

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

На правах рукописи

УСОЛЬЦЕВА ДАРЬЯ СЕРГЕЕВНА

**ЭЛЕКТРОННАЯ, АТОМНАЯ СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК Al-Si**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

*Научный руководитель:
д. ф.-м. н., проф. В.А. Терехов*

Воронеж-2018

Содержание

Введение.....	5
Глава 1. Фазовый состав и свойства сплавов Al-Si.....	11
1.1. Объемные сплавы алюминий-кремний.....	11
1.2. Возможность формирования метастабильных фаз в системе алюминий-кремний.....	33
1.3. Состав и применение пленочных композитов Al-Si.....	38
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	43
2.1. Получение композитных пленок с применением магнетронного и ионно-лучевого распыления.....	44
2.2. Импульсный фотонный отжиг.....	48
2.3. Растровая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский микроанализ как методы исследования морфологии поверхности и элементного состава пленок.....	55
2.4. Возможности исследования микроструктуры и локального фазового состава образцов с помощью просвечивающей электронной микроскопии.....	58
2.5. Рентгенодифракционный фазовый анализ.....	61
2.6. Послойный анализ фазового состава и плотности электронных состояний в валентной зоне методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии.....	69
2.7. Применение метода рентгеновского поглощения вблизи края для анализа плотности электронных состояний в зоне проводимости и состава поверхностного слоя исследуемого материала.....	83
Глава 3. Особенности электронного строения, фазового состава и морфологии нанокompозитных пленок Al-Si, полученных магнетронным напылением.....	89
3.1. Анализ фазового состава и морфологии поверхностного слоя композитных пленок Al-Si, полученных методом магнетронного напыления.....	90

3.2. Электронно-энергетический спектр валентной зоны кремния в магнетронных композитных пленках Al-Si.....	97
3.3 Электронно-энергетический спектр зоны проводимости кремния в композитных пленках Al-Si, полученных магнетронным напылением.....	103
3.4. Электронно-энергетический спектр валентной зоны алюминия в магнетронных композитных пленках алюминий-кремний.....	104
3.5. Выводы.....	107
Глава 4. Особенности электронного строения, фазового состава и морфологии композитных пленок алюминий-кремний, полученных ионно-лучевым напылением.....	109
4.1. Особенности фазового состава ионно-лучевых композитных пленок алюминий-кремний.....	109
4.2. Электронно-энергетический спектр валентной зоны кремния в ионно-лучевых композитных пленках Al-Si.....	112
4.3. Электронно-энергетический спектр валентной зоны алюминия в ионно-лучевых пленках.....	115
4.4. Влияние импульсного фотонного отжига на фазовый состав ионно-лучевых пленок Al-Si.....	117
4.5. Кристаллическая структура фазы упорядоченного твердого раствора Al_3Si	122
4.6. Оценка размеров кремниевых нанокристаллов в ионно-лучевых композитных пленках, подвергнутых импульсному фотонному отжигу.....	123
4.7. Влияние химического травления на содержание фазы упорядоченного твердого раствора Al_3Si	133
4.8. Выводы.....	135
Заключение и выводы из работы.....	137
Список литературы.....	138

Список использованных сокращений

a-Si	аморфный кремний
c-Si	кристаллический кремний
poly-Si	поликристаллический кремний
nc-Si	нанокристаллический кремний
SiO ₂	оксид кремния
Al-Si,	сплав алюминий-кремний
Al _x Si _{1-x}	
ИФО	импульсный фотонный отжиг
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РЭМ	растровая электронная микроскопия
УМРЭС	ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (USXES - ultrasoft X-ray emission spectroscopy)
XANES	спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (X-ray absorbtion near edge structure)

Введение

Актуальность работы

Сплавы и соединения алюминия с другими элементами периодической системы характеризуются легкостью, высокой прочностью, коррозионной стойкостью, технологичностью и относительно низкой ценой. Поэтому они широко применяются в авиа- и автомобилестроении, электротехнической промышленности. Тонкие пленки на основе алюминия активно используются в производстве электронной компонентной базы. В последние годы пленки алюминия, легированные кремнием, часто применяются в производстве дискретных приборов интегральных схем для металлизации.

При этом существующие технологии магнетронного напыления композитных пленок Al-Si позволили сформировать с помощью последующего анодирования нанокompозитные пленки с наноструктурированным пористым кремнием, встроенным в алюмооксидную матрицу, и реализовать достаточно эффективную фотолюминесценцию в видимой области. Технология получения данной структуры хорошо совместима с технологией изготовления интегральных схем (ИС), что открывает возможности для разработки ИС, основанных на передаче информации внутри чипа с помощью света, и многократного увеличения быстродействия.

Однако то, что представляет собой нанокompозитная структура на различных этапах формирования пленок, в настоящий момент представляется довольно упрощенно. Не учитывается даже тот, факт что магнетронное напыление характеризуется большой энергией падающих на подложку частиц ($\sim 7\text{эВ}$) - почти на 2 порядка выше тепловой энергии при плавлении - что может привести к формированию как стабильных, так и метастабильных фаз.

Поэтому в диссертации были исследованы вопросы фазообразования в тонких композитных пленках Al-Si в зависимости от состава распыляемой мишени, способа распыления (магнетронный либо близкий к нему ионно-

лучевой), последующего отжига и селективного химического травления. В процессе получения нанокompозитных структур могли формироваться как кристаллические, так и аморфные фазы, поэтому для выяснения фазового состава исследуемых пленок были привлечены как стандартные методы рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии, так и нестандартный метод фазового анализа с помощью ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Кроме того, для анализа особенностей трансформации морфологии поверхности пленок при различных фазовых превращениях была использована растровая электронная микроскопия.

Цель и задачи диссертации

Основной целью диссертации является установление закономерностей фазообразования в композитных пленках Al_xSi_{1-x} ($x=0.55; 0.70; 0.73; 0.75$) в зависимости от способа нанесения (магнетронное или ионно-лучевое напыление), последующего импульсного фотонного отжига и селективного химического травления.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Определение фазового состава композитных пленок Al-Si различного состава, полученных магнетронным и ионно-лучевым напылением.
2. Исследование особенностей электронного строения композитных пленок Al-Si до и после удаления кремния.
3. Анализ влияния импульсного фотонного отжига на фазовый состав ионно-лучевых пленок состава $Al_{0.75}Si_{0.25}$.

Научная новизна

Большинство экспериментальных результатов, представленных в данной диссертации, было получено впервые. Наиболее важные следующие из них:

1. Использование магнетронного и особенно ионно-лучевого способа нанесения пленок Al-Si приводит к образованию ранее неизвестной метастабильной фазы Al_3Si .

2. Кратковременный фотонный ($\sim 1c$) отжиг приводит к распаду метастабильной фазы Al_3Si на элементарные фазы Al и Si.

3. Селективное химическое вытравливание алюминия из композитной магнетронной пленки приводит к формированию в магнетронной пленке пористой структуры, состоящей из нанокристаллов кремния с размерами порядка 20-30 нм, поверхностный слой которых (~ 5 нм) аморфизирован.

4. В нанокристаллах кремния, находящихся в матрице алюминия, ввиду их изолированности друг от друга ход плотности состояний у дна валентной зоны не соответствует параболическому приближению объемного кремния.

Научная и практическая значимость

Научная и практическая значимость полученных результатов определяется прежде всего тем, что установлено влияние технологических факторов на фазовый состав композитных пленок Al_xSi_{1-x} ($x=0.55; 0.70; 0.73; 0.75$).

Показано, что образование фазы Al_3Si в ионно-лучевых и магнетронных пленках может существенно влиять на скорость селективного травления алюминия и качество сформированного рисунка при гравировке с использованием фотолитографии.

Научные положения, выносимые на защиту

1. При ионно-лучевом напылении композита Al_xSi_{1-x} ($x=0.55; 0.70; 0.73; 0.75$) формируется пленка на основе метастабильной фазы Al_3Si , которая представляет собой упорядоченный твердый раствор кубической сингонии $R\bar{m}3m$ с параметром примитивной ячейки $a=4.085\text{\AA}$.

2. Взаимодействие атомов алюминия и кремния в композитной пленке приводит к уменьшению плотности Al 3s-состояний в центре валентной зоны и на уровне Ферми.

3. При образовании в матрице алюминия нанокристаллов кремния с размерами 20-25 нм энергетическое распределение плотности валентных состояний отличается от массивного кремния по всей валентной зоне. В то же время селективное вытравливание алюминия и образование связей между нанокристаллами кремния приводит к восстановлению хода плотности состояний аналогично объемному кристаллическому кремнию.

4. Кратковременный фотонный отжиг приводит к распаду метастабильной фазы Al_3Si и образованию фаз алюминия и нанокристаллического кремния.

Достоверность полученных в диссертации результатов обеспечивается комплексным использованием современных методов исследования фазового состава, в том числе рентгеновской дифрактометрии, просвечивающей электронной микроскопии и уникальной методики определения фазового состава по тонкой структуре ультрамягких рентгеновских эмиссионных спектров (УМРЭС). Для обработки экспериментальных результатов применялась современная компьютерная техника и программное обеспечение.

Апробация результатов

Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: XXII Всероссийская конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (Владивосток, 2016), IV Международная научная конференция «Нано-2014» (Минск, 2014), V Всероссийская конференция по наноматериалам «Нано-2013» (Звенигород, 2013), IX Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, 2014), XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2014), Двадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ-20» (Ижевск, 2014), 21 Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика – 2014» (Москва, 2014), XV

Международная научно-техническая конференция «Кибернетика и высокие технологии XII века» (Воронеж, 2014), XVII Международная конференция «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Махачкала, 2014), Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур» (Рязань, 2014), XVI Международная научно-техническая конференция «Кибернетика и высокие технологии XXI века» (Воронеж, 2015).

Личный вклад автора

Определение направления исследования и постановка задач выполнены д.ф.-м.н., профессором Тереховым В.А.

Экспериментальные ультрамягкие рентгеновские эмиссионные $\text{SiL}_{2,3}$ - и $\text{AlL}_{2,3}$ -спектры исследованных образцов получены лично соискателем. Спектры ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения XANES получены д.ф.-м.н. Турищевым С.Ю. Результаты рентгеновской дифракции получены доцентом, к.ф.-м.н. Заниным И.Е. Результаты РЭМ получены к.т.н., инженером ЦКПНО при ФГБОУ ВО "ВГУ" Агаповым Б.В. при непосредственном участии соискателя. Результаты ПЭМ получены доцентом, к.ф.-м.н. Синельниковым А.А. - также совместно с соискателем.

Обработка и анализ полученных данных полностью проводилась лично соискателем.

Обсуждение полученных результатов проводилось совместно с научным руководителем - д.ф.-м.н., профессором Тереховым В.А.

Основные публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 3 статьи в научных изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов диссертации, 11 докладов в сборниках трудов конференций и тезисов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Объем диссертации составляет 148 страниц, включая 73 рисунка, 26 таблиц, список

литературы, который содержит 104 наименования, включая публикации по теме диссертации.

Глава 1. Фазовый состав и свойства сплавов Al-Si

1.1. Объемные сплавы алюминий-кремний

Система Al-Si характеризуется очень малой растворимостью компонентов друг в друге (см. вставки на рисунке 1.1) и относится к простому эвтектическому типу. Эвтектическая точка расположена при 12.2 ± 0.1 атомных % [1].

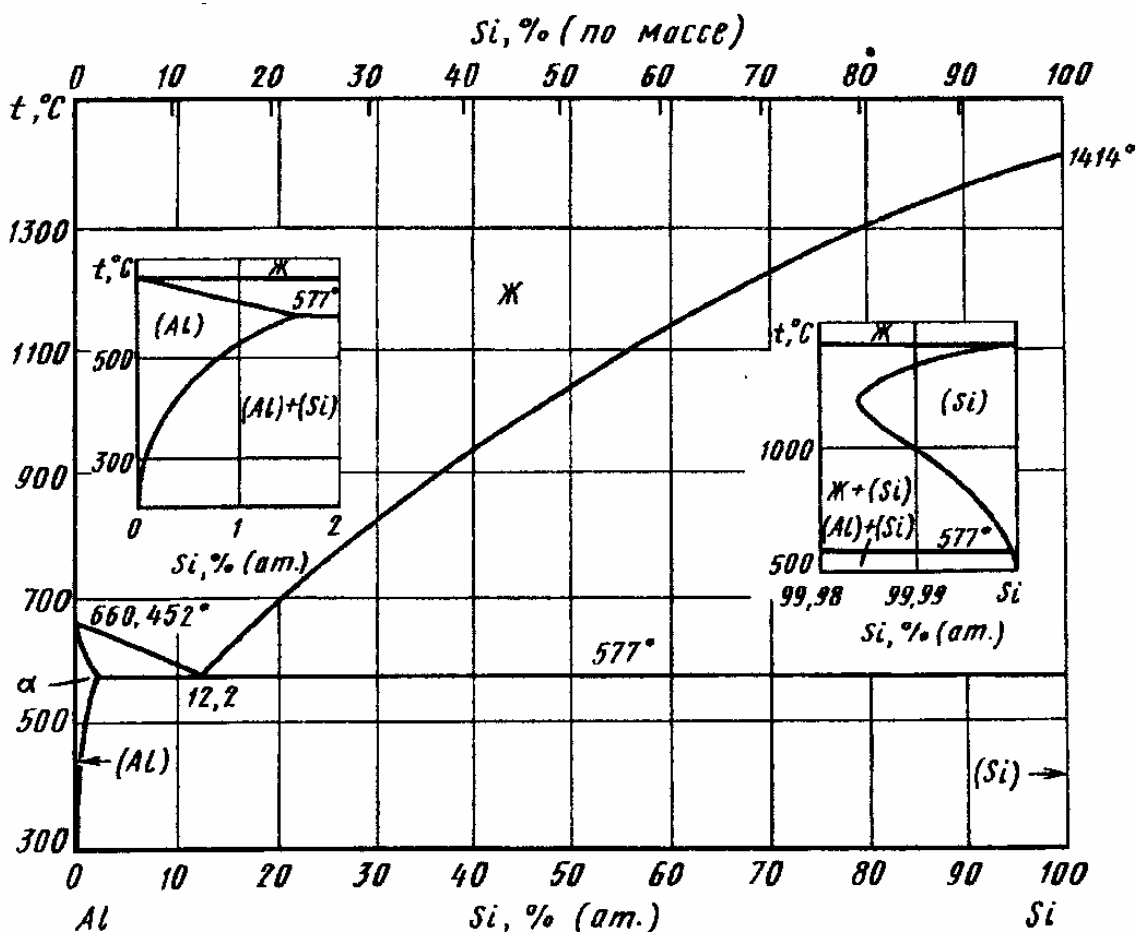


Рисунок 1.1 - Диаграмма состояний системы Al-Si [1].

Поскольку растворимость алюминия в кремнии настолько мала, что ей можно пренебречь, и составляет 0.016 ± 0.003 атомных % при температуре 1190°C , а максимальная растворимость кремния в алюминии составляет 1.5 ± 0.1 атомных % при эвтектической температуре 577°C [1], то в силуминах кремний частично растворяется в алюминии (в очень небольшом количестве), а частично выделяется в виде кристаллов.

Таким образом, согласно равновесной диаграмме состояния, сплав алюминий-кремний состоит из кристаллов первичного кремния и эвтектики,

представляющей собой твердый раствор кремния в алюминии (рисунок 1.1, 1.2) [1, 2, 3], то есть сплавы алюминия с кремнием (силумины) безусловно являются композиционным материалом. То, что силумины являются двухкомпонентной системой, хорошо иллюстрируют микрофотографии, представленные на рисунке 1.2 [4].

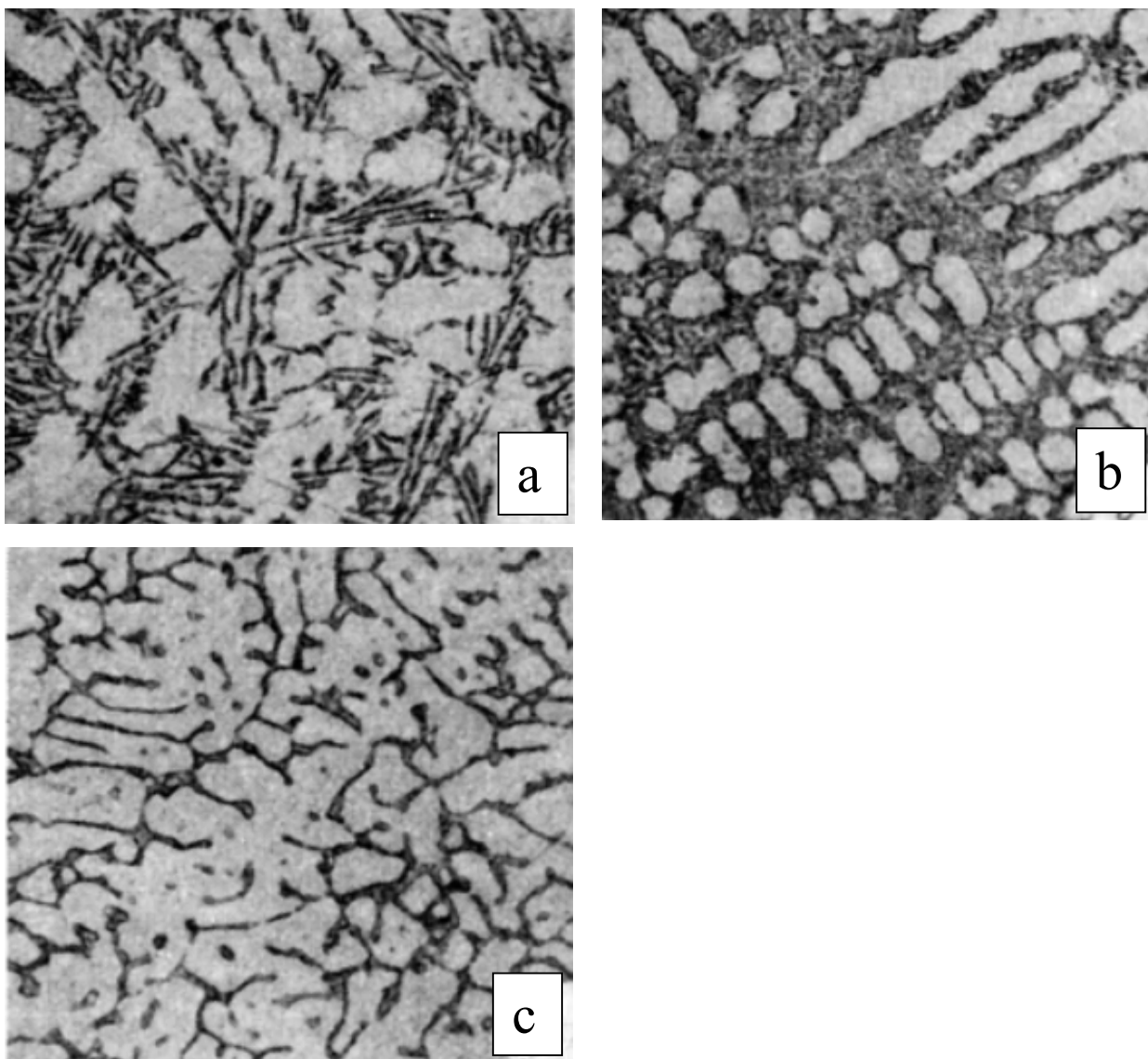


Рисунок 1.2 - Микроструктура литейных сплавов алюминий-кремний, $\times 200$: (a) немодифицированный силумин, (b) модифицированный силумин (после введения модификатора $2/3\text{NaF}+1/3\text{NaCl}$), (c) типичная структура литейного сплава $\text{Al}+12\%\text{Si}$ [4].

