е.В. Коротков, В.А. Гладышева, А.И. Бобров // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Физика твёрдого тела. - 2012. №3 (1). - С. 30 – 33.
43. Lee M. L. Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors / M. L. Lee, E.A. Fitzgerald, M.T. Bultara, M.T. Currie, A. Lochtefeld // J. Appl. Phys. - 2005. - Vol. 97. 011101 (27).
44. Yuan H. C. High-speed strained-single-crystal-silicon thin-film transistors on flexible polymers / H. C. Yuan, Z. Ma, M.M. Roberts, D.E. Savage, and, M.G. Lagally // J. Appl. Phys. - 2006. -Vol. 100. 013708 (6)
45. Smith C. S. "Piezoresistance effect in germanium and silicon" / C. S. Smith // Phys. Rev. - 1954. - Vol. 94, N.1. - P. 42 – 49.

46. Colman D. Mobility anisotropy and piezoresistance in silicon p-type inversion layers / D. Colman, R. T. Bate, and J. P. Mize J. // *Appl. Phys.* - 1968. - Vol. 39, N.4. - P. 1923–1931.
47. Dorda G. Many-valley interactions in n-type silicon inversion layers / G. Dorda, I. Eisele, and H. Gesch // *Phys. Rev. B (Solid State)*. - 1978. - Vol. 17, N.4. - P. 1785–1798.
48. Craddock R. Sensors based on silicon strain gauges / R. Craddock // in *IEE Colloq. Sens. Via Strain*. - 1993. p. 5/1.
49. Vogelsang T. Electron mobilities and high-field drift velocities in strained silicon on silicon-germanium substrates / T. Vogelsang and K. R. Hofmann // in *Proc. Device Res. Conf. Dig.* - 1992. P. 0\_34.
50. Welser J. Electron mobility enhancement in strained-Si n-type metal-oxide-semiconductor field-effect transistors / J. Welser, J. L. Hoyt, and J. F. Gibbons // *IEEE Electron Device Lett.* - 1994. - Vol. 15, N.3. - P. 100–102.
51. Hu S. M. Stress-related problems in silicon technology / S. M. Hu // *J. Appl. Phys.* - 1991. - Vol. 70, N.6. - P. R53–R80.
52. Huang C. L. A new technique for measuring MOSFET inversion layer mobility / C. L. Huang, J. V. Faricelli, and N. D. Arora // *IEEE Trans. Electron Devices*. - 1993. - Vol. 40, N.6. - P. 1134–1139.
53. Tiwari S. Hole mobility improvement in silicon-on-insulator and bulk silicon transistors using local strain / S. Tiwari, M. V. Fischetti, P. M. Mooney, and J. Welser // *IEDM Tech. Dig.* - 1997. - P. 939.
54. Ota K. Novel locally strained channel technique for high performance 55 nm CMOS / K. Ota, K. Sugihara, H. Sayama, T. Uchida, H. Oda, T. Eimori, H. Morimoto, and Y. Inoue // *IEDM Tech. Dig.* - 2002. - P. 27–30.
55. Ghani T. A 90 nm high volume manufacturing logic technology featuring novel 45 nm gate length strained silicon CMOS transistors / T. Ghani, M. Armstrong, C. Auth, M. Bost, P. Charvat, G. Glass, T. Hoffmann, K. Johnson, C. Kenyon, J. Klaus, B. McIntyre, K. Mistry, A. Murthy, J. Sandford, M. Silberstein, S.

- Sivakumar, P. Smith, K. Zawadzki, S. Thompson, and M. Bohr // IEDM Tech. Dig. - 2003. - P. 11.6.1.
56. Chidambaram P. R. 35% drive current improvement from recessed-SiGe drain extensions on 37 nm gate length PMOS / P. R. Chidambaram, B. A. Smith, L. H. Hall, H. Bu, S. Chakravarthi, Y. Kim, A. V. Samoilov, A. T. Kim, P. J. Jones, R. B. Irwin, M. J. Kim, A. L. P. Rotondaro, C. F. Machala, and D. T. Grider // VLSI Symp. Tech. Dig. - 2004. - P. 48.