Следует отметить, что свойства композиционных материалов зависят не только от их состава, но и от формы, размера, количества и характера распределения наполнителя (в нашем случае - кремниевых

микроструктур). Вообще говоря, композиционные материалы могут быть разделены на три группы: с одноосным (линейным), двухосным (плоскостным) и трехосным армированием (рисунок 1.3).

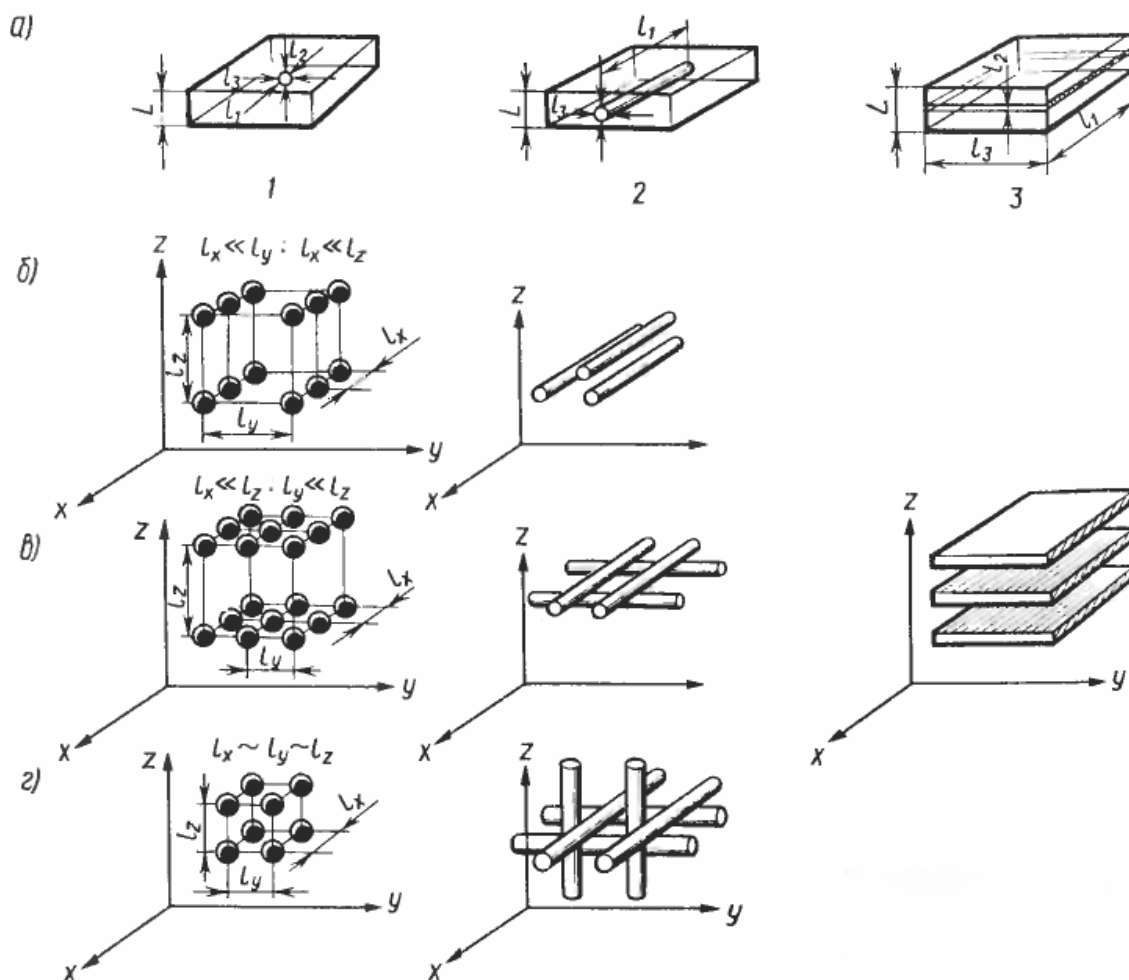


Рисунок 1.3 - Классификация композиционных материалов по форме наполнителя (а): 1 - нуль-мерные, 2 - одномерные, 3 - двумерные) и схеме армирования (б) - одноосное, в - двухосное, г - трехосное) [3].

Очевидно, что силумины характеризуются трехосным армированием (рис. 1.3г), так как преимущественное направление в распределении кремниевых кристаллитов в общем случае отсутствует [3]. А форма наполнителя при этом - нуль-мерная (кремниевые частицы).

При рассмотрении раствора кремния в алюминии следует помнить, что в целом твердые растворы делятся на твердые растворы замещения и твердые растворы внедрения.

Образование твердых растворов внедрения возможно в том случае, когда размер межузельного атома равен или незначительно превышает размер поры (междуузлия) и встречаются преимущественно в тех случаях, когда растворитель имеет ГПУ (гексагональная плотная упаковка) или ГЦК (гранцентрированная кубическая) решетки, так как в решетках данного типа имеются поры размером $0.41R$, где R - радиус атома растворителя (для сравнения: в ОЦК (объемноцентрированная кубическая) решетке размер пор не превосходит $0.29R$). Твердые растворы внедрения всегда имеют ограниченную растворимость.

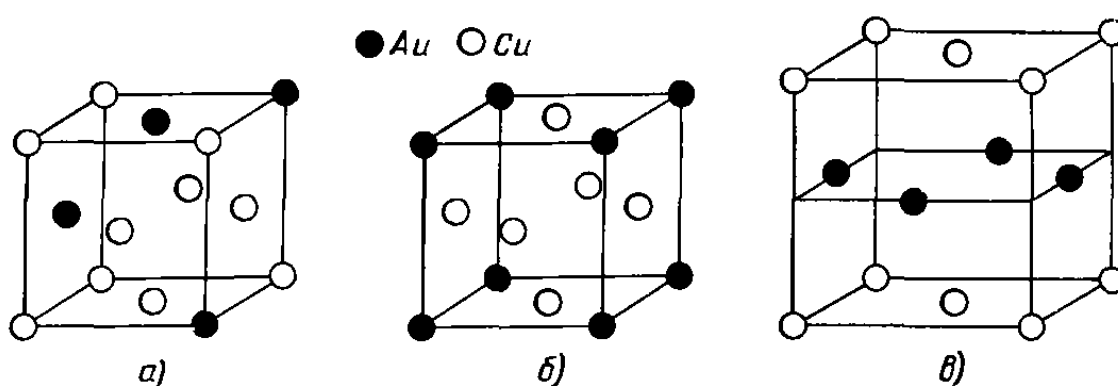


Рисунок 1.4 - Кристаллическая решетка сплавов меди с золотом: (а) неупорядоченный твердый раствор, (б) упорядоченный твердый раствор $AuCu_3$, (в) упорядоченный твердый раствор состава $AuCu$ [3].

Образование растворов замещения возможно в тех случаях, когда атомные радиусы растворенного элемента и растворителя отличаются не более чем на 15 %. Могут иметь неограниченную растворимость (в случае, когда типы кристаллических решеток растворенного вещества и растворителя совпадают) или ограниченную растворимость. Твердые растворы замещения могут быть неупорядоченными или упорядоченными (тогда используют термин "сверхструктура"). В упорядоченных твердых растворах атомы растворенного элемента распределяются статистически. В упорядоченных твердых растворах атомы размещаются в строго определенном порядке. Упорядоченные твердые растворы обычно встречаются в системах со значительной или неограниченной

растворимостью. Полная упорядоченность возникает при концентрациях, соответствующих простым атомным соотношениям. Например, в случае классического сплава золота с медью - AuCu или AuCu₃ (рисунок 1.4) [3].

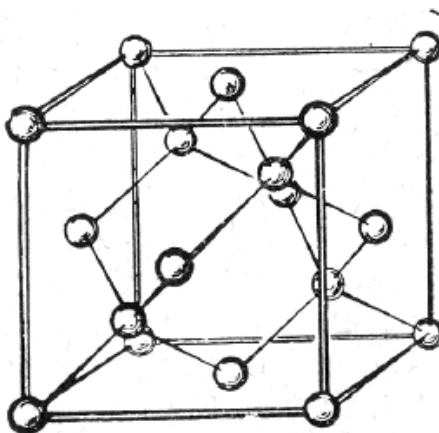


Рисунок 1.5 - Кристаллическая решетка кремния. Тип алмаза. Пространственная группа Fd3m [2].

Атомный радиус кремния $R(\text{Si})=0.134$ нм. Кристаллический кремний имеет кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку типа алмаза (рисунок 1.5), параметр которой 0.543 нм [5, 6]. Кристаллическая решетка кремния показана на рисунке 1.5 [2].

Атомный радиус алюминия $R(\text{Al})=0.143$ нм. Кристаллическая решетка алюминия - кубическая гранецентрированная с постоянной решетки 0.404 нм [6].

Итак, раз алюминий - растворитель с гранецентрированной кубической решеткой, то размер междоузлия в ней составляет $0.41 \cdot 0.143 \text{ нм} = 0.059 \text{ нм}$, и более чем в два раза отличается от размера атома кремния (см. выше). Поэтому, вообще говоря, образование твердого раствора внедрения представляется маловероятным. С другой стороны, разница в размерах атомов кремния и алюминия составляет $(0.143 - 0.134) / 0.134 \cdot 100\% = 6.7\%$ (намного меньше 15%). Поэтому можно предположить образование твердого раствора замещения.

Как говорилось выше, механические свойства сплава алюминий-кремний определяются его составом. В двойных силиминах с увеличением содержания кремния до эвтектического состава снижается пластичность и

повышается прочность. Появление в структуре сплава крупных включений кремния вызывает снижение прочности и пластичности (рисунок 1.6).

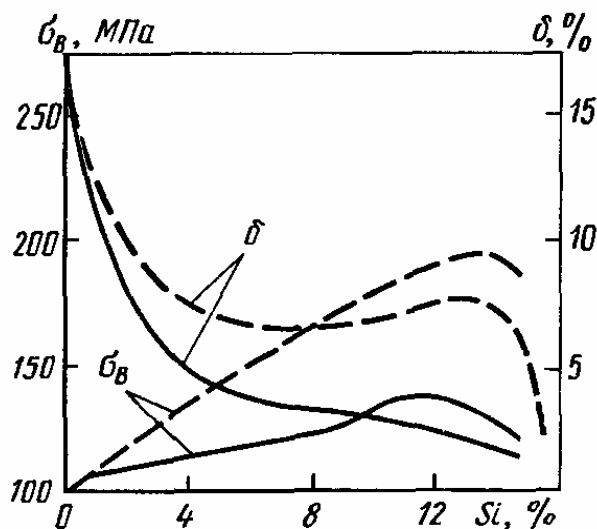


Рисунок 1.6 - Зависимость механических свойств (временного сопротивления разрушению σ_v и относительного удлинения δ) для модифицированного (прерывистая линия) и немодифицированного (сплошная линия) силумина от содержания кремния [3].

В зависимости от желаемых свойств возможно получение силуминов различного состава. Состав силумина определяет его принадлежность к различным маркам сплава [7].

Таблица 1.1 - Химический состав и механические свойства литейных сплавов алюминий-кремний. ГОСТ 2685-75 [7].

Марка сплава	Содержание элементов, %				Механические свойства		
	Si	Mg	Mn	Другие элементы	σ_v , кгс/мм ²	$\sigma_{0.2}$, кгс/мм ²	δ , %
АЛ2	10-13	-	-	-	18	9	5
АЛ4	8-10.5	0.17-0.3	0.25-0.5	$\leq 0.15\text{Ti}$	18	14	2
АЛ4	8-10.5	0.17-0.3	0.25-0.5	$\leq 0.1\text{Be}$	26	20	4
АЛ9	6-8	0.2-0.4	-	$\leq 0.15\text{Ti}$	20	14	5
АЛ9	6-8	0.2-0.4	-	$\leq 0.1\text{Be}$	22	16	3

Для изготовления отливок сложной формы применяют алюминиевые сплавы с 10-13 % Si (сплав АЛ2), которые обладают высокими литейными свойствами и высокой коррозионной стойкостью (таблица 1.1). Но, к сожалению, данные сплавы обладают недостаточно высокими механическими свойствами.

Если от отливок требуются высокие механические свойства, целесообразно применять доэвтектические силумины, содержащие 4-10 % Si с добавлением меди, магния и марганца (АЛ3, АЛ4, АЛ5, АЛ6, АЛ9) [4].

В таблице 1.1 использованы следующие обозначения: σ_B - предел прочности или временное сопротивление - напряжение, отвечающее наибольшей нагрузке, предшествующей разрушению образца;

$\sigma_{0.2}$ - условный предел текучести - напряжение, вызывающее остаточную деформацию, равную 0.2 %;

δ - относительное удлинение, которое распределяется следующим образом:

$$\delta = \frac{l_k - l_0}{l_0} \cdot 100\% \quad (1.1)$$

где l_0 и l_k - длина образца до и после разрушения [7].

Как подчеркивалось ранее, наличие в структуре сплава алюминий-кремний крупных включений первичного кремния может приводить к ухудшению механических свойств. Это происходит за счет того, что кремний выделяется в виде больших кристаллов игольчатой формы, которые могут играть роль внутренних надрезов в твердом растворе [7].

Таким образом, получение мелкозернистой однородной структуры является необходимым. Для получения мелкозернистой однородной структуры могут применяться следующие методы:

1) Метод кристаллизации под давлением, который приводит к измельчению структуры сплава.

2) Применение термической обработки, которое может приводить к увеличению предела прочности и относительного удлинения в 2 раза.

В зависимости от состава используемого сплава применяют следующие виды термической обработки:

а) Искусственное старение (175°C в течение 5-20 часов) используется для сплавов АЛ4, АЛ5, АЛ3 (см. таблицу 1.2) для повышения их прочности.

б) Отжиг (300°C в течение 5-10 часов) используют для различных сплавов с целью повышения пластичности и снятия остаточных напряжений.

в) Закалка и кратковременное искусственное старение ($150-175^{\circ}\text{C}$ в течение 2-3 часов). В ходе подобной обработки процесс старения полностью не заканчивается, поэтому отливки обретают высокую прочность при сохранении высокой пластичности.

г) Закалка и полное искусственное старение (200°C в течение 3-5 часов). Старение при более высокой температуре придает наибольшую прочность, но пластичность снижается.

д) Закалка и смягчающий отпуск ($240-260^{\circ}\text{C}$ в течение 3-5 часов). Высокая температура отпуска заметно снижает прочность, но повышает пластичность и стабильность размеров.

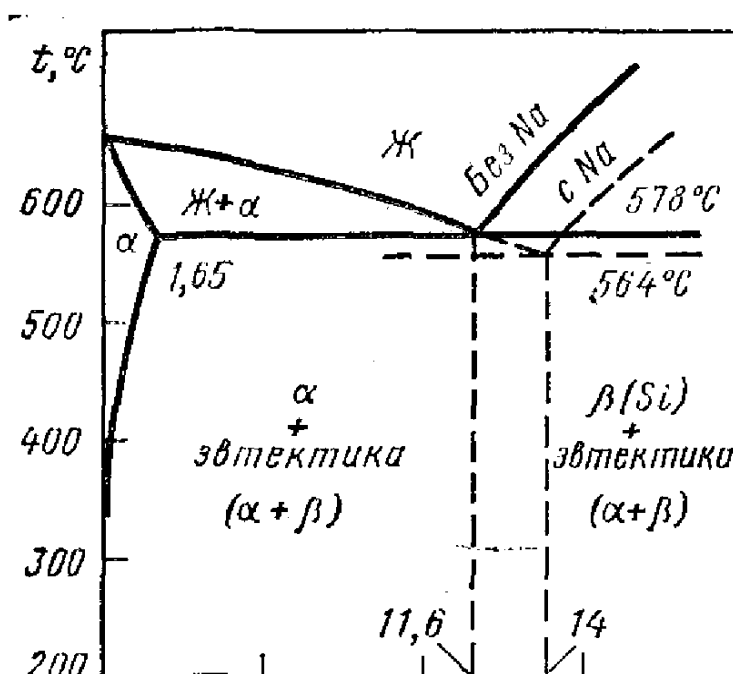


Рисунок 1.7 - Влияние натрия на диаграмму состояний алюминий-кремний [7].

3) Введение модификатора перед отливкой.

а) Модифицирование натрием: в случае сплава, содержащего 13 % Si, в состав расплава перед отливкой вводят хлористые и фтористые соли натрия ($2/3 \text{ NaF} + 1/3 \text{ NaCl}$) в количестве не более 3 массовых %. Подобное модифицирование ведет к увеличению предела прочности и относительного удлинения до 180 МПа и 8 % соответственно (для немодифицированного сплава предел прочности составляет 140 МПа, а относительное удлинение - 3%) [4].

Подобный эффект достигается за счет того, что в присутствии модификатора - натрия - происходит смещение линий диаграммы состояния (рисунок 1.7) и заэвтектический сплав становится доэвтектическим. В структуре сплава при этом вместо кристаллов первичного кремния выделяются кристаллы раствора. Эвтектика приобретает более тонкое строение и состоит из мелких кристаллов кремния и твердого раствора (рисунок 1.8). Причем кристаллы кремния обволакиваются пленкой Na_2Si , которая затрудняет их рост [7].