57. Chan V. High speed 45 nm gate length CMOSFETs integrated into a 90 nm bulk technology incorporating strain engineering / V. Chan, R. Rengarajan, N. Rovedo, J. Wei, T. Hook, P. Nguyen, C. Jia, E. Nowak, C. Xiang-Dong, D. Lea, A. Chakravarti, V. Ku, S. Yang, A. Steegen, C. Baiocco, P. Shafer, N. Hung, H. Shih-Fen, and C. Wann // IEDM Tech. Dig. - 2003. - P. 3.8.1.
58. Khamankar R. An enhanced 90 nm high performance technology with strong performance improvements from stress and mobility increase through simple process changes / R. Khamankar, H. Bu, C. Bowen, S. Chakravarthi, P. R. Chidambaram, M. Bevan, A. Krishnan, H. Niimi, B. Smith, J. Blatchford, B. Hornung, J. P. Lu, P. Nicollian, B. Kirkpatrick, D. Miles, M. Hewson, D. Farber, L. Hall, H. Alshareef, A. Varghese, A. Gurba, V. Ukraintsev, B. Rathsack, J. DeLoach, J. Tran, C. Kaneshige, M. Somervell, S. Aur, C. Machala, and T. Grider // VLSI Symp. Tech. Dig. - 2004. - P. 162.
59. Mistry K. Delaying forever: Uniaxial strained silicon transistors in a 90 nm CMOS technology / K. Mistry, M. Armstrong, C. Auth, S. Cea, T. Coan, T. Ghani, T. Hoffmann, A. Murthy, J. Sandford, R. Shaheed, K. Zawadzki, K. Zhang, S. Thompson, and M. Bohr // VLSI Symp. Tech. Dig. - 2004. - P. 50.
60. Thompson S. E. A logic nanotechnology featuring strained silicon / S. E. Thompson, M. Armstrong, C. Auth, S. Cea, R. Chau, G. Glass, T. Hoffman, J. Klaus, M. Zhiyong, B. McIntyre, A. Murthy, B. Obradovic, L. Shifren, S. Sivakumar, S. Tyagi, T. Ghani, K. Mistry, M. Bohr, and Y. El-Mansy // IEEE Electron Device Lett. - 2004. - Vol. 25, N.4. - P. 191–193.

61. Mushtenko S. V. Electronic states formed by a kink on a 60° dislocation in silicon / S. V. Mushtenko // *Sov. Phys. — Solid State*. - 1991. - Vol. 33, №3. - P. 551.
62. Radzimski Z. J. Recombination at clean and decorated misfit dislocations / Z. J. Radzimski, T. Q. Zhou, A. Buczkowski, G. A. Rozgonyi, D. Finn, L. G. Hellwig, and J. A. Ross // *Appl. Phys. Lett.* - 1992. - Vol. 60, N.9. - P. 1096–1098.
63. Fiorenza J. G. Film thickness constraints for manufacturable strained silicon CMOS / J. G. Fiorenza, G. Braithwaite, C. W. Leitz, M. T. Currie, J. Yap, F. Singaporewala, V. K. Yang, T. A. Langdo, J. Carlin, M. Somerville, A. Lochtefeld, H. Badawi, and M. T. Bulsara // *Semicond. Sci. Technol.* - 2004. - Vol. 19, N.1. - P. L4–L8.
64. Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers / L.T. Canham // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. - Vol. 57, N.10. - P. 1046 – 1048.
65. Halimaoui Electroluminescence in the visible range during anodic oxidation of porous silicon films / A. Halimaoui et. al. // *Appl. Phys.Lett.* – 1991. - Vol. 59, N.3. - P. 304 – 306.
66. Морозов Г.К. К вопросу о механизме формирования пористого кремния / Г.К. Морозов, А.В. Жерздев // *Российская академия наук.* – 1994. – Т. 28, №6.
67. Mouffak Z. Quantum size effect from n-type porous silicon / Z. Mouffak et. al. // *Microelectronic Engineering.* – 1998. – Vol. 43 – 44. – P. 655 – 659.
68. Jung K.H. Developments in Luminescent Porous Si / K.H. Jung, S. Shin, D.L. Kwong // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – Vol.140, №10. – P. 3046 – 3064.
69. Kurmaev E.Z. Local structure of porous silicon studied by means of X-Ray emission spectroscopy / E.Z. Kurmaev et. al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 65. – P. 183 – 189.
70. Образцов А.Н. Сравнительное исследование оптических свойств пористого кремния и оксидов SiO и SiO<sub>2</sub> / А.Н. Образцов и др. // *Физика и техника полупроводников.* – 1999. – Т.33, №3. – С. 322 – 326.
71. Шалимова К. В. Физика полупроводников / К. В. Шалимова. - Москва: Энергия, 1971. - 310 с.

72. Киреев П. С. Физика полупроводников / П. С. Киреев. - Москва: Высшая школа, 1975. - 583 с.
73. Lehmann V. Porous silicon formation: A quantum wire effect / V. Lehmann, U. Gosele // Appl. Phys. Lett. – 1991. – Vol. 58, N.8. - P. 856 - 858.
74. John G. C. Theory of the photoluminescence spectra of porous silicon / G. C. John, V. A. Singh // Physical Review B. – 1994. – Vol. 50, N.8. – P.5329 – 5334.
75. Cui Y. Diameter-controlled synthesis of single crystal silicon nanowires / Y. Cui, L.J. Lauhon, M.S. Gudixsen, J. Wang, C.M. Lieber // Appl. Phys.Lett. - 2001. - Vol. 78, N.15. -P. 2214 - 2216.
76. Duan X. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices / X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C.M. Lieber // Nature. - 2001. - Vol. 409. - P. 66 - 69.
77. Ross F.M. Sawtooth faceting in silicon nanowires / F.M. Ross, J. Tersoff, M.C. Reuter // Phys. Rev. Lett. - 2005. - Vol. 95. - P. 146104 (4).
78. Hochbaum A.I. Controlled growth of Si nanowire arrays for device integration / A.I. Hochbaum, R. Fan, R. He, P. Yang // Nano Letters. - 2005. - Vol. 5, N.3. - P. 457 - 460.
79. Schmidt V. Diameter-dependent growth direction of epitaxial silicon nanowires / V. Schmidt, S. Senz, U. Gosele // Nano Letters. - 2005. - Vol. 5, N.5. - P. 931 - 935.
80. Kelzenberg M.D. Photovoltaic measurements in single-nanowire silicon solar cells / M.D. Kelzenberg, D.B. Turner-Evans, B.M. Kayes, M.A. Filler, M.C. Putnam, N.S. Lewis, H.A. Atwater // Nano Letters. - 2008. - Vol. 8, N.2. - P. 710 - 714.
81. Th. Stelzner Silicon nanowire-based solar cells / Th. Stelzner, M. Pietsch, G. Andra, F. Falk, E. Ose, S.H. Christiansen // Nanotechnology. – 2008. – Vol.19, N. 29. - P. 295203.
82. R.S. Wagner Vapor-solid-liquid mechanism of crystal growth. Appl / R.S. Wagner, W.C. Ellis // Appl. Phys. Lett. – 1964. – Vol. 4, N. 5. – P. 89.



83. E.I. Givargizov Fundamental aspects of VLS growth / E.I. Givargizov. // J. Cryst. Growth. – 1975. – Vol. 3. – P. 20 – 30.
84. Y. Wang Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst / Y. Wang, V. Schmidt, S. Senz, U. Gosele // Nature Nanotechnology. – 2006. – Vol. 1. – P. 186 - 189.
85. B. Eisenhauer Growth of doped silicon nanowires by pulsed laser deposition and their analysis by electron beam induced current imaging / B. Eisenhauer, D. Zhang, R. Clavel, A. Berger, J. Michler and S. Christiansen // Nanotechnology. – 2011. – Vol. 22. – P. 075706.
86. B. Fuhrmann Ordered arrays of silicon nanowires produced by nanosphere lithography and molecular beam epitaxy / B. Fuhrmann, H.S. Leipner, H.-R. Hoche, L. Schubert, P. Werner, U. Gosele // Nano Letters. – 2005. –Vol. 5. – P. 2524 - 2527.