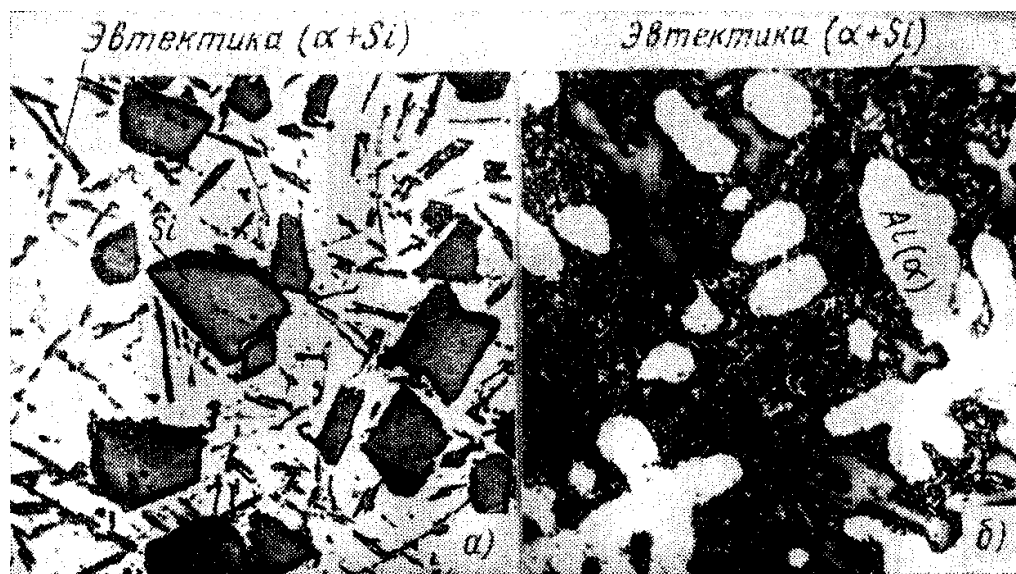


Рисунок 1.8 - Микроструктура силумина, содержащего 13 % Si (x250): (а) до модифицирования (заэвтектический сплав), (б) после модифицирования (доэвтектический сплав) [7].

б) Модифицирование силуминов, содержащих 5-6 % кремния, путем легирования Mg, Cu, Mn, Ti; реже - Ni, Zr, Cr и др. Растворяясь в алюминии, атомы указанных элементов повышают прочность и твердость силуминов [3].

в) Модифицирование бором (при высоких температурах расплава - порядка 2000°C). Модифицирующее действие бора можно объяснить тем, что при высоких температурах расплава борид алюминия AlB_{12} является устойчивым соединением. Поэтому на них происходит зарождение кремниевых частиц.

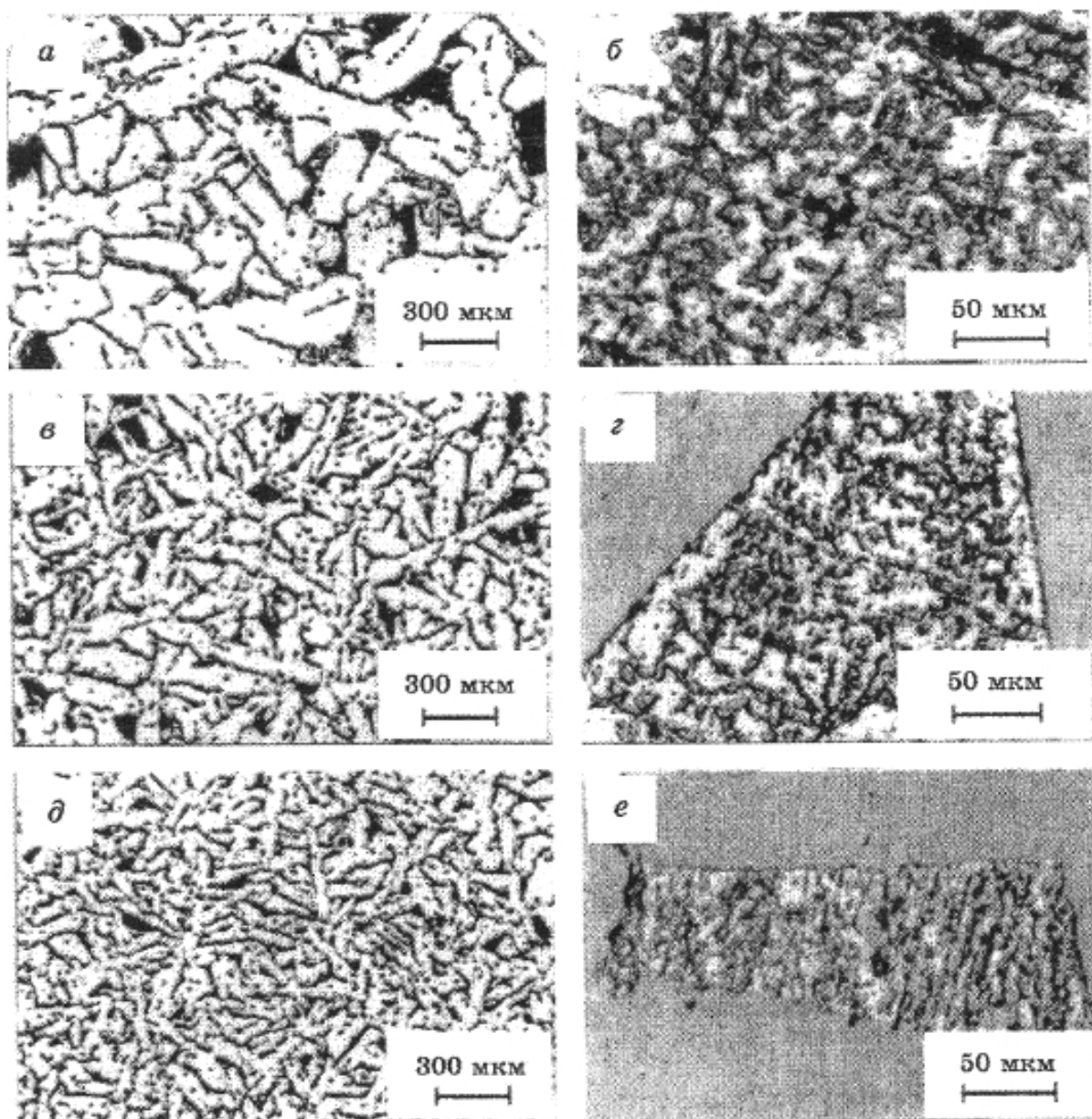


Рисунок 1.9 - Микроструктура образцов Si-10%Al (а,в,д) и соответствующих эвтектик (б,г,е). Скорости охлаждения расплава: (а) - 10°C/с, (в,д) - 40°C/с. Сплав (д) модифицирован 0,05 % В [8].

При уменьшении температуры скорость образования зародышей растет, а скорость роста кристаллов падает. Поэтому в случае модифицирования бором в количестве 0.05-0.10% сплав алюминий-кремний имеет однородную мелкозернистую структуру. Размер кристаллов первичного кремния уменьшается примерно в два раза по сравнению с немодифицированным сплавом [8].

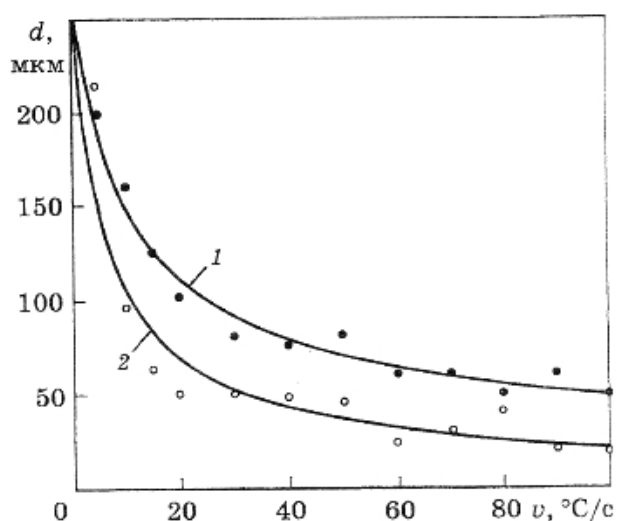


Рисунок 1.10 - Зависимость размера первичных кристаллов кремния от скорости охлаждения расплава: 1 - без модификатора, 2 - с модификатором (0,05 % В) [8].

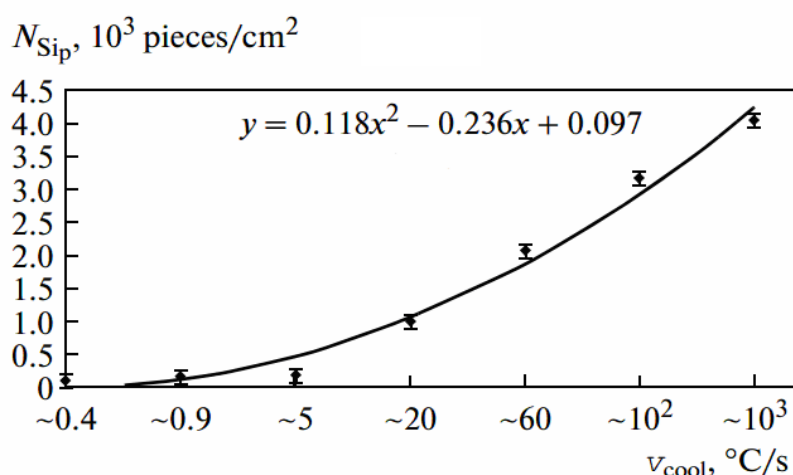


Рисунок 1.11 - Зависимость количества кристаллов первичного кремния N_{SiP} в сплаве алюминий-кремний от скорости охлаждения расплава V_{cool} . На рисунке приведена также эмпирическая формула зависимости N_{SiP} (обозначено через y) от V_{cool} (обозначена через x) [9].

Также уменьшение размеров кристаллов первичного кремния наблюдается при увеличении скорости охлаждения расплава. Подобный эффект наблюдается из-за увеличения количества центров кристаллизации. Многие авторы в последнее время изучали данный эффект.

Например, авторы [8] изучали влияние скорости охлаждения и введения модификаторов на сплав алюминий-кремний, содержащий 10% алюминия. Сплав получали в два этапа:

1) сначала выплавляли цилиндрическую заготовку из сплава требуемого состава при температуре 1860-1980°C;

2) осуществляли литье мишени в форму при температуре, превышающей температуру ликвидуса на 500-600°C.

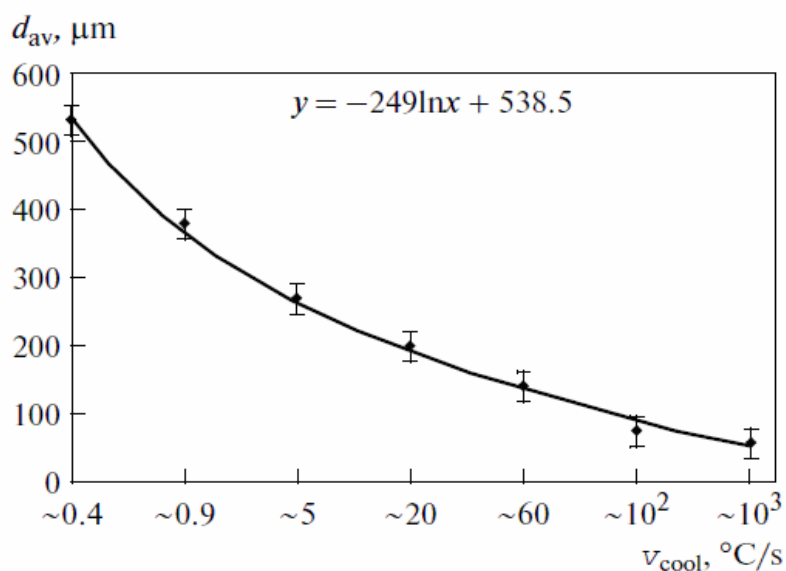


Рисунок 1.12. Зависимость среднего размера кристаллов первичного кремния d_{av} в сплаве алюминий-кремний от скорости охлаждения расплава V_{cool} [9]. На рисунке приведена также эмпирическая формула зависимости d_{av} (обозначено через y) от V_{cool} (обозначена через x).

В ходе исследований были получены следующие данные о влиянии скорости охлаждения на структуру сплава:

1) при охлаждении со скоростью 10°C/с микроструктура включала столбчатые кристаллы первичного кремния размером 50-300 мкм и пластинчатую эвтектику (в виде отдельных включений);

2) при охлаждении со скоростью $40^{\circ}\text{C}/\text{с}$ микроструктура включала кристаллы первичного кремния размером порядка 70 мкм и пластинчатую эвтектику, распределенную более однородно по сравнению со структурой, полученной при скорости охлаждения $10^{\circ}\text{C}/\text{с}$;

3) при охлаждении со скоростью $100^{\circ}\text{C}/\text{с}$ размер кристаллов первичного кремния составлял порядка 30 мкм , эвтектика становилась сфероидизированной (рисунок 1.9).

Авторы [9] вывели эмпирическую формулу зависимости от скорости охлаждения расплава Al-6\% Si количества кристаллов первичного кремния и их размеров в сплаве (см. рисунки 1.11, 1.12).

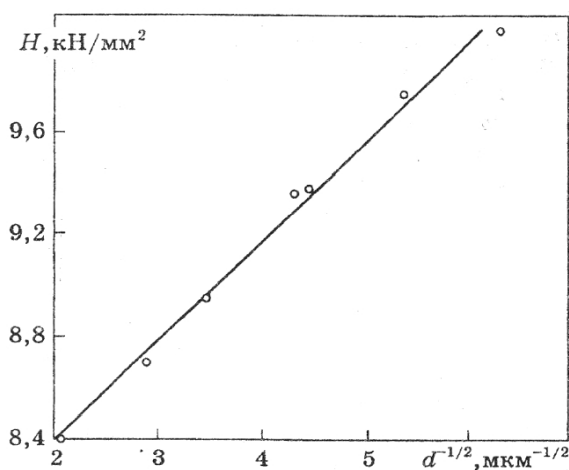


Рисунок 1.13. Влияние среднего размера зерна d на микротвердость первичных кристаллов кремния [10].

Оценка влияния скорости охлаждения на прочностные свойства сплава Si-10\%Al была проведена в работе [10]. Скорость охлаждения сплава регулировалась путем использования литейных форм с различной теплоемкостью (электродный графит, чугун, медь), а также изменением толщины отливки и стенок формы. Очевидно, что в случае сплава Si-10\%Al первичные кристаллы кремния являются наиболее хрупкой фазой. В кремниевых кристаллах появляются микротрещины, которые становятся зародышами трещин, идущих через всю мишень.

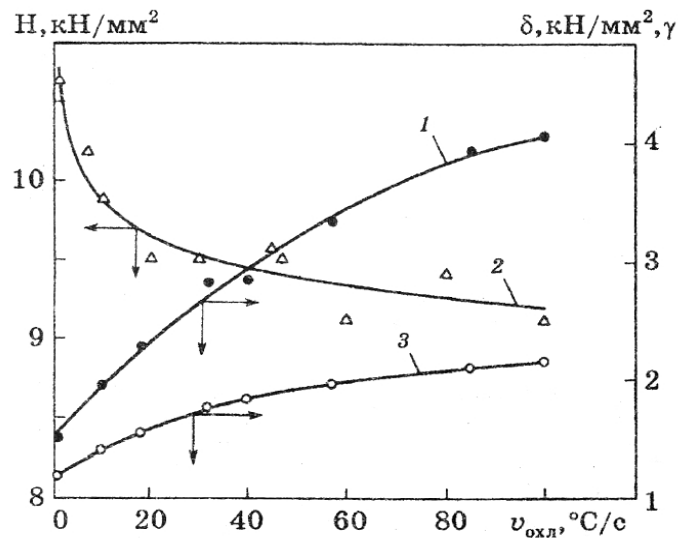


Рисунок 1.14 - Зависимость микротвердости H (1), микрохрупкости γ (2) и микропрочности δ (3) первичных кристаллов кремния от скорости охлаждения сплава $v_{охл}$ [10].

Полученные в результате исследования данные представлены на рисунках 1.13, 1.14. Наблюдаемое с увеличением скорости охлаждения увеличение микротвердости можно объяснить тем, что средние размеры первичных кристаллов кремния уменьшаются с увеличением скорости охлаждения. При этом увеличивается объемная доля границ зерен, препятствующих продвижению дислокаций.

При оценке прочности конечного изделия следует учитывать, что распределение макронапряжений в поверхностном слое наиболее равномерно при медленном охлаждении. Это связано с разницей в значении термических коэффициентов линейного расширения фаз первичного кремния ($2.33 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) и эвтектики ($19.4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Поэтому необходим поиск некоей средней скорости охлаждения, которая позволяла бы получать композит с мелкозернистой структурой, но не приводила к появлению чрезмерных макронапряжений. Авторы [10] выяснили, что для получения сплава с высокими прочностными характеристиками необходимо использовать скорости охлаждения $10\text{-}40^\circ\text{C}/\text{c}$.

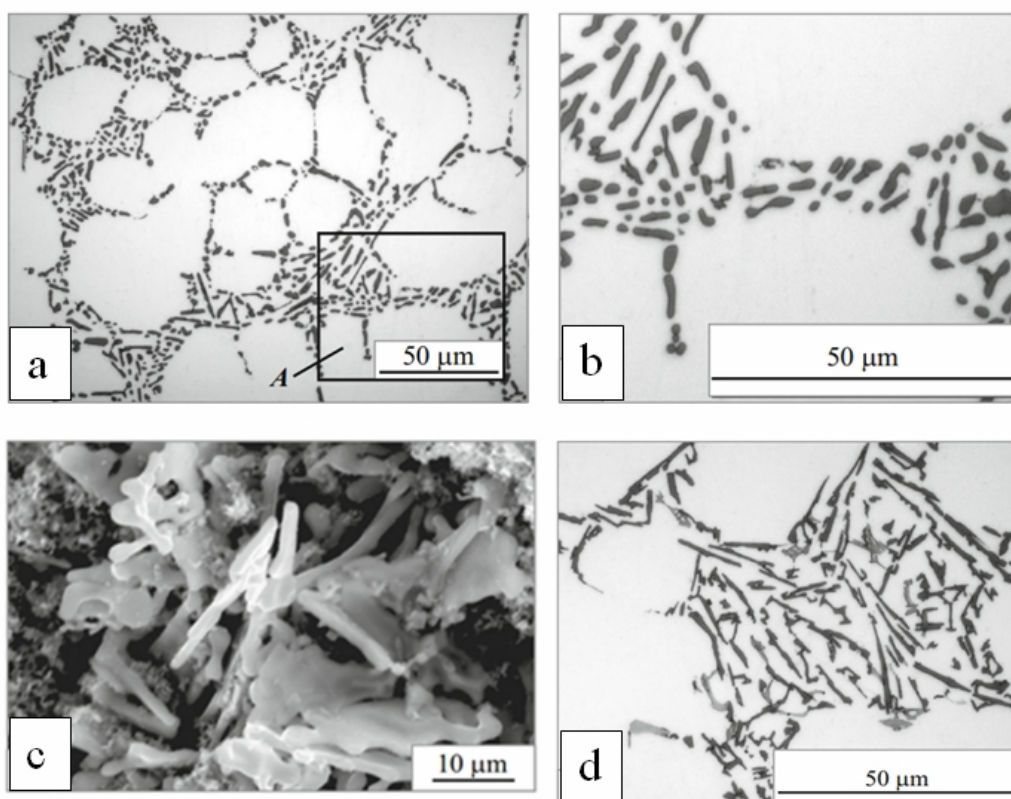


Рисунок 1.15 - Микроструктура отливок из силумина $AlSi_7Mg_{0.3}$: (а) твердый раствор недендритной (квази-сфероидальной) морфологии; (б) увеличенная область А: пластинки эвтектического кремния; (с) эвтектический кремний в структуре сплава (после вытравливания алюминия); (д) пластинки эвтектического кремния в сплаве $AlSi_7Mg_{0.3}$ после кристаллизации при атмосферном давлении [11].