87. S. H. Oh Point defect configurations of supersaturated Au atoms inside Si nanowires / S.H. Oh, K. van Benthem, S.I. Molina, A.Y. Borisevich, W. Luo, P. Werner, N.D. Zakharov, D. Kumar, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook // Nano Letters. – 2008. – Vol. 8. – P. 1016 - 1019.
88. V. Sivakov Growth peculiarities during vapor-liquid-solid growth of silicon nanowhiskers by electron-beam evaporation / V. Sivakov, G. Andra, C. Himcinschi, U. Gosele, D.R.T. Zahn, S.H. Christiansen // Appl. Phys. -2006. – Vol. A 85. – P. 311 - 315.
89. V. Sivakov Silicon nanowire growth by electron beam evaporation: Kinetic and energetic contributions to the growth morphology / V. Sivakov, F. Heyroth, F. Falk, G. Andra, S.H. Christiansen // J. Cryst. Growth. -2007. –Vol. 300. – P. 288 - 293.
90. M.K. Sunkara Bulk synthesis of silicon nanowires using a low temperature vapor-liquid-solid method / M.K. Sunkara, S. Sharma and R. Miranda // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 79. –P. 1546.
91. Y. Civale Aspects of silicon nanowire synthesis by aluminum-catalyzed vapor-liquid-solid mechanism / Y. Civale, L.K. Nanver, P. Hadley, E.J.G. Goudena //

- Proceedings of 7th Annual Workshop on Semiconductor Advances for Future Electronics (SAFE 2004). - 2004. Publ. STW, 692-96.
92. C.M. Lieber Nanoscale science and technology: Building a big future from small things / C.M. Lieber // MRS Bull. -2003. –Vol. 28. – P. 486 - 491.
  93. R.S. Wagner The vapor-liquid-solid mechanism of crystal growth and its application to silicon / R. S. Wagner, W. C. Ellis // Trans. Metall. Soc. AIME. – 1965. – Vol. 233. – P. 1053 - 1064.
  94. J. R. Heath A liquid solution synthesis of single crystal germanium quantum wires / J.R. Heath, F.K. LeGoues // Chem. Phys. Lett. -1993. – Vol. 208. – P. 263 - 268.
  95. Y. F. Zhang Germanium nanowires sheathed with an oxide layer / Y. F. Zhang, Y. H. Tang, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee // Phys. Rev. – 2000. –Vol. B 61. – P. 4518 – 4521.
  96. Y. Wu Germanium nanowire growth via simple vapor transport / Y. Wu, P. Yang // Chem. Mater. – 2000. – Vol. 12. – P. 605 – 607.
  97. T. I. Kamins Ti-catalyzed Si nanowires by chemical vapor deposition: microscopy and growth mechanisms / T.I. Kamins, R.S. Williams, D.P. Basile, T. Hesjedal, J.S. Harris //J. Appl. Phys. -2001. – Vol. 89. –P. 1008.
  98. T. Hanrath Nucleation and growth of germanium nanowires seeded by organic monolayer-coated gold nanocrystals / T. Hanrath, B.A. Korgel // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124. – P. 1424 - 1429.
  99. L. J. Lauhon Epitaxial core–shell and core–multishell nanowire heterostructures / L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, D. Wang, C.M. Lieber // Nature. – 2002. – Vol. 420. –P. 57 -61.
  100. Y. Xia One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications / Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan // Adv. Mater. – 2003. – Vol.15. –P. 353 - 389.
  101. W. Ostwald Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. Z / W. Ostwald //Phys. Chem. – 1900. – Vol. 34. – P. 495.

102. C. Wagner Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung) / C. Wagner // *Z. Elektrochem.* – 1961. – Vol. 65. –P. 581 - 591.
103. I. M. Lifschitz The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions / I.M. Lifschitz, V.V. Slyozov // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1961. – Vol. 19. –P. 35 - 50.
104. J.B. Hannon The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires / J.B. Hannon, S. Kodambaka F.M. Ross, R.M. Tromp // *Nature.* – 2006. – Vol. 440. - P. 69 – 71.
105. J. E. Allen High-resolution detection of Au catalyst atoms in Si nanowires / J.E. Allen, E.R. Hemesath, D.E. Perea, J.L. Lensch-Falk, Z.Y. Li, F. Yin, M.H. Gass, P. Wang, A.L. Bleloch, R.E. Palmer, L.J. Lauhon // *Nature Nanotechnology.* – 2008. – Vol. 3. – P. 168 - 173.
106. K. Q. Peng Synthesis of large-area silicon nanowire arrays via self assembling nanoelectrochemistry / K. Q. Peng, Y. J. Yan, S. P. Gao, J. Zhu // *Adv. Mater.* – 2002. – Vol.14. – P. 1164 - 1167.
107. K. Peng Uniform, Axial-orientation alignment of one- dimensional single-crystal silicon nanostructure arrays / K. Peng, Y. Wu, H. Fang, X. Zhong, Y. Xu, J. Zhu // *Angew. Chem. Int. Edn.* – 2005. – Vol. 44. –P. 2797 – 2802.
108. K. Q. Peng Fabrication of single crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles / K.Q. Peng, J.J. Hu, Y.J. Yan, H. Fang, Y. Xu, S.T. Lee, J. Zhu // *Adv. Funct. Mater.* – 2006. – Vol.16. –P. 387 – 394.
109. K. Peng Ordered silicon nanowire arrays via nanosphere lithography and metal-induced etching / K. Peng, M. Zhang, A. Lu, N.B. Wong, R. Zhang, S.T. Lee // *Appl. Phys. Lett* – 2007. –Vol. 90. –P. 163123.
110. T. Qiu Self-assembled growth and optical emission of silver-capped silicon nanowires / T. Qiu, X.L. Wu, X. Yang, G.S. Huang, Z.Y. Zhang // *Appl. Phys. Lett.* -2005. –Vol. 84. – P. 3867.
111. Z. Huang Extended arrays of vertically aligned sub-10 nm diameter [100] Si nanowires by metal-assisted chemical etching / Z. Huang, X. Zhang, M. Reiche,

- L. Liu, W. Lee, T. Shimizu, S. Senz, U. Gösele // *Nano Letters*. -2008. –Vol. 8. – P. 3046 – 3051.
112. V. Sivakov Silicon nanowire based solar cells on glass: synthesis, optical properties, and cell parameters / V. Sivakov, G. Andrá, A. Gawlik, A. Berger, J. Plentz, F. Falk, S.H. Christiansen // *Nano Letters*. – 2009. –Vol. 9. – P. 1549 – 1554.
113. V. A. Sivakov Roughness of silicon nanowire sidewalls and room temperature photoluminescence / V.A. Sivakov, F. Voigt, A. Berger, G. Bauer, S.H. Christiansen // *Phys. Rev.* – 2010. – Vol. B 82. –P. 125446.
114. Vetterl O. Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics / Vetterl O., Finger F., Carius R., Hapke P., Houben L., Kluth O., Lambertz A., Mück A., Rech B., Wagner H. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. -2000. - Vol. 62. - P. 97 – 108.
115. Green M.A. Efficient silicon light-emitting diodes / Green M.A., Zhao J., Wang A., Reece P.J., Gal M. // *Nature*. - 2001. - Vol. 412. - P. 805 – 808.
116. Presti C.D. Photonic-crystal silicon-nanocluster light-emitting device / Presti C.D., Irrera A., Franzò G., Crupi I., Priolo F., Iacona F., Di Stefano G., Piana A., Sanfilippo D., Fallica P.G. // *Appl. Phys. Lett.* - 2006. - Vol. 88. - P. 033501.
117. Guillois O. Photoluminescence decay dynamics of noninteracting silicon nanocrystals / Guillois O., Herlin-Boime N., Reynaud C., Ledoux G., Huisken F. // *J. Appl. Phys.* - 2004. - Vol. 95. - P. 3677 – 3682.
118. Barnham K.W.J. Resolving the energy crisis: nuclear or photovoltaics? / Barnham K.W.J., Mazzer M., Clive B. // *Nature Materials*. - 2006. Vol. 5. - P. 161 – 164.