Авторы [11] предлагают использовать резкое ($6 \cdot 10^2$ К/с) охлаждение после приложения давления (около 100 МПа) для существенного уменьшения размеров частиц кремния в сплаве $AlSi_7Mg_{0.3}$.

Как говорилось раньше, потенциал традиционных методов управления качеством металлопродукции практически исчерпан. В широко используемых в машиностроении сплавах алюминий-кремний $AlSi_7Mg_{0.3}$ достижение требуемого удлинения (не менее 15%) проблематично из-за присутствия крупных и ломких включений первичного кремния. То есть даже введение магния не может обеспечить достижение требуемых свойств сплава, хотя и ведет к значительному уменьшению частиц кремния.

Широко известно, что при нагревании доэвтектического силумина до температуры выше 500°C происходит сфероидизация частиц кремния,

которая способствует оптимизации механических свойств сплава алюминий-кремний. Как говорилось выше, на этот процесс можно повлиять, регулируя скорость охлаждения расплава.

Коэффициент теплопередачи на границе сплав-отливка может быть увеличен путем приложения внешнего механического давления (в этом случае процесс называется "кристаллизацией под давлением"). В результате высокой скорости охлаждения расплава можно ожидать некоторой нестабильности структура сплава и, как следствие, ее повышенной чувствительности к термической обработке [7].

Материал отливок представлял собой сплав $AlSi_7Mg_{0.3}$, содержащий: 6.701 весовой % Si; 0.362 % Mg; 0.112 % Fe; 0.030 % Ti; 0.015 % Mn. Расплав помещался под пресс (30 с при давлении 100 МПа) для осуществления "кристаллизации под давлением". Скорость охлаждения при этом достигала $(6-8) \cdot 10^2$ К/с.

Также процесс подготовки образцов включал температурную обработку при 540°C в течение 5 минут, закалку в воде при температуре 20°C и искусственное старение при 160°C в течение 4 часов. После образцы охлаждали на воздухе.

При использовании "кристаллизации под давлением" и последующей температурной обработки были достигнуты следующие механические характеристики: предел прочности на разрыв $\sigma_T=386$ МПа, условный предел текучести $\sigma_{0.2}=174$ МПа, относительное удлинение $\delta=20\%$. Это было обусловлено изменением морфологии сплава (рисунок 1.15): появлением недендритных (округлых) зерен твердого раствора, окруженных пластинками эвтектического кремния округлой формы (без острых краев) и малого размера.

Для сравнения на рисунке 1.15d показаны пластинки эвтектического кремния, которые формируются в сплаве без использования "кристаллизации под давлением". Они имеют небольшой размер, но вытянутую форму и достаточно резкие края.

Существует много литературных данных о изучении влияния обработки электрическим током расплавов алюминий-кремний на структуру и свойства силуминов [12-18].

Авторы [19] рассматривают структурные изменения, происходящие в сплаве алюминий-кремний, содержащем 18.5 массовых % кремния, при модифицировании расплава электрическим током по запатентованной технологии.

До обработки структура сплава состояла из грубой эвтектики и крупных кристаллов первичного кремния размерами порядка 150-200 мкм. Пластины эвтектического кремния имели размер: 40-45 мкм в длину, 2-7 мкм в ширину. Расстояние между ними составляло 10-16 мкм.

После обработки импульсным электрическим током в структуре сплава присутствуют:

- 1) дендриты первичного алюминия
- 2) эвтектические кристаллы кремния размерами 4-6 мкм (расстояние между ними 3-4 мкм). Параллельно происходит их сфероидизация.
- 3) компактные кристаллы первичного кремния размерами 1-8 мкм (рисунок 1.16).

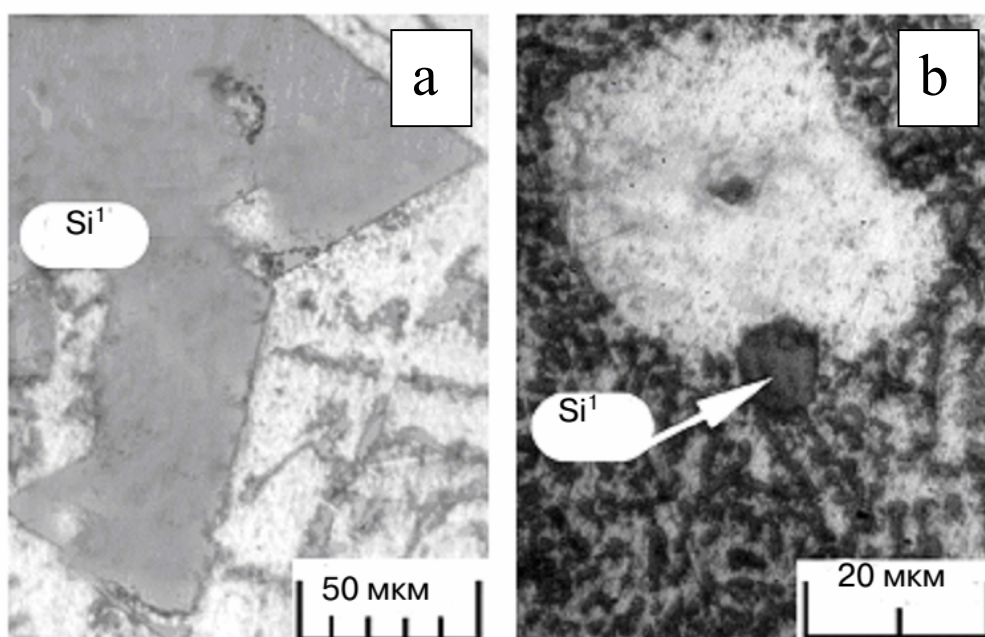


Рисунок 1.16 - Структура сплава алюминий-кремний: (а) до обработки; (b) после обработки импульсным электрическим током [19].

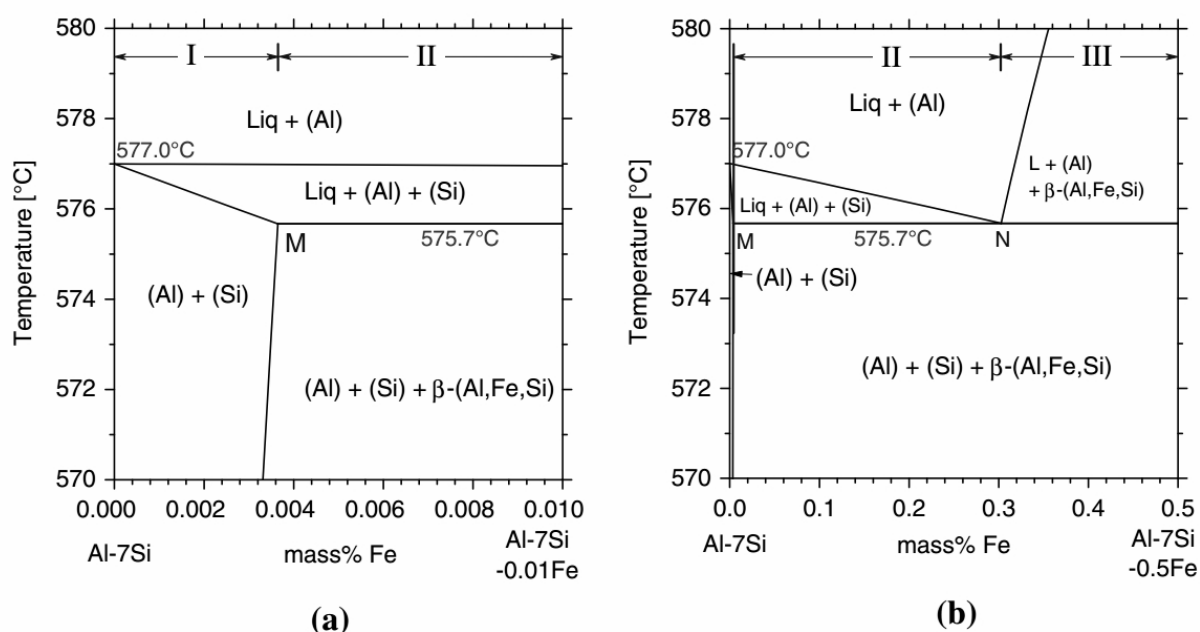


Рисунок 1.17 - Часть фазовой диаграммы Al-7Si-xFe: (а) $x \sim 0,01$ массовых %, (б) $x \sim 0,5$ массовых %. Общее содержание железа в сплавах (не фазы) - 0.0036 массовых % (точка М) и 0.3028 массовых % (точка N) [29].

Подобные модифицирование структуры сплава вызвано изменением ближнего порядка в кластерах кремния, образуются новые модификации кремния с металлическим типом связи, уменьшается размер и объемная доля кластеров кремния. Сплав приобретает вид тонкодифференцированной эвтектики $\alpha\text{-Al}+\beta\text{-Si}$ со сфероподобными кристаллами эвтектического кремния.

Влияние таких примесей как Fe и P на появление зародышей эвтектического кремния в доэвтектических литейных сплавах алюминий-кремний является актуальной темой в научных исследованиях [20-28].

Остается открытым вопрос о том, выступают ли в роли центров кристаллизации частицы AlP или включения твердого раствора $\beta\text{-(Al,Fe,Si)}$.

Авторы [29] также рассмотрели влияние атомов Fe и P на нуклеацию кремниевых частиц в сплаве Al-7Si.

На рисунке 1.17 представлена расчетная фазовая диаграмма сплава Al-Si-Fe (при условии постоянного количества кремния - 7 % и

увеличивающегося количества железа). Выделены две ключевые точки (M и N) соответствующие количеству железа, равному 0.0036 массовых % (точка M) и 0.3028 массовых %. В соответствии с этими диаграммами, сплавы Al-7Si-xFe могут быть разделены на три типа.

Тип I с содержанием железа меньше, чем в точке M ($x < M$): фаза β -(Al, Fe, Si) не может образоваться.

Тип II с содержанием Fe между точками M и N ($M \leq x \leq N$): фаза β -(Al, Fe, Si) образуется на последнем этапе затвердевания после протекания эвтектического превращения $L \rightarrow (Al) + (Si)$.

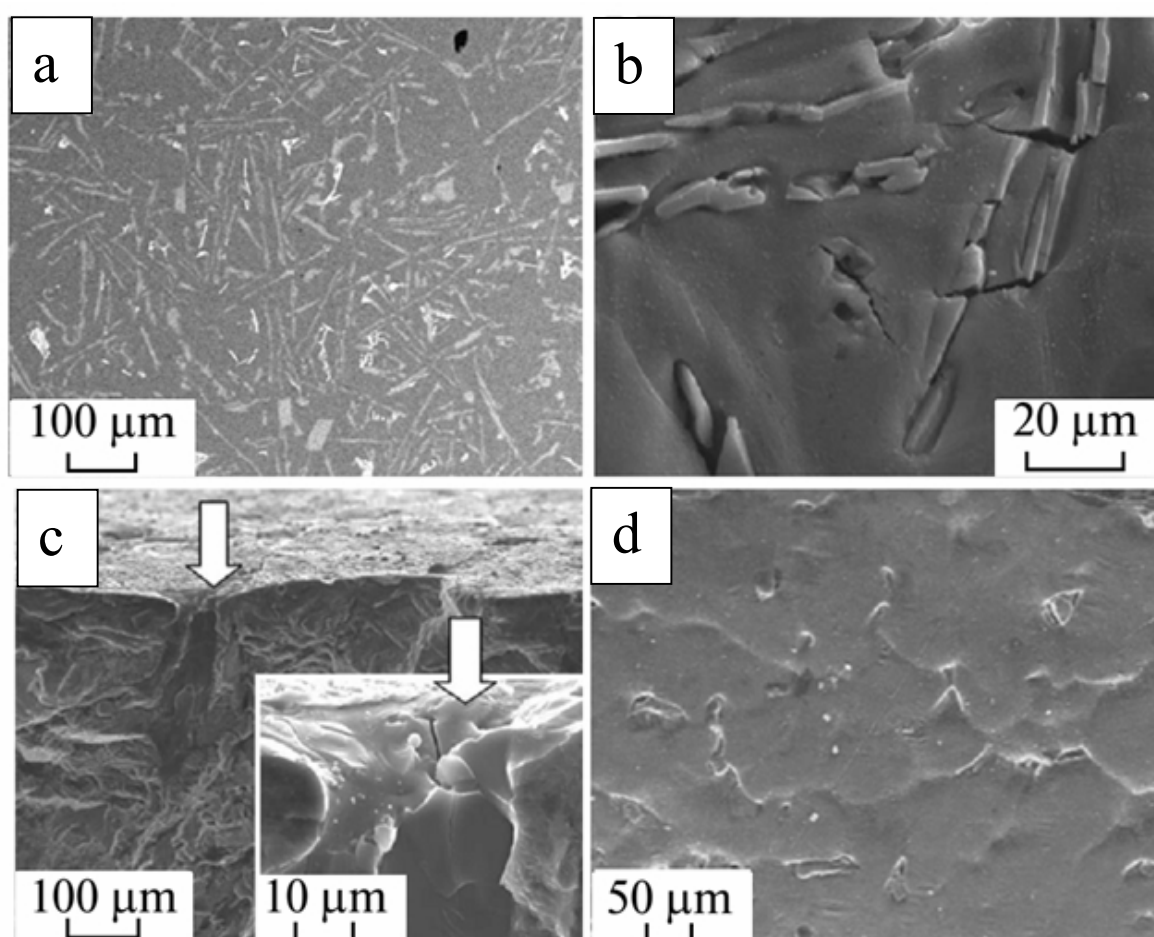


Рисунок 1.18 - Электронно-микроскопическое изображение сплава алюминий-кремний: (a) до обработки электронным пучком, (b) после обработки электронным пучком с количеством импульсов, равном 1, (c) после обработки электронным пучком с количеством импульсов, равном 5, (d) микротрещина, образовавшаяся при усталостных испытаниях образца, обработанного 1 импульсом [31].

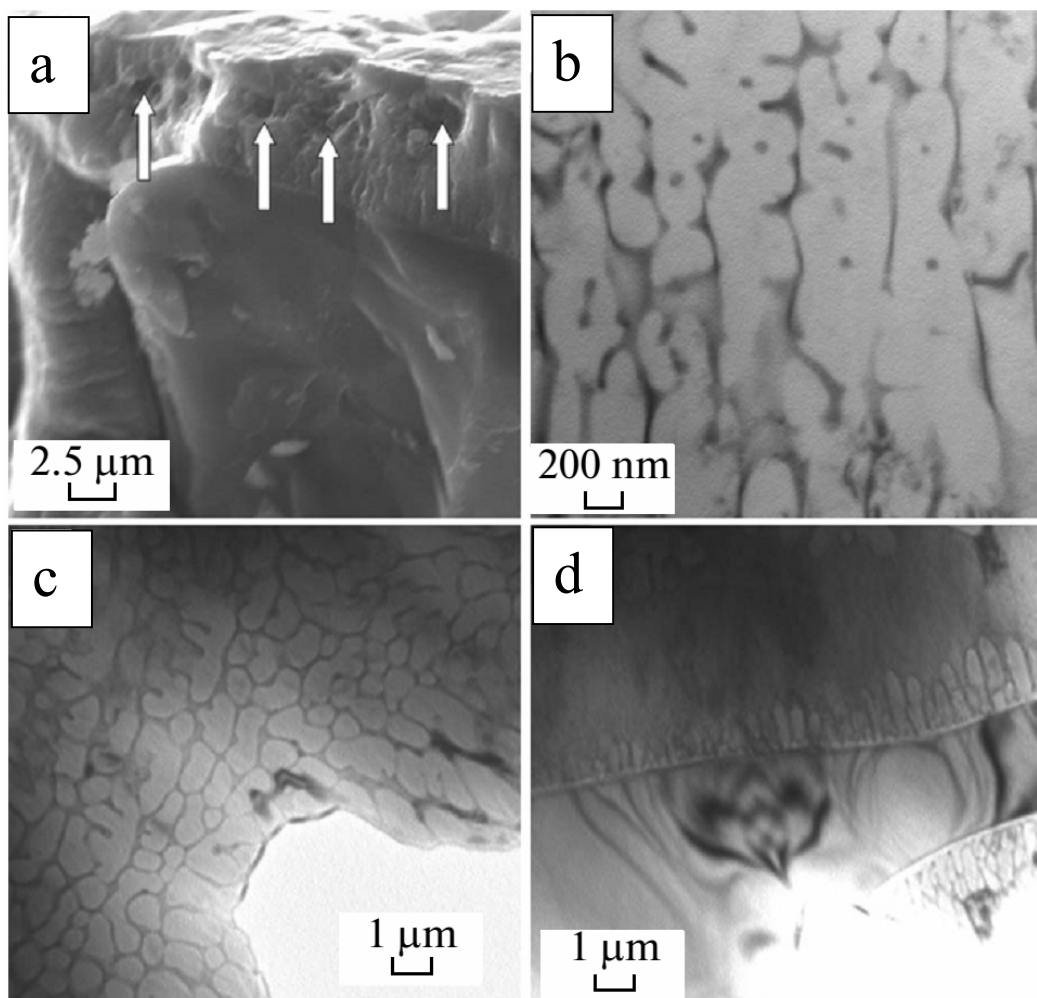


Рисунок 1.19 - Электронно-микроскопические изображения структуры сплава алюминий-кремний после обработки электронным пучком с количеством импульсов, равным 1: (a) результаты сканирующей микроскопии; стрелками показаны поры; (b), (c), (d) результаты просвечивающей электронной микроскопии [31].

Тип III с содержанием Fe выше, чем в точке N ($x > N$): некоторые преципитаты фазы β -(Al, Fe, Si) формируются до (Si), а затвердевание происходит при протекании троичной реакции $L \rightarrow (Al) + (Si) + \beta$ -(Al, Fe, Si).

На основании проведенных вычислений авторы [29] делают вывод, что фаза β -(Al, Fe, Si) не может инициировать зарождение частиц первичного кремния.

Различия микроструктур Al - 7 Si - 0.07 Fe и Al - 7 Si - 0.003 Fe могут быть объяснены критическим влиянием вклада P в процессе кристаллизации. Таким образом, было обнаружено, что частицы AlP являются эффективными центрами нуклеации кремния.

Обработка электронным пучком подразумевает быстрый нагрев поверхностного слоя сплава алюминий-кремний и его последующее быстрое остывание.

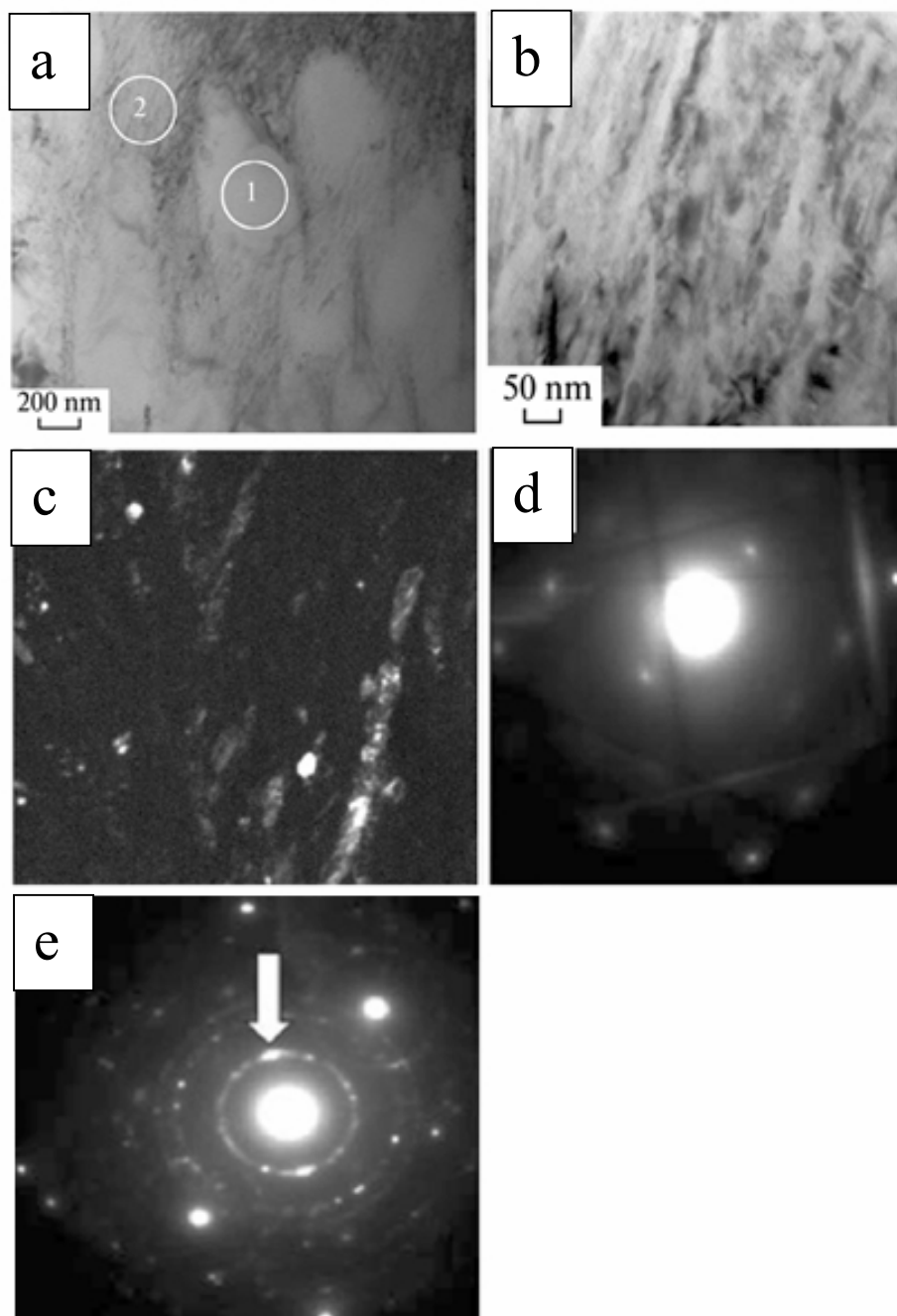


Рисунок 1.20 - ПЭМ-изображение структуры сплава алюминий-кремний после обработки электронным пучком с количеством импульсов, равным 5, и последующему усталостному нагружению до разрушения: (а), (b) - светлое поле; (с) темное поле, полученное в рефлексе Si [111]; (d), (e) - микроэлектродограммы, полученные с участков 1 и 2 соответственно [31].

Подобная обработка ведет к возникновению многоуровневой структуры (на микро-, субмикро- и наноуровнях), который характеризуется: 1) сравнительно малым размером зерна (микроуровень), 2) содержанием субмикронных частиц, 3) наличием наночастиц, которые стабилизируют границы зерен (наноуровень).

Наличие описанной структуры ведет к более однородному распределению упругой энергии под воздействием внешней механической силы и поэтому характеристики сплава значительно улучшаются [30].

В работе [31] было изучено влияние обработки электронным пучком на структуру поверхностного слоя сплава алюминий-кремний, содержащего 12% кремния.

До обработки электронным пучком сплав представлял собой эвтектику, содержащую кристаллы кремния преимущественно пластинчатой формы. Размер кристаллов кремния составляет от единиц до десятков микрометров (рисунок 1.18а).

При обработке электронным пучком (1 импульс, энергия электронов 18 кэВ, длительность импульса 150 мкс, плотность энергии пучка электронов 20 Дж/см²) происходит оплавление частиц кремния в приповерхностном слое и образование микропор (рисунок 1.18b), которые являются концентраторами напряжения. Таким образом, прочностные характеристики материала ухудшаются. На рисунке 1.18d показана трещина, образовавшаяся вдоль кристалла кремния. Кроме того, происходит образование столбчатой структуры, состоящей из слоев твердого раствора на основе алюминия и слоев кремния (рисунок 1.19). Средние размеры ячеек составляют 450 нм, толщина прослоек - 80 нм.

Но после обработки поверхности образца 5 импульсами происходит глобуляция кремниевых частиц. Образуется структура, в которой кремниевые глобулы располагаются по границам зерен (рисунок 1.20с). Усталостный ресурс данной структуры в 3.5 раза больше, чем у исходного сплава. Таким образом, обработка электронным пучком (при количестве

импульсов, равно 5) ведет к переходу от структуры, состоящей из эвтектики Al-Si с пластинками кристаллического кремния, расположенными вдоль границ зерен или в центре дендритных ячеек алюминия, к однородной зернистой структуре. В пределах поверхностного слоя сплава после обработки электронным пучком нет концентраторов напряжения [30].

Если подобную структуру подвергнуть нагружению до разрушения (574 000 циклов), толщина прослоек, разделяющих зерна алюминия, увеличится в 2-3 раза (рисунок 1.20а), прослойки фрагментируются (рисунок 1.20b), в их объеме появляется наноразмерная субструктура (рисунок 1.20с), что говорит о присутствии кристаллов кремния размером до 10 нм. Микроэлектронограммы, полученные с прослоек (рисунок 1.20е) приобретают ярко выраженный кольцевой характер, что свидетельствует о "разрезании" прослоек кремния на отдельно расположенные частицы. Микроэлектронограммы, полученные с объема ячеек (наноразмерные частицы кремния присутствуют в объеме ячеек), при этом остаются точечными (рисунок 1.20f) [31].

1.2. Возможность формирования метастабильных фаз в системе алюминий-кремний

Итак, система алюминий-кремний заэвтектического состава (то есть содержащая более 12 атомных % кремния) в общем случае должна представлять собой композиционный материал, состоящий из микрокристаллов кремния в алюминиевой матрице, небольшое количество кремния (не более 1.5 атомных %) также может быть растворено в алюминии [1].

Однако существуют литературные данные, свидетельствующие о возможности формирования промежуточных метастабильных фаз в случае существенно неравновесного процесса получения систем алюминий-кремний. Например, в работе [32] говорится, что при сверхбольших

скоростях охлаждения ($\sim 10^6$ град/с) сплава, содержащего 11 атомных % Si растворимость кремния в алюминии можно увеличить до 10-11 атомных %.

В случае сплава, содержащего 20 атомных % кремния в той же работе [32], на основе анализа данных рентгеновской дифракции было показано формирование двух промежуточных метастабильных фаз. Причем одна из этих фаз (II) имела структуру с примитивной кубической решеткой с параметром $a=6.975\text{\AA}$ (см. таблицу 1.2).

Таблица 1.2 - Сравнение экспериментальных данных рентгеновской дифракции для метастабильной промежуточной фазы с параметром примитивной кубической решетки $a=6.975\text{\AA}$ [32].

Экспериментальное межплоскостное расстояние, $d_{\text{эксп}}$, \AA	Теоретически рассчитанное межплоскостное расстояние, $d_{\text{теор}}$, \AA	hkl	I
2.840	2.848	112	ср
2.460	2.466	220	ср
1.746	1.744	400	ср
1.483	1.487	332	сл
1.296	1.295	520, 432	сл
1.204	1.196	530, 433	с
1.175	1.179	531	сл
1.095	1.103	620	с

А при увеличении количества кремния в системе до 30 атомных % интенсивность линий II фазы увеличивается.

Авторы [32] интерпретировали полученные данные следующим образом: система алюминий-кремний состоит из компонент с разной структурой и валентностью. При сильном переохлаждении жидкости в системе Al-Si возникают атомные группировки, близкие по структуре к промежуточным фазам. Данные атомные группировки резко изменяют

энтропию расплава. Поэтому из жидкости может выделиться сильно пересыщенный твердый раствор.

Результаты работы [32] были внесены в систему данных International Centre for Diffraction Data [33] (см. таблицу 1.3).

Также ICDD содержит данные о фазе $Al_{3,21}Si_{0,47}$, полученной в системе, включающей следующие примеси: Cu - 0.03 весовых %, Mg - 0.13, Fe - 0.41, Mn - 0.21, Ni - 0.12, Zn - 0.29, Pb - 0.04, Sn - 0.12 и Ti - 0.06 весовых % (см. таблицу 1.4) [34].

Таблица 1.3 - Значения межплоскостных расстояний и индексы кристаллографических плоскостей для фазы Al_4Si по данным [33].

d, Å	hkl	I, %
2.846	211	50
2.465	220	50
1.749	400	50
1.486	332	20
1.298	520	20
1.206	-	100
1.177	531	20
1.097	-	100

Таким образом, мы можем сделать вывод, что в случае существенно неравновесных условий получения систем алюминий-кремний наряду с кристаллическими фазами кремния и алюминия могут образовываться и метастабильные кристаллические фазы.

Интересно отметить, что существуют литературные данные по формированию метастабильных фаз в полужидких сплавах. Например, в работе [35] установлено существования метастабильного промежуточного соединения типа Al_2Si и показано, что при концентрации кремния 35-40% система характеризуется минимальными активностями компонентов, что позволяет обеспечить максимальное извлечение ведущих элементов в сплав.

Таблица 1.4 - Значения межплоскостных расстояний и индексы кристаллографических плоскостей для фазы $Al_{3,21}Si_{0,47}$ по данным [34].

d, Å	hkl	I, %
3.142	-	11
2.343	-	100
2.028	-	35
1.922	-	9
1.640	-	5
1.433	-	18
1.359	-	2
1.247	-	2
1.222	-	25
1.170	-	8
1.109	-	3
1.046	-	2
1.013	-	3

Авторы [35] интерпретируют полученные данные следующим образом: и в атомах кремния, и в атомах алюминия есть свободные 3d-орбитали. Поэтому атомы могут взаимодействовать не только (и не столько) 3sp-гибридизированными орбиталями, но и 3d-орбиталями. Поэтому наиболее энергетически выгодным представляется появление субмолекул с внешней электронной структурой типа $3s^1p^3d^6$ и $3s^0p^0d^{10}$. Причем последняя более характерна для высоких температур, когда степень металлизации кремния достаточно велика. Образование обобщенных 3d-орбиталей характерно только для жидкого кремния с металлической связью, поэтому в литературе и нет данных о существовании в сплаве субмолекул типа Al_2Si при низких температурах.

Также метастабильная фаза обнаружена в работе [36] при изучении заэвтектического силумина Al-21.5% Si в полужидком состоянии. Данная фаза образовывалась только при охлаждении изначально полностью расплавленного образца заэвтектического силумина в полужидкое состояние, поэтому ее и определили как метастабильную.

Для сравнения авторы использовали образцы, обработанные по 2 режимам:

1) Плавление и перегрев расплава до 1037°C. Охлаждение до 830°C со скоростью 10К/с и изотермическая выдержка 120 мин. Охлаждение до 610°C со скоростью 10 К/с и изотермическая выдержка 120 мин.

2) Образец после обработки по первому режиму охлаждали до комнатной температуры. Затем нагрев до 610°C со скоростью 10К/с и изотермическая выдержка 120 мин.

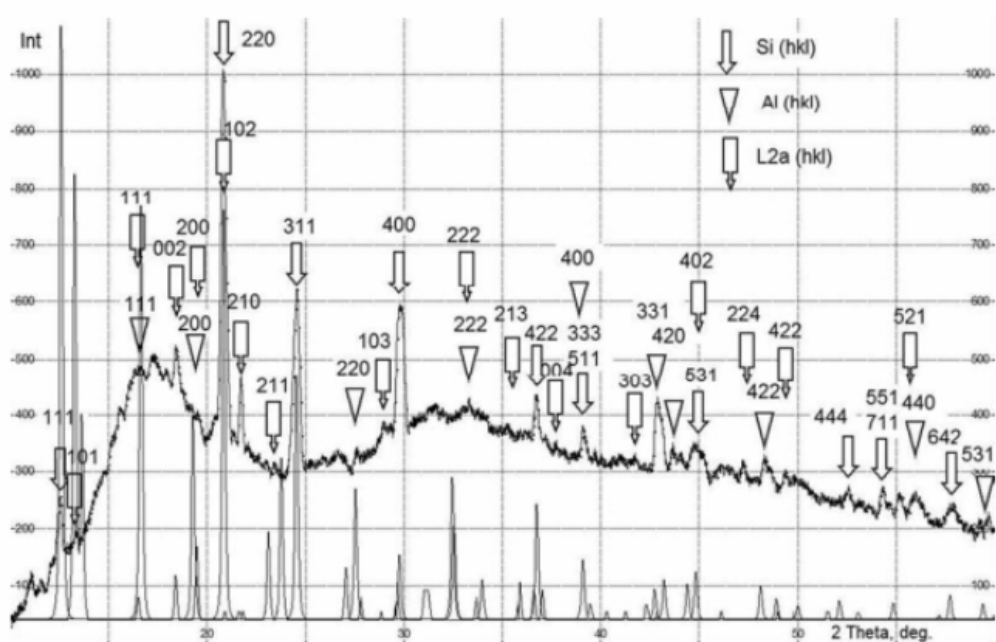


Рисунок 1.21 - Данные рентгеновской дифракции полужидкого сплава, подвергнутого обработке в режиме 1 (пояснения в тексте) [36].

Из сравнения дифрактограмм указанных образцов (рисунки 1.21, 1.22) становится ясно, что при обработке в режиме 1 расплав включает твердые растворы α -Al, β -Si и некоторую дополнительную фазу, а при обработке в режиме 2 - только отражения α -Al и β -Si (хотя на дифрактограмме еще есть сверхструктурные отражения от дефектов типа дислокаций).

Согласно теоретическому расчету, неизвестная фаза относится к D_{4h}^1 -P4/mmm - пространственной группе и может быть описана как тетрагональная силицидная L2_a-фаза структурного типа (д-TiCu) с

параметрами $a=4.1981\text{\AA}$, $c=4.4352\text{\AA}$. Такой тип решетки типичен для металлов и интерметаллических фаз.

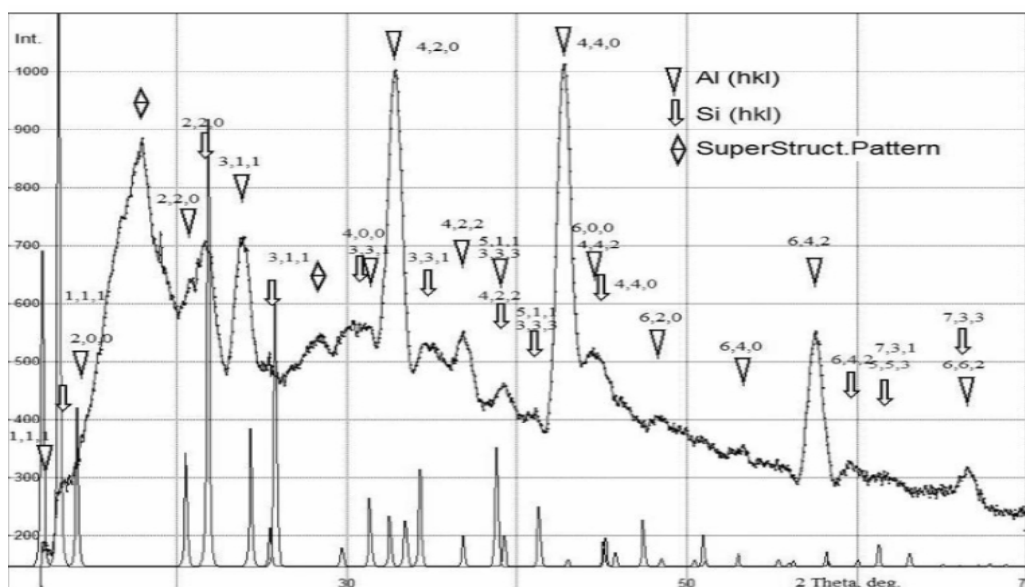


Рисунок 1.22 - Данные рентгеновской дифракции полужидкого сплава, подвергнутого обработке в режиме 2 (пояснения в тексте) [36].

Таким образом, показано, что в расплавах алюминий-кремний возможно образование метастабильных соединений и что при выполнении некоторых условий (например, при сверхбыстром охлаждении) метастабильные фазы могут существовать и в твердых сплавах алюминий-кремний.

1.3. Состав и применение пленочных композитов Al-Si

Композиты Al-Si в виде тонких пленок давно широко применяются в электронной промышленности. Прежде всего, сплавы с содержанием 1-5% Si используются для формирования разводки в интегральных схемах [37]. Такое содержание кремния обусловлено предельной растворимостью Si в Al и позволяет формировать достаточно стабильные структуры металл-кремний на кремниевой подложке без эрозии границы раздела.

Для получения композитных пленочных Al-Si весьма перспективным методом является магнетронное распыление, так как этот метод позволяет

получить высокую скорость нанесения слоев, их чистоту и однородность [38].