119. Crabtree G. W. Solar energy conversion / Crabtree G.W., Lewis N.S. // *Phys. Today*. - 2007. - Vol. 60. - P. 37 – 42.
120. Alsema E. A. Energy pay-back time and CO<sub>2</sub> emissions of PV systems / Alsema E.A. // *Prog. Photovoltaics*. - 2000. - Vol. 8. - P. 17 – 25.
121. Miles R. W. Inorganic photovoltaic cells / Miles R.W., Zoppia G., Forbes I. // *Materials Today*. - 2007. - Vol. 10. - P. 20 – 27.

122. Gunawan O. Characteristics of vapor-liquid-solid grown silicon nanowire solar cells / Gunawan O., Guha S. // Solar Energy Materials and Solar Cells. - 2009. - Vol. 93. - P. 1388 – 1393.
123. Andrä G., Pietsch M., Stelzner Th., Falk F., Christiansen S.H., Sheffel A., Grimm S. / Proceedings 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. - 2007. - P. 481.
124. Andrä G., Pietsch M., Sivakov V., Stelzner Th., Gawlik A., Christiansen S., Falk F. / Proceedings 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. - 2008. - P. 163.
125. Peng K. Aligned single-crystalline Si nanowire arrays for photovoltaic applications / Peng K., Xu Y, Wu Y., Yan Y., Lee S.-T., Zhu J. // Small. - 2005. - Vol. 1. - P. 1062.
126. Tsakalacos L. Strong broadband optical absorption in silicon nanowire films / Tsakalacos L., Balch J., Fronheiser J., Shih M., LeBoeuf S., Pietrzykowski M., Codella P., Korevaar A., Sulima O., Rand J. & others // J. Nanophotonic. - 2007. - Vol. 1. - P. 013552.
127. Kaynes B.M. Comparison of the device physics principles of planar and radial *p-n* junction nanorod solar cells / Kaynes B.M., Lewis N.S., Atwater H.A. // J. Appl. Phys. - 2005. - Vol. 97.- P. 114302.
128. Koynov S. Black nonreflecting silicon surfaces for solar cells / Koynov S., Brandt M.S., Stutzmann M. // Appl. Phys. Lett. - 2006. - Vol. 88. -P. 203107.
129. Tsakalacos L. Silicon nanowire solar cells / Tsakalacos L., Balch J., Fronheiser J., Korevaar A., Sulima O., Rand J. // Appl. Phys. Lett. - 2007. - Vol. 91. - P. 233117.
130. Д.Г. Томбулиан Рентгеновские лучи/ Д.Г. Томбулиан. – Пер. с нем. и англ. Л.Н. Бронштейн. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1960. – с. 321.
131. Немошкаленко В.А. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии / Немошкаленко В.А., Алешин В.Г. // Наукова думка. – 1974. – Киев. – С. 376.
132. Зимкина Т. М. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия / Зимкина Т. М., Фомичев В. А. // Изд-во ЛГУ. -1971. – Ленинград. – С. 132.

133. Terekhov V.A. X-ray spectroscopy as the method of investigation of the electron structure in disordered semiconductors/ Terekhov V.A. // Journal of Electron Spectroscopy. – 1998. - Vol. 96, N. 1-3. - P. 19-22.
134. Румш М.А. К вопросу о применении вторичноэлектронных умножителей для изучения мягких рентгеновских спектров / Румш М.А., Лукирский А.Н., Щемелев В.Н. // Известия Академии наук СССР, серия физическая. – 1961. - Т. XXV, №8. - с. 1060-1065.
135. Stohr J. NEXAFS spectroscopy / Stohr J. // Springer. – 1996 – P. 403.
136. Терехов В. А. Особенности электронного строения нанослоев "кремний-на-изоляторе" и их взаимодействие с излучением нанометрового диапазона / Терехов В.А., Нестеров Д.Н., Домашевская Э.П., Турищев С.Ю., Камаев Г.Н., Антоненко А.Х. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. - 2014. - № 2. - С. 81 – 86.
137. Sivakov V.A. Realization of vertical and zigzag single crystalline silicon nanowire architectures / Sivakov V.A., Brönstrup G., Pecz B., Berger A., Radnoczi G.Z., Krause M. and Christiansen S.H. // J. Phys. Chem. C. - 2010. - Vol. 114. - P. 3798 – 3803.
138. Terekhov V.A. Determination of the phase composition of the surface layers in porous silicon using ultrasoft X-ray emission spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy techniques / Terekhov V.A., Kashkarov V.M., Manukovskii E.Yu., Shchukarev A.V., Domashevskaya E.P. // J. Electron Spectr. and Rel. Phen. – 2001. – V. 114-116. – P. 895 – 900.
139. Тростянский С. Н. Электронное строение ионно-имплантированного и гидрированного кремния: дисс. : к-та физ.-мат. наук. / Тростянский С.Н. – Воронеж. 1990.
140. Wiech G. Electronic srtructure of amorphous SiO<sub>x</sub>:H alloy films studied by X-ray emission spectroscopy: Si K, Si L, and O K emission bands / Wiech G., Feldhutter H.-O., Simunek A. // Phys. Rev. B. - 1993. - Vol. 47, № 12. - P. 6981-6989.

141. Тернов И. М. Синхротронное излучение. Теория и эксперимент / Тернов И.М., Михайлин В.В. - М.: Энергоатомиздат, 1986. - 296 с.
142. Kasrai M. Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L- and K-edge absorption spectroscopy / Kasrai M., Lennard W.N., Brunner R.W., Bancroft G.M., Bardwell J.A., Tan K.H. // Applied Surface Science. – 1996. - Vol. 99, N. 4. - P. 303 – 312.
143. [http://www.src.wisc.edu/facility/list/Port\\_043.pdf](http://www.src.wisc.edu/facility/list/Port_043.pdf)
144. Л.М. Ковба Рентгенофазовый анализ/ Л.М. Ковба. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Изд-во Московского Университета, 1976. – с.183.
145. Лиопо В.А. Рентгеновская дифрактометрия: Учеб. пособие / Лиопо В.А., Война В.В. – Гродно: ГрГУ, 2003. – 171 с.
146. 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.
147. Chelikowsky J. Calculated valence-band densities of states and photoemission spectra of diamond and zinc-blende semiconductors / Chelikowsky J., Chadi D. J., Cohen M. L. // Phys. Rev. B. – 1973. – Vol. 8, N. 6. - P. 2786-2794.
148. Ley L. X-Ray Photoemission from  $\text{Si}$ : Evidence for Extra-Atomic Relaxation via Semilocalized Excitons / L. Ley, S.P. Kowalczyk, R.A. Pollak // Phys. Rev. B. – 1973. – Vol. 8, N. 6. - P. 2390 - 2402.
149. Terekhov V.A. The electronic structure peculiarities of a strained silicon layer in silicon-on-insulator: Experimental and theoretical data / Terekhov V.A., Nesterov D.N., Domashevskaya E.P., Geraskina E.V., Manyakin M.D., Kurganskii S.I., Kamayev G.N., Antonenko A.H., Turishchev S.Yu. // Applied Surface Science. – 2016. - Vol. 382. - P. 331 – 335.
150. S. Kasap Optical properties of electronic materials, Fundamentals and characterization / S. Kasap, P. Capper (Eds.) // Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, Springer, Berlin, 2006. - p.47.

151. Euaruksakul C. Relationships between strain and band structure in Si(001) and Si(110) nanomembranes / Euaruksakul C., Himpsel F.J. and etc. // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 80, N.11. – P. - 115323.
152. Andreeva M.A. Interference phenomena of synchrotron radiation in TEY spectra for silicon-on-insulator structure / Andreeva M. A., Domashevskaya E. P., Odintsova E. E., Terekhov V. A. and Turishchev S. Yu. // *Journal of Synchrotron Radiation.* – 2012. – Vol. 19. – P. 609 – 618.
153. Zheludeva S.I. The Role of Film Thickness in the Realization of X-Ray Waveguide Effects at Total Reflection / Zheludeva S.I., Kovalchuk M.V., Novikova N.N., and Sosphenov A.N. // *Adv. X-ray Chem. Anal. Jpn.* – 1995. - Vol. 26s. - P. 181–186.