Следует отметить, что магнетронное напыление используется для получения пленок алюминий-кремний достаточно давно. Например, для изготовления низкоомных высокостабильных контактов к кремнию используется распыление мишени из сплава Al + 2% Si. А для увеличения надежности транзисторов, обеспечения хорошего омического контакта, адгезии к подложке и стабильности удельного применяется сплав Al + 2% Si + 4% Cu. Причем получить пленки заданного состава можно не только распылением сплава, но и одновременным распылением его компонентов из различных источников. В таблице 1.5 приведены некоторые параметры пленок в зависимости от их состава [39].

Таблица 1.5 - Удельное сопротивление и размер зерна пленок, полученных методом магнетронного напыления [39].

Состав	Удельное сопротивление, мкОм·см	Размер зерна, мкм
Al	2.7±0.05	1.0-1.5
Al+1.2%Si	2.8±0.01	0.7-1.0
Al+1%Si+0.5%Cu	2.8±0.1	0.3-0.5
Al+1%Si+0.5%Mg	2.9±0.1	0.3-0.7

Пленочные композиты алюминий-кремний могут быть использованы не только в электронике. Например, при помощи магнетронного распыления мишеней на основе кремния, содержащих 5-10% Al, могут быть изготовлены тепло- и солнцезащитные покрытия [8].

Кроме того, на базе сплавов алюминий-кремний могут быть изготовлены светоизлучающие структуры [40-43]. В работе [40] авторы получили композитную пленку Al + 45 атомных % Si, а потом подвергли ее анодному травлению в 2 % растворе серной кислоты через сформированные на поверхности фоторезистивные маски (непроанодированные области под

маской образовывали металлические электроды). В результате была изготовлена структура, показанная на рисунке 1.23. При подаче на электроды потенциала наблюдалось свечение в видимом диапазоне с максимумом при 650 нм (рисунок 1.24).

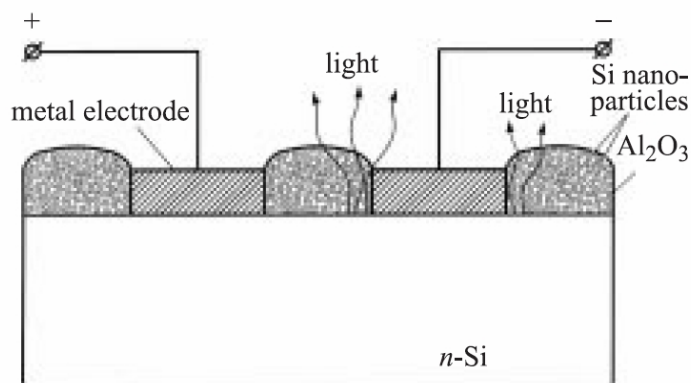


Рисунок 1.23 - Электролюминесцентная структура из наноструктурированного кремния, встроенного в матрицу анодного оксида алюминия [40].

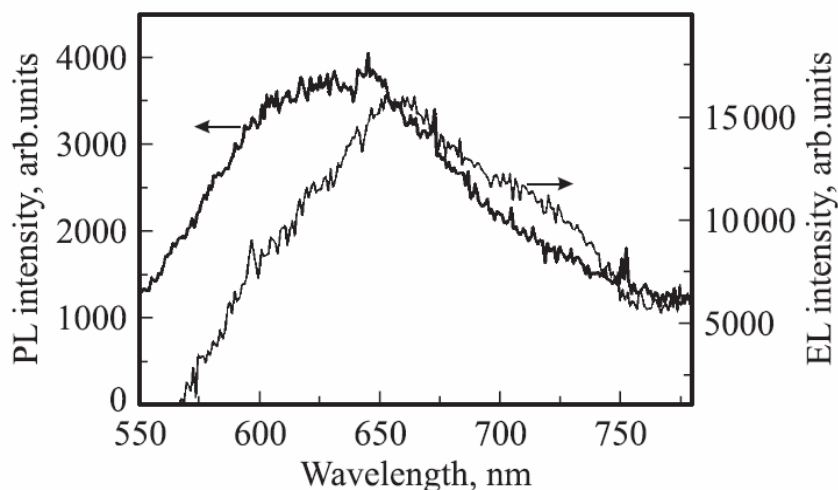


Рисунок 1.24 - Спектры фотолуминесценции (PL) и электролюминесценции (EL) наноструктурированного кремния, встроенного в матрицу анодного оксида алюминия. Электролюминесценция регистрировалась при пропускании через структуру тока 100 мА [40].

При этом селективное вытравливание алюминия по всей площади поверхности пленки приводит к формированию сильно развитой пористой структуры на основе кремния [44]. Согласно исследованию [44] предполагается, что основная часть кремния находится в аморфном состоянии. В то же время при магнетронном напылении энергия частиц, летящих на подложку, более чем на 2 порядка превышает энергию частиц,

получаемых термическим испарением, что должно приводить к их активному взаимодействию.

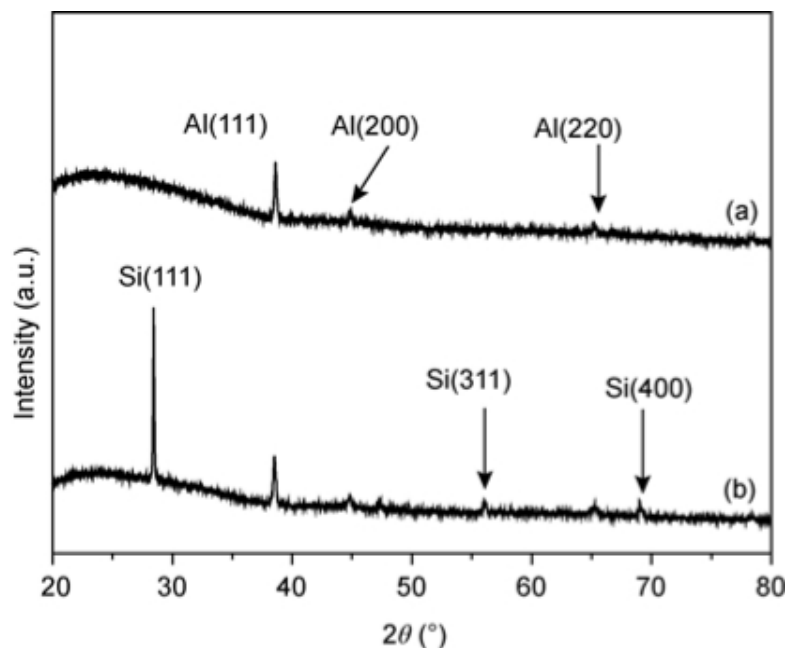


Рисунок 1.25 - Данные рентгеновской дифракции для образца до (a) и после отжига (b) [45].

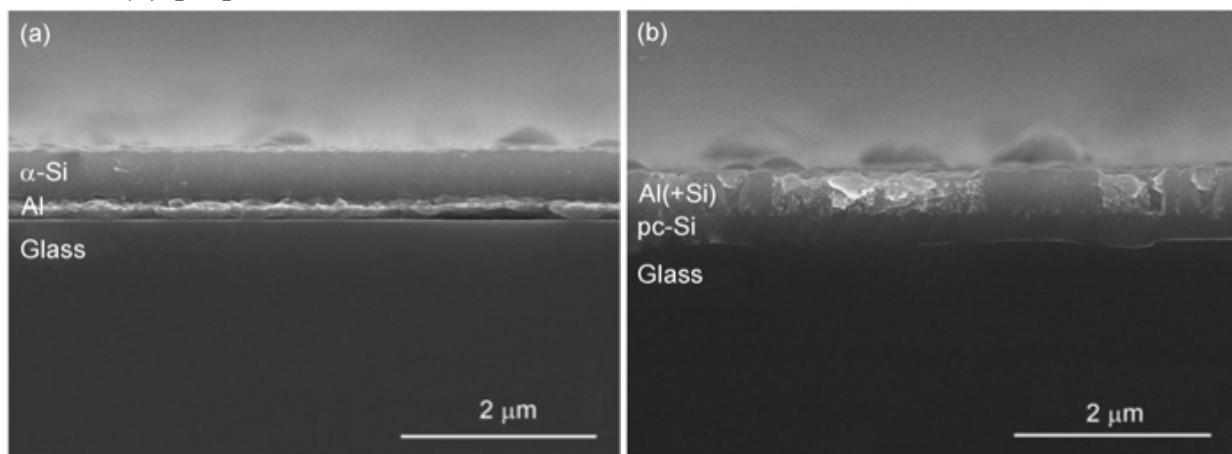


Рисунок 1.26 - Данные поперечной СЭМ образца до (a) и после отжига (b) [45].

В работе [45] показано, что при последовательном нанесении тонких пленок алюминия (толщиной ~ 260 нм) и аморфного кремния (толщиной ~ 470 нм) на стеклянную подложку, кристаллизация кремния происходит при температуре порядка 480°C (рисунок 1.25), что существенно ниже температуры эвтектики (577°C). Данный эффект называется "металлоиндуцированная кристаллизация" и сопровождается диффузией кремния по направлению к стеклянной подложке через слой алюминия [45-47] (рисунки

1.26, 1.27). Однако авторы [45-47] не провели детальных исследований структурных превращений кремния при кристаллизации.

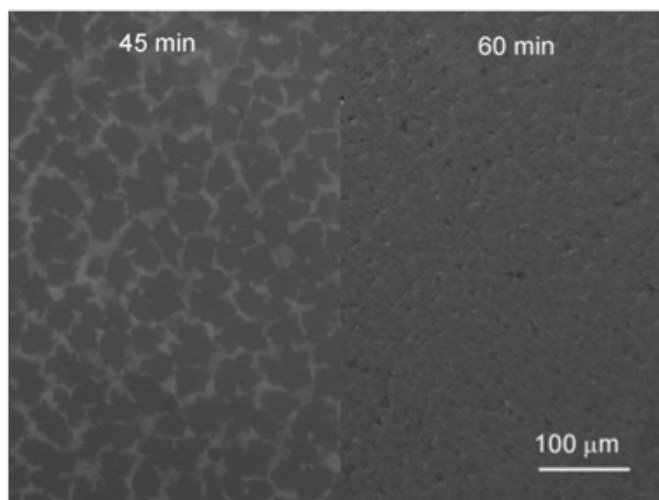


Рисунок 1.27 - Данные оптической микроскопии для слоя p-Si после отжига при температуре 480°C в атмосфере азота: слева зерна кремния окружены Al (отжиг 45 минут); справа образован непрерывный слой p-Si (отжиг 60 минут) [45].

Таким образом, краткий анализ фазообразования в хорошо исследованной системе Al-Si показывает, что:

1. В случае объемных сплавов Al-Si их обработка мощными импульсами электронов может приводить к образованию метастабильных фаз.

2. Несмотря на широкое применение пленок Al-Si, изучение фазообразования в них достаточно слабо. Особенно это касается таких способов нанесения как магнетронный и близкий к нему ионно-лучевой, когда энергия падающих на подложку частиц на порядки превышает энергию частиц при термическом испарении.

3. В настоящее время технологии лазерных и фотонных пучков находят все более широкое применение. Поэтому необходимо выяснить, как подобные методы обработки влияют на фазовый состав тонких пленок Al-Si.

Глава 2. Объекты и методы исследования

В нашей работе были исследованы две группы образцов.

Первая группа была изготовлена в Белорусском государственном университете радиотехники и электроники и представляла собой пленки композита $Al_{0.55}Si_{0.45}$, $Al_{0.70}Si_{0.30}$ и $Al_{0.73}Si_{0.27}$ толщиной 0.5 мкм (таблица 2.1), нанесенные методом магнетронного распыления составной мишени из кремния и алюминия на подложку из монокристаллического кремния Si(111) и Si(100) в атмосфере аргона.

Вторая серия была изготовлена в Воронежском государственном техническом университете и являлась композитной пленкой состава $Al_{0.75}Si_{0.25}$ и $Al_{0.55}Si_{0.45}$ толщиной 0.5 мкм (таблица 2.1), нанесенной методом ионно-лучевого напыления в атмосфере аргона на кремниевую подложку Si(100).

Таблица 2.1 - Данные по атомному составу композитных пленок по результатам рентгеновского микроанализа.

Метод получения	Магнетронное напыление			Ионно-лучевое напыление	
Состав	$Al_{0.55}Si_{0.45}$	$Al_{0.70}Si_{0.30}$	$Al_{0.73}Si_{0.27}$	$Al_{0.55}Si_{0.45}$	$Al_{0.75}Si_{0.25}$

Состав пленок контролировался методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием приставки на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6380LV (рисунок 2.1).

Для изучения структуры композитных пленок и особенностей их электронного строения проводилось селективное вытравливание алюминия в ортофосфорной кислоте: в случае образцов, полученных магнетронным напылением - при 50°C [40]; в случае образцов, полученных ионно-лучевым напылением - при комнатной температуре.

Ионно-лучевые пленки состава $Al_{0.75}Si_{0.25}$ подвергались импульсному фотонному отжигу дозами 145, 150, 160, 180, 216 Дж/см².

2.1. Методы получения композитных пленок с применением магнетронного и ионно-лучевого распыления

Ионно-лучевое напыление - процесс создания пленок на подложке, осуществляемый в вакууме. Напыляемый материал при этом переводится из твердой в газообразную фазу посредством распыления мишени энергетическими ионами [48].

Отметим ряд важных преимуществ процесса ионного напыления по сравнению с процессом вакуумного напыления (когда перевод напыляемого материала в газообразную фазу осуществляется испарением с нагревателя или электронно-лучевым испарением) (рисунок 2.1):

1) возможность обеспечивать тождественность стехиометрического состава в случае пленок композитных материалов, сплавов и соединений с большим числом соединений в составе (что неосуществимо в случае вакуумного напыления из-за разного давления паров компонентов).

Пленки необходимого состава получают либо распылением мишени соответствующего состава, либо одновременным распылением набора мишеней из различных материалов. Эффективность распыления каждой мишени может регулироваться энергией падающих ионов.

Таким образом, ионное напыление характеризуется легкостью регулирования состава сплава и хорошей воспроизводимостью, простотой управления процессом [39].

2) возможность получения пленок тугоплавких материалов (так как не требуется расплавление).

3) возможность получения пленок с высокой адгезией - прочностью сцепления с подложкой. Хорошая адгезия достигается за счет того, что распыленные частицы, обладающие высокой энергией (в среднем $5-8 \cdot 10^{-19}$ Дж или 3-5 эВ), частично внедряются в материал подложки. Для сравнения напомним, что в случае вакуумного напыления энергия испаренных частиц на порядок меньше и составляет всего $0.24 \cdot 10^{-19}$ Дж или 0.15 эВ.

4) возможность очищать подложку и растущую пленку ионной бомбардировкой до нанесения, в процессе и после нанесения пленки [48].

5) возможность получать пленки, однородные по толщине (в том числе при осаждении на поверхности, имеющие сложный профиль) [39].

Следует отметить, что при распылении мишеней сложного состава распыленные частицы могут быть не только отдельными атомами, но и молекулярными образованиями.

В случае распыления оксидов и нитридов может происходить частичная диссоциация молекул (они могут терять атомы кислорода и азота). Поэтому для получения пленок желаемого стехиометрического состава распыление проводят в смеси аргона с соответствующим реакционным газом (кислородом, азотом). Такое распыление называется "реакционным".

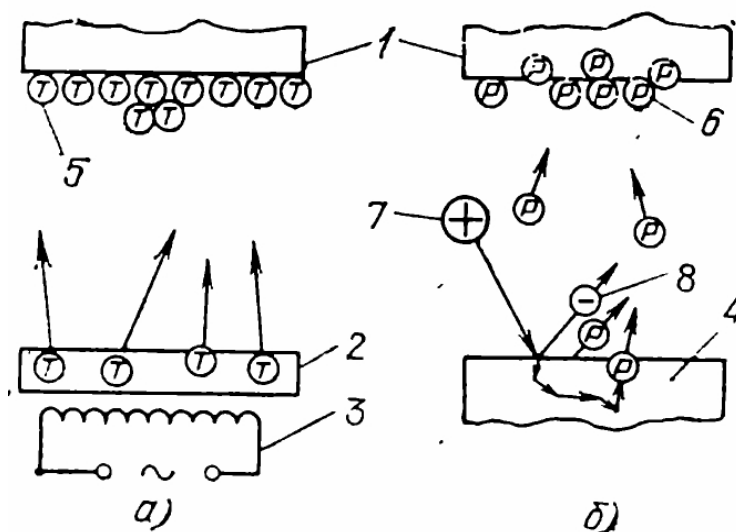


Рисунок 2.1 - Схемы вакуумного напыления (а) и ионно-плазменного нанесения (б): 1 - подложка, 2 - испаритель, 3 - нагреватель, 4 - мишень, 5 - напыленные частицы, 6 - распыленные частицы, 7 - бомбардирующие ионы, 8 - вторичные электроны [48].

В зависимости от способа получения распыляющих мишень ионов выделяют ионно-плазменное и ионно-лучевое напыление.

1) В ионно-плазменных распылительных системах источником ионов служит газоразрядная плазма, создаваемая в непосредственной близости от распыляемой мишени. При этом на мишень подают отрицательный

потенциал. Ускорение ионов происходит в положительном заряде между мишенью и плазмой.

К ионно-плазменным относятся диодная, триодная и магнетронная системы (рисунок 2.2).

В диодной и магнетронной системах (которая является частным случаем диодной системы) мишень служит катодом разряда, генерирующего ионы. Анодом служит либо подложкодержатель, либо стенки газоразрядной камеры.

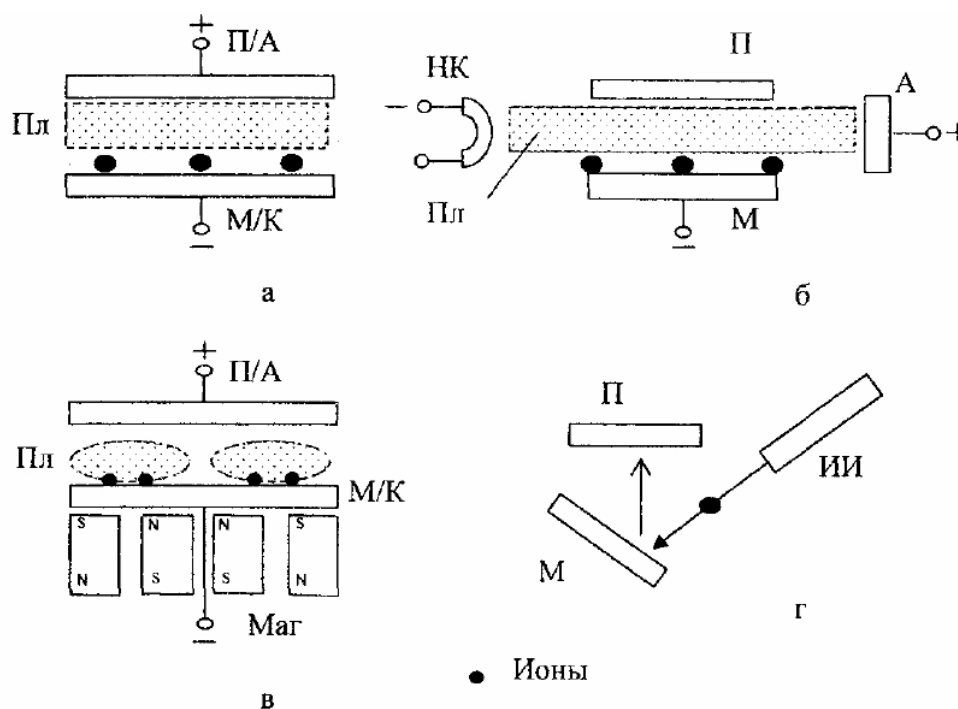


Рисунок 2.2 - Схемы распылительных систем: (а) диодная, (б) триодная, (в) планарная магнетронная, г - с автономным ионным источником. А - анод, ИИ - ионный источник, К - катод, М - мишень, Маг - магнит, НК - накаливаемый катод, П - подложка, Пл - плазма разряда [49].

Потенциал разрядной плазмы близок к потенциалу анода. Напряжение, ускоряющее ионы, равно разрядному напряжению. Обычно используется напряжение 0.5 кВ и выше, так как оно обеспечивает максимальную эффективность ионного распыления и может поддерживаться при низком давлении.

В триодной системе с помощью накаливаемого катода и вспомогательного анода создается вспомогательный дуговой разряд. Мишень

и подложка располагаются вдоль плазменного столба разряда. Ток дугового разряда определяет плотность ионного тока. Отрицательное напряжение на мишени определяет энергию ионов и коэффициент распыления материала. В некоторых триодных системах используют продольное магнитное поле для стабилизации разряда [49].

Следует отметить, что в случае распыления металлов используется постоянный ток, а в случае распыления диэлектриков – переменный ток высокой (порядка десятков МГц) частоты.

При распылении диэлектриков с использованием переменного тока при отрицательном потенциале на мишени она бомбардируется положительно заряженными атомами плазмы и происходит распыление и накопление положительного заряда (который начинает препятствовать дальнейшему распылению мишени). При положительном потенциале на мишени электроны плазмы нейтрализуют положительный заряд на мишени, препятствовавший дальнейшему распылению [50].

2) В ионно-лучевых распылительных системах ионы генерируются в отдельном устройстве - ионной пушке. Там же происходит и ускорение ионов. Затем они в виде ионного пучка направляются к мишени.

Таблица 2.2 - Рабочие параметры различных типов распылительных систем [49].

	p , Па	U , кВ	E_i , кэВ	I_i , А
Диодная с постоянным током	1-15	3-5	2-4	0.5-0.8
Диодная высокочастотная	0.5-5	1-2	0.7-1.5	1-2
Триодная без магнитного поля	0.05-0.7	1-2	1-2	3-5
Триодная с магнитным полем	0.01-0.15	1-2	1-2	10-15
Система с ионным источником	$(1-15) \cdot 10^{-3}$	1-3	1-2	0.2-0.5
Магнетронная с постоянным током	0.3-1.5	0.4-0.8	0.3-0.5	15-20
Магнетронная высокочастотная	0.1-0.7	0.7-1.0	0.5-0.7	2-4

Таким образом, в ионно-лучевых распылительных системах ток ионов и их энергия регулируются независимо внутри ионного источника.

Ионно-лучевые распылительные системы намного сложнее ионно-плазменных.

Рассмотрим рабочие параметры распылительных систем различных типов (таблица 2.2).

В таблице 2.2 использованы следующие обозначения: p - давление газа, U - разрядное напряжение, E_i - энергия ионов на мишени, I_i - ток ионов на мишени.

Несомненным преимуществом магнетронной распылительной системы служит то, что для нее характерна наибольшая величина ионного тока (таблица 2.1). Из-за этого магнетронная распылительная система будет характеризоваться наибольшей скоростью напыления. Эффективность процесса ионного распыления связана с тем, что в магнетронной распылительной системе наиболее эффективно генерируются ионы и область генерации максимально приближена к мишени [49].

С другой стороны, процесс ионно-лучевого распыления осуществляется в значительно более "чистых" вакуумных условиях. Поэтому вероятность "загрязнения" растущей пленки будет минимизирована [48].

2.2. Импульсный фотонный отжиг

Под названием "эффект импульсного отжига" объединен широкий спектр диффузионных процессов, проходящих в материалах при кратковременном (от секунд до пикосекунд) внешнем воздействии фотонов, рентгеновских квантов, электронов, ионов и так далее.

Интерес к импульсному отжигу впервые появился в 70-х годах прошлого века. Например, авторы [51] описывают эффект отжига имплантированных ионами полупроводниковых слоев под воздействием импульсного излучения рубинового лазера. При этом расчетная температура поверхностного слоя образцов не поднималась выше 150°C (для сравнения -

после ионного внедрения для восстановления кристаллической структуры образцов обычно проводится отжиг при 600-1000°C). Таким образом, импульсный фотонный отжиг является низкотемпературным процессом. Также следует отметить, что восстановление структуры наблюдалось после воздействия 1 импульса длительностью 30 нс (энергия импульса 0.1 Дж). То есть ИФО характеризуется очень высокой скоростью протекания.

Из-за малого времени воздействия излучения процессы, протекающие в материале, имеют существенно неравновесный характер. Этим обусловлен ряд особенностей импульсного отжига, например: высокое совершенство восстановленной кристаллической структуры, повышенная эффективность легирования, локальность отжига в 3-х измерениях, возможность получения метастабильных пересыщенных систем (что особенно интересно в случае нашей работы).

Для объяснения эффекта лазерного отжига используются две модели. В тепловой модели считается, что энергия светового импульса передается в решетку вещества фотовозбужденными носителями в виде тепла [52]. В результате происходит быстрый (до 10^{10} °C/c) локальный нагрев поверхностного слоя толщиной до 1 мкм. Если температура, до которой происходит нагрев, выше температуры плавления вещества, то происходит плавление, а затем жидкофазная рекристаллизация. Если температура, до которой происходит нагрев, ниже температуры плавления вещества, то может происходить твердофазная рекристаллизация.

Экспериментальное изучение режима твердофазной кристаллизации аморфизированных слоев в импульсном отжиге показало, что процесс кристаллизации сводится к образованию устойчивых кристаллических зародышей с произвольной ориентацией и их дальнейшему росту. При этом в качестве зародыша кристаллической фазы может служить и кристаллическая подложка. При этом в зависимости от температурно-временного режима импульсного отжига будет доминировать тот или иной тип зародыша и,

соответственно, отожженный слой будет иметь поликристаллическую или монокристаллическую структуру.

Эксперименты показали, что эмпирические соотношения, определяющие температурную зависимость скорости кристаллизации при термическом отжиге, могут быть использованы и в случае импульсного отжига:

$$V(T)=V_0 \cdot \exp(-\Delta E/kT), \quad (2.1)$$

В выражении (2.1) ΔE - энергия активации процесса. В случае кремния $\Delta E \approx 2.4$ эВ. Однако следует отметить, что из-за малой длительности лазерных импульсов измерение температуры нагрева материала T прямыми методами существенно осложнено.

Сходство импульсного фотонного отжига и термического отжига прослеживается также в зависимости скорости и качества кристаллизации от кристаллографической ориентации:

- максимальная скорость и наилучшее качество восстановления кристаллической структуры наблюдаются для слоев с ориентацией (100), худшее - для (111);

- вид остаточных дефектов тоже зависит от ориентации: например для ориентации (100) это дислокационные петли, а для (111) - двойники;

скорость твердофазной кристаллизации зависит в некоторой степени от типа и количества внедренной примеси: фосфор, бор и мышьяк – ускоряют кристаллизацию, а углерод, азот и кислород - замедляют.

В модели холодного плазменного отжига предполагается, что лазерный отжиг связан с эффектами возбуждения электрон-дырочной плазмы в приповерхностном слое. При этом температура слоя остается ниже температуры плавления вещества [52-54]. Следует отметить, что строгий физический анализ процессов, протекающих в нано-, пико- и фемтосекундных режимах, затруднен, так как требует выхода за рамки обычных приближений, используемых в теории неравновесных процессов.

В присутствии электронно-дырочной плазмы возможно протекание следующих процессов:

- ковалентные связи таких тетраэдрических полупроводников как, например, Si, настолько ослаблены, что они не могут стабилизировать фононные моды. Кристалл не способен сохранять свою структуру и форму и в этом смысле должен быть назван жидкостью.

Характерной особенностью данного процесса является то, что энергия передается кристаллу в виде электронных возбуждений (а не в виде фононов, как в случае термического отжига). То есть переход материала полупроводника в расплавленное состояние осуществляется как фазовый переход II рода.

Затем происходит обратный фазовый переход к упорядоченной ковалентно-связанной фазе.

- второй возможный механизм отжига заключается в том, что плотная электронно-дырочная плазма нейтрализует кулоновские центры захвата дефектов в разупорядоченном слое и таким образом стимулирует их диффузию к поверхности кристалла. При этом коэффициент диффузии вакансий и других дефектов возрастает на 5-6 порядков.

Резюмируя вышесказанное, подчеркнем, что, как правило, тепловая модель позволяет выполнять расчеты, адекватно описывающие эксперимент. Однако в ряде случаев необходимо прибегать к модели холодного плазменного отжига [55]. Например, поверхность монокристалла меди может быть реструктурирована при облучении зеленым светом мощного импульсного лазера, в то время как при облучении ИК - излучением в эквивалентном термическом режиме подобный эффект не наблюдается [56].

В нашей работе импульсная фотонная обработка образцов проводилась на модернизированной установке УОЛП – 1М (Установка отжига лучевого, первая модификация), предназначенной для импульсного фотонного отжига полупроводниковых пластин некогерентным светом.

ИФО проводится в вакууме ($3 \cdot 10^{-3}$ Па).

Нагрев осуществляется излучением трех газоразрядных ксеноновых ламп ИПП 16/250 (помещенных в кварцевые трубки). Лампы расположены так, чтобы выполнялось условие минимального значения неравномерности освещенности (рис.2.2.2), определяемой выражением:

$$\Delta Q = 100\% \cdot (Q_{\max} - Q_{\min}) / (Q_{\max} + Q_{\min}) \quad (2.2)$$

где Q_{\max} и Q_{\min} - наибольшее и наименьшее значение освещенности на поверхности пластин.

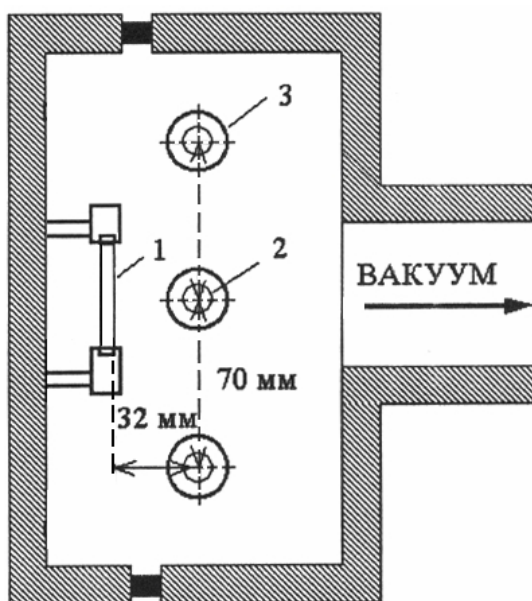


Рисунок 2.3 - Сечение реактора из нержавеющей стали для обработки в вакууме установки УОЛП-1; 1-образец, 2- лампы ИПП 16/250, 3- кварцевая трубка.

Спектр излучения охватывает длины волн 200-1200 нм, что соответствует квантам в области энергий 1-6 эВ (рисунок 2.3). Спектр, представленный на рисунке 2.3, соответствует минимальным значениям мощности излучения. При увеличении мощности температура плазмы возрастает, доля ультрафиолета увеличивается, а инфракрасного излучения уменьшается.

Следует отметить, что для образцов, состоящих из различных материалов и имеющих различную геометрию, зависимость дозы ИФО от времени воздействия необходимо определять отдельно. Потому что температура образца, до которой произойдет нагрев при данном количестве поглощенной энергии, прямо пропорциональна отношению площади

облучаемой поверхности к массе образца. Также следует понимать, что эффективность взаимодействия образца с падающим излучением определяется его оптическими характеристиками (коэффициент поглощения и отражения). Для того, чтобы вся энергия, излучаемая источником, пошла на разогрев тела необходимо выполнение следующих условий:

- коэффициент поглощения тела во всем спектральном диапазоне излучения ксеноновых ламп был максимальным и близким к единице;
- уход теплоты посредством излучения самим телом был минимальным.

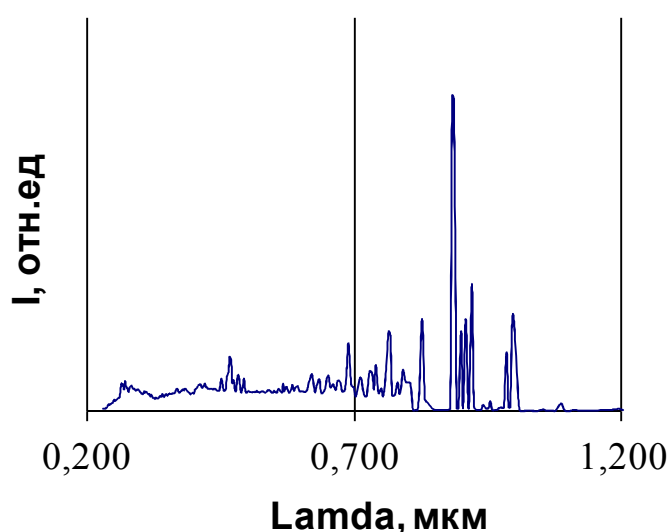


Рисунок 2.4 - Спектральное распределение интенсивности излучения ксеноновых ламп ИПП 16/250.

Для определения зависимости дозы ИФО от времени обработки для исследованных образцов был использован приемник излучения, представляющий собой пластинку кремния толщиной порядка 380 мкм, покрытую с одной стороны слоем Sn, Pb, Al, Ag либо Au. При облучении пластины Si происходил ее нагрев вплоть до плавления нанесенного материала либо плавления самой пластины (рисунок 2.5). При этом нами фиксировалось время проведения ИФО. А количество энергии, которая пошла на разогрев объекта до определенной температуры, определялось из формулы:

$$E=cm\Delta T \tag{2.3}$$

где c - удельная теплоемкость, m - масса вещества, ΔT - изменение температуры тела. В результате мы получили зависимости, представленные на рисунке 2.5 и в таблице 2.3.

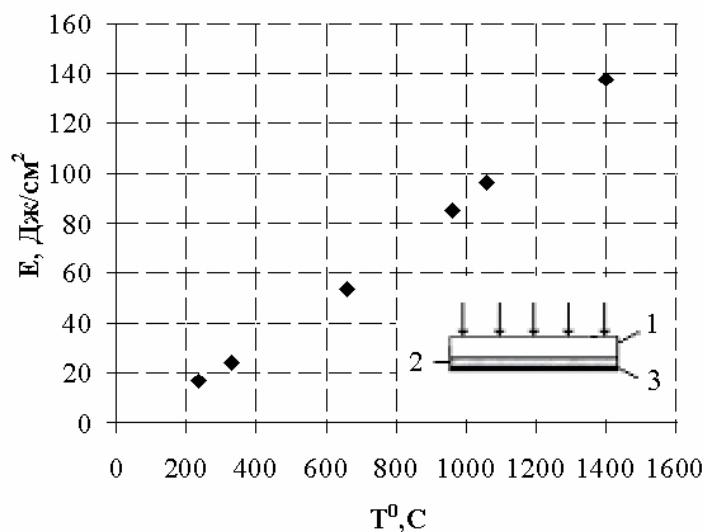


Рисунок 2.5 - Рассчитанные значения поглощенной энергии, при которых достигается температура плавления соответствующих металлов; на вставке схема приемника излучения к определению температуры пластины Si, достигаемой при различных значениях $E_{и}$: 1 – пластина Si (380 мкм), 2 – слой SiO₂, 3 - пленка металла (Sn, Pb, Al, Ag, Au).

Таким образом, при дозах ИФО, находящихся в пределах 145-216 Дж/см², время обработки образца варьировалось в пределах от 1.6 до 2.4 с (при частоте следования импульсов 100 Гц).

Таблица 2.3 - Характеристики использованных режимов ИФО.

Время обработки, с	Доза ИФО, Дж/см ²	Температура, °C
1.6	145	1500
1.7	150	1550
1.8	160	1615
2.0	180	1810
2.4	216	2150

Следует подчеркнуть, что использованные для получения образцов дозы ИФО соответствуют температурам, превышающим температуры

плавления и алюминия, и кремния (таблица 2.2): $T_{пл}(Al)=660^{\circ}C$, $T_{пл}(Si)=1415^{\circ}C$.

2.3. Растровая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский микроанализ как методы исследования морфологии поверхности и элементного состава пленок

Исторически растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ разрабатывались как два отдельных метода. Однако позднее было выяснено, что практическая реализация этих методов очень схожа. Поэтому на данный момент растровый электронный микроскоп и электронный микрозонд могут быть совмещены и реализованы в виде одного прибора.

В случае падения электронного пучка на поверхность образца могут происходить различные процессы, такие как:

- упругое рассеяние, которое влияет на траекторию электронов падающего пучка, не меняя их энергию;
- неупругое рассеяние, при котором происходит передача энергии пучка материалу изучаемого объекта. Неупругое рассеяние может приводить, например, к рождению вторичных электронов, оже-электронов, характеристического и непрерывного тормозного рентгеновского излучения и так далее.

С помощью анализа упруго рассеянных и вторичных электронов можно получить информацию о составе и топологии поверхности образца.

С помощью анализа характеристического рентгеновского спектра можно получить информацию о качественном и количественном составе образца.

Одно из больших преимуществ РЭМ заключается в том, что многие образцы могут исследоваться фактически без предварительной подготовки. Однако следует отметить, что электрическая зарядка непроводящих образцов, происходящая в процессе облучения электронным пучком в РЭМ,

представляет серьёзную проблему для исследователя. Для устранения зарядки на образец наносится проводящее покрытие (обычно золото, платина или углерод) толщиной 10-20 нм.

1. Как говорилось выше, РЭМ может использоваться не только для проведения качественного анализа образца, но и для получения сведений о топологии образца. Универсальность РЭМ при исследовании твёрдых тел вытекает из обширного множества взаимодействий, которые электроны пучка претерпевают внутри образца. Одним из результатов взаимодействий является испускание электронов поверхностью твёрдого тела.