154. Турищев С.Ю. Особенности атомного и электронного строения нитевидного кремния, сформированного на подложках с различным удельным сопротивлением по данным ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии / С.Ю. Турищев, В.А. Терехов, Д.Н. Нестеров, К.Г. Колтыгина, В.А. Сиваков, Э.П. Домашевская // *Письма в Журнал технической физики* - 2015. - Т. 41, № 7. - С. 81-88.
155. Турищев С.Ю. Электронное строение массивов нитевидного кремния, сформированного методом MAWCE / С.Ю. Турищев, В.А. Терехов, Д.Н. Нестеров, К.Г. Колтыгина, Е.В. Паринова, Д.А. Коюда, А. Schleusener, V. Sivakov, Э.П. Домашевская // *Конденсированные среды и межфазные границы* - 2016. - Т. 18, № 1. - С. 130-141.
156. Turishchev S.Yu. Investigations of the electron energy structure and phase composition of porous silicon with different porosity / S.Yu. Turishchev, V.A. Terekhov, V.M. Kashkarov, E.P. Domashevskaya, S.L. Molodtsov, D.V. Vyalykh *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* - 2007. Vol. 156 – 158. - P. 445 – 451.
157. Turishchev S.Yu. Evolution of nanoporous silicon phase composition and electron energy structure under natural ageing / S.Yu. Turishchev, A.S. Lenshin, E.P.



- Domashevskaya, V.M. Kashkarov, V.A. Terekhov, K.N. Pankov and D.A. Khoviv // *Phys. Status Solidi C*. - 2009. - Vol. 6, I. 7. - P. 1651–1655.
158. 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. Nikolichev, S.Yu. Zubkov // *Surface and Interface Analysis*. - 2010. Vol. 42. P. 891 – 896.
159. 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. - Vol. 6, I. 7. - P. 1557–1560.
160. Turishchev S.Yu. Synchrotron investigation of the multilayer nanoperiodical  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}\dots\text{Si}$  / S.Yu. Turishchev, V.A. Terekhov, D.A. Koyuda, K.N. Pankov, E.P. Domashevskaya, A.V. Ershov, I.A. Chugrov and A.I. Mashin // *Surface and Interface Analysis*. - 2012. - Vol. 44. - P. 1182 – 1186.
161. Terekhov V.A. X-ray absorption near-edge structure anomalous behavior in structures with buried layers containing silicon nanocrystals / V.A. Terekhov, D.I. Tetelbaum, D.E. Spirin, K.N. Pankov, A.N. Mikhailov, A.I. Belov, A.V. Ershov and S.Yu. Turishchev // *Journal of Synchrotron Radiation*. - 2014. - Vol. 21. - P. 209 – 214.
162. Brown F.C. Extreme Ultraviolet Transmission of Crystalline and Amorphous Silicon / F.C. Brown, O.P. Rustgi // *Phys. Rev. Lett.* - 1972. - Vol. 28, - I. 8, P. 497 – 500.
163. Bianconi A. Multiple-scattering effects in the K-edge X-ray-absorption near-edge structure of crystalline and amorphous silicon / A. Bianconi, A. Di Cicco, N.V. Pavel, M. Benfatto, A. Marcelli, C.R. Natoli, P. Pianetta, J. Woicik // *Phys. Rev. B*. - 1987. - Vol. 36, I. 12. P. 6426 - 6433.
164. Turishchev S.Yu. Surface modification and oxidation of Si wafers after low energy plasma treatment in hydrogen, helium and argon / Turishchev S.Yu.,

- Terekhov V.A., Parinova E.V., Korolik O.V., Mazanik A.V., Fedotov A.K. // Materials Science in Semiconductor Processing. - 2013. - Vol. 16, №6. P. 1377 – 1381.
165. Barranco A. Electronic state characterization of SiO<sub>x</sub> thin films prepared by evaporation / A. Barranco, F. Yubero, J. P. Espinos, P. Groening, A. R. Gonzalez-Elipe // Journal of Applied Physics. - 2005. - Vol. 97. P. 113714 (8).