- Упруго отражённые электроны.

Упруго отражённые (или обратно рассеянные) электроны характеризуются коэффициентом отражения Q . Опыт показывает, что в интервале энергий до 40 кэВ коэффициент отражения сильно зависит от среднего атомного номера мишени: $Q \sim Z^2$. Экспериментальные измерения тока отражённых электронов от различных химических элементов позволяют уверенно различать соседние элементы в таблице Менделеева. Этот эффект положен в основу получения композиционного контраста при работе РЭМ в режиме обратно рассеянных электронов а также локального измерения среднего атомного номера образца в РЭМ.

Угловое распределение коэффициента отражения подчиняется закону: $Q(>\varphi_0) \sim \text{ctg}^2(\varphi_0/2)$, где $Q(>\varphi_0)$ - вероятность рассеяния на угол, превосходящий φ_0 . Это позволяет получать сильный топографический контраст при работе РЭМ в режиме обратно рассеянных электронов.

Таким образом, обратно рассеянные электроны несут информацию как о топографии, так и о составе образца.

Область выхода из образца отражённых электронов при энергии пучка 20 кэВ имеет размеры от 300 нм до 600 нм для различных химических элементов.

- Неупругое рассеяние. Вторичные электроны.

Взаимодействие электрона пучка с твёрдым телом может привести к высвобождению слабо связанных электронов зоны проводимости. Эти вылетевшие электроны называются вторичными электронами, большинство которых имеют начальную кинетическую энергию 0 - 50 эВ.

Коэффициент вторичной эмиссии определяется как отношение тока вторичных электронов, эмитированных с поверхности образца, к току пучка бомбардирующих электронов. Коэффициент вторичной электронной эмиссии относительно нечувствителен к составу и не обнаруживает сильной зависимости от атомного номера.

Экспериментально установлено, что с возрастанием угла наклона образца коэффициент вторичной электронной эмиссии возрастает по закону секанса: $\delta(\theta) = \delta_0 \sec \theta$.

Этим объясняется возникновение сильного топографического контраста на изображениях во вторичных электронах в РЭМ.

Максимальная глубина выхода вторичных электронов составляет величину от 5 нм для металлов до 50 нм для диэлектриков. Отсюда следует, что пространственное разрешение на изображениях во вторичных электронах может значительно превышать разрешение в отражённых электронах на тех же объектах [57-59].

2. Рентгеноспектральный микроанализ.

В процессе неупругого рассеяния электронов пучка рентгеновское излучение может возникать за счёт двух процессов:

- торможения электрона в кулоновском поле атома, приводящего к возникновению непрерывного спектра рентгеновского излучения с энергией от нуля до энергии падающего электрона; это излучение называется непрерывным или тормозным
- взаимодействия электронов пучка с электронами внутренних оболочек, которое может привести к выбиванию связанного электрона и образованию вакансии на внутренней оболочке (K, L или M). При релаксации в исходное состояние высвобождение энергии может

происходить в форме испускания оже-электрона (безызлучательный процесс) либо кванта рентгеновского излучения (излучательный процесс). Энергия испущенного рентгеновского кванта определяется разностью энергий между атомными уровнями, и поэтому рентгеновское излучение называется характеристическим.

Энергетические уровни оболочек меняются дискретно с изменением атомного номера, так что разница в энергии между оболочками меняется существенно даже для соседних атомных номеров. Это явление выражается в виде закона Мозли (2.4), который является основой качественного анализа.

$$\lambda = B / (Z - C)^2, \quad (2.4)$$

где Z - атомный номер, B и C - константы, которые различны для различных серий.

В основе рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) лежит регистрация и измерение характеристического рентгеновского излучения материалов, возбуждаемого быстрыми электронами [58].

Морфология пленок и элементный состав исследовались на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6380LV ЦКП НО ВГУ.

2.4. Возможности исследования микроструктуры и локального фазового состава образцов с помощью просвечивающей электронной микроскопии

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ или ТЕМ - Transmission electron microscopy) - метод исследования веществ с использованием электронного пучка.

ПЭМ позволяет:

- 1) изучать микроструктуру образца;
- 2) изучать локальный фазовый состав;
- 3) определять тип и параметры кристаллической решетки матрицы и фаз;

4) определять ориентационное соотношение между элементами структуры образца (между матрицей и фазой), определять кристаллографическую ориентацию отдельных зерен, субзерен;

5) определять плотность дислокаций, плоскости залегания дефектов, изучать строение границ зерен.

В колонне ПЭМ образец облучается электронами высокой энергии. Часть электронов при этом проходит через образец без взаимодействия. Другая часть электронов рассеивается материалом образца. Как мы знаем, существует упругое и неупругое рассеяние. К упругорассеянными относятся дифрагированные и обратнорассеянные электроны, так как в ходе взаимодействия с веществом меняется только направление их распространения, но не энергия [60]. В случае неупругого рассеяния возникают Оже-электроны, вторичные электроны, характеристическое рентгеновское излучение и так далее.

Соответственно, существует несколько основных режимов работы просвечивающего электронного микроскопа:

1) светлопольный режим, при котором контраст возникает за счет поглощения электронов материалом образца. Таким образом, в светлопольном режиме увеличенное изображение микроструктуры формируется электронами, прошедшими через образец с малыми энергетическими потерями, и имеет вид темных полос и пятен на светлом фоне;

2) темнопольный режим, при котором изображение формируется рассеянными электронами (первичный пучок при этом экранируется или отклоняется), используется при изучении сильно рассеивающих объектов (с большим атомным номером). Темнопольное изображение выглядит как негативное по отношению к светлопольному;

3) дифракционный контраст, связанный, как видно из названия, с дифракцией электронов на кристаллической решетке;

- 4) спектроскопия энергетических потерь электронов, основанная на измерении изменения энергии электронов при прохождении через вещество;
- 5) элементное картирование;
- 6) изображение во вторичных электронах;
- 7) изображение в обратно-рассеянных электронах.

Следует подчеркнуть, что при относительно малых увеличениях контраст связан с поглощением излучения веществом, в то время как при большом увеличении необходимо учитывать дифракцию электронов на атомах образца.

Одной из особенностей метода ПЭМ является то, что образец должен быть прозрачен для электронов. Прозрачность определяется ускоряющим напряжением и составом исследуемого вещества (атомным номером). Нами использовалось ускоряющее напряжение ~ 120 кВ. Максимальная толщина просвечиваемой алюминиевой фольги при этом не превышает 1 мкм.

Толщина исследуемой нами пленки составляла порядка 0.5 мкм. Но при этом пленка напылялась на кремниевую подложку толщиной порядка 500 мкм. Таким образом, исследуемая структура не подходила для исследования методом ПЭМ и требовала дополнительной подготовки.

Поэтому было принято решение о утончении образца методом химической полировки.

Подготовка образцов включала следующие этапы:

- 1) Алмазной иглой были вырезаны образцы с линейными размерами 3-4 мм.
- 2) Образец был помещен на фторопластовую пластину исследуемой пленкой вниз. Была изготовлена защитная "маска" (рисунок 2.6) из воска.

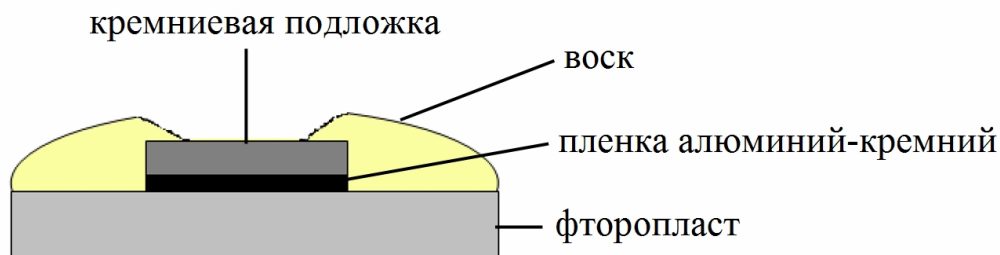


Рисунок 2.6 - Схема изготовления защитной "маски" перед травлением (этап подготовки образца для ПЭМ).

3) Травление полученной структуры проводилось в смеси кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3$ (1:5) в течение 50 минут.

При этом может быть получено небольшое отверстие, края которого являются подходящим для ПЭМ материалом. Характерный профиль образца после химической полировки показан на рисунке 2.7.

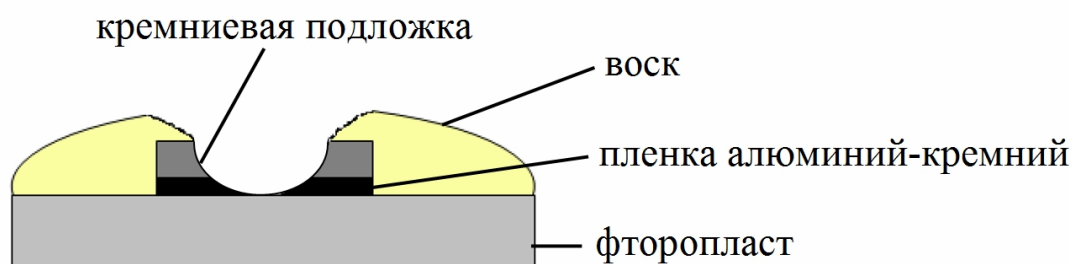


Рисунок 2.7 - Схематическое изображение структуры, полученной после травления.

4) Извлеченные из кислоты образцы промывались в воде.

5) Проводилась отмывка в толуоле - для удаления воска.

Подготовленные подобным образом образцы и были изучены на электронном микроскопе Libra 120 с использованием просвечивающей электронной микроскопии в светлопольном и темнопольном режимах [61, 62].

2.5. Рентгенодифракционный фазовый анализ

В реальной кристаллической решетке можно провести бесконечное множество атомных плоскостей различного наклона. При рассмотрении дифракции любую из них можно взять за основу и выделить те лучи, для

которых выполняется закон зеркального отражения. И наоборот: каждый дифрагированный кристаллической решеткой луч можно рассматривать как отраженный от той или иной серии плоскостей (рисунок 2.8).

Для получения дифракционного отражения должны быть удовлетворены три условия Лауэ:

$$\begin{aligned} a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= p\lambda \\ b(\cos\beta - \cos\beta_0) &= q\lambda \\ c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= r\lambda \end{aligned} \tag{2.5}$$

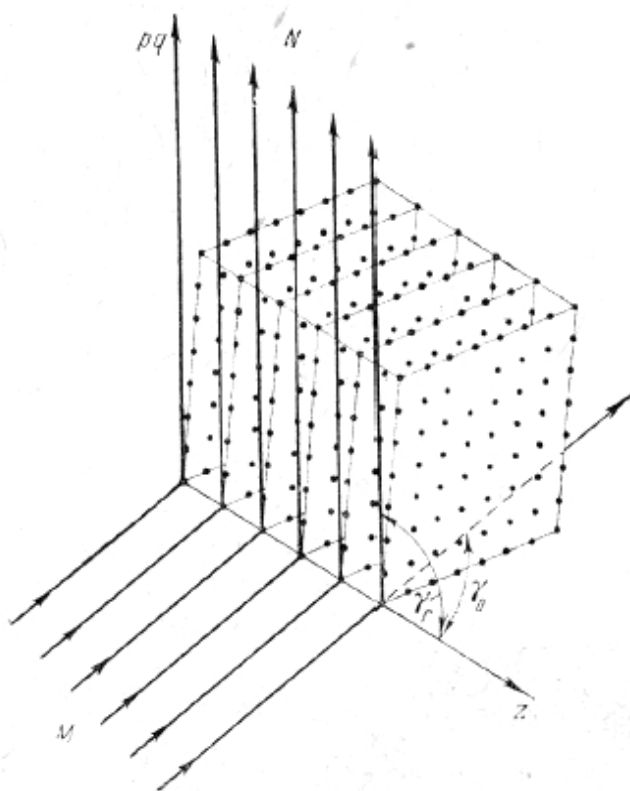


Рисунок 2.8 - Дифракция на трехмерной атомной решетке [63].

Кроме того, существует соотношение, однозначно связывающее значения углов α , β и γ . В случае взаимно перпендикулярных осей X, Y и Z это соотношение принимает вид:

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1 \tag{2.6}$$

Рассмотрим отражение лучей от серии атомных плоскостей (рисунок 2.9). Для того, чтобы лучи, отраженные первой и второй плоскостями (и, как

следствие, всеми остальными плоскостями) находились в одной фазе, разность хода этих лучей должна быть кратна длине волны отражаемого излучения λ :

$$\Delta = n\lambda \quad (2.7)$$

n - любое целое число. Найдем геометрическую разность хода лучей Δ :

$$\Delta = B_2A_2 + A_2C_2 = 2B_2A_2 = 2d \sin\theta, \quad (2.8)$$

где d - межплоскостное расстояние, θ - угол скольжения.

Таким образом, сопоставляя уравнения (2.7) и (2.8), имеем:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.9)$$

Уравнение (2.9) называется уравнением Вульфа-Бреггов. Данное уравнение связывает длину волны излучения с межплоскостным расстоянием и углом скольжения. Число n называется порядком отражения [63].

После определения значения $\sin\theta$ или величины n/d возникает необходимость определения констант решетки и троек индексов, которые соответствуют имеющемуся набору межплоскостных расстояний. Трудность (и возможность) решения этой задачи определяется сингонией кристалла. В случае кристаллов кубической сингонии:

$$(n/d)^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2, \quad (2.10)$$

где a - значение параметра решетки; h, k, l - кристаллографические индексы отражающих атомных плоскостей [64].

Если кристалл облучается белым светом, уравнение Вульфа-Бреггов определяет длины волн лучей, отражаемые различными атомными плоскостями. Если кристалл облучается монохроматическим излучением, то данное уравнение показывает, как нужно ориентировать кристалл, чтобы получить отражение от различных серий плоскостей. Таких ориентаций будет несколько для каждой серии, так как число n (которое называется порядком отражения) может принимать различные значения.

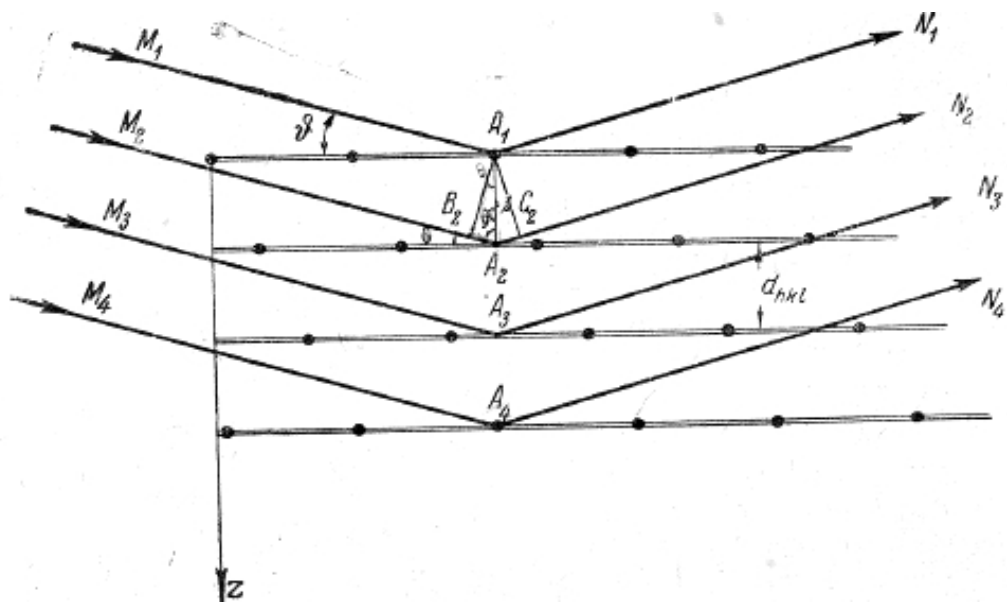


Рисунок 2.9 - К выводу уравнения Вульфа-Бреггов [63].

Рассматривая рентгеновскую дифракцию, следует сказать несколько слов о правилах погасания. Дело в том, что в случае примитивной решетки Бравэ на условия Лауэ не накладывается никаких ограничений. Но в случае непримитивной решетки Бравэ в структуре присутствуют дополнительные трансляции. Эти дополнительные трансляции вносят существенные изменения в дифракционную картину, приводя к исчезновению части отражений.

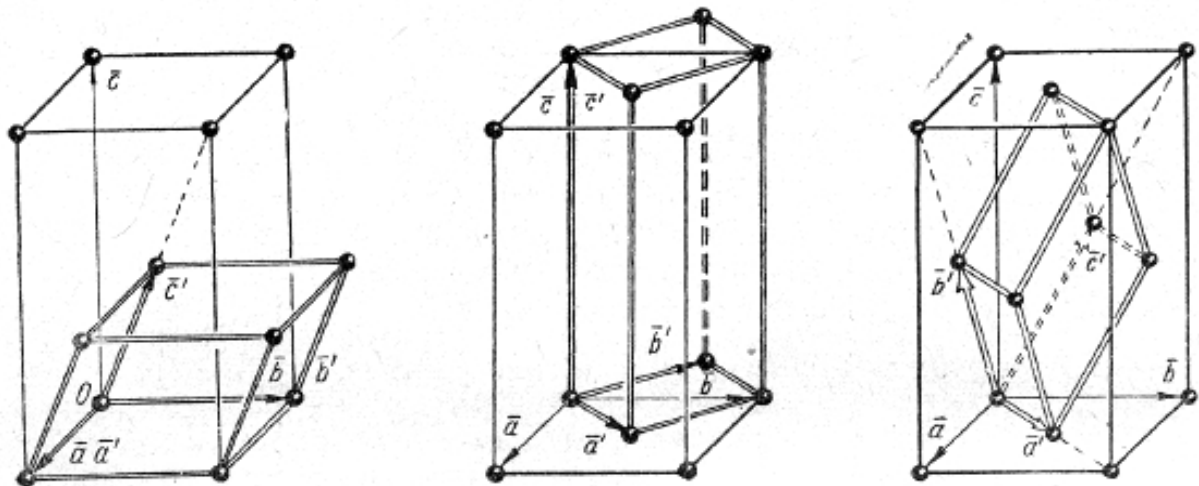


Рисунок 2.10 - К выводу правил погасания [63].

Например, в случае объемноцентрированной решетки (рисунок 2.10) с базовыми векторами \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} возможен выбор другой (в два раза меньшей)

примитивной ячейки с базовыми векторами \mathbf{a}' , \mathbf{b}' и \mathbf{c}' . Из рисунка 2.10 видно, что $\mathbf{a}'=\mathbf{a}$, $\mathbf{b}'=\mathbf{b}$ и $2\mathbf{c}'=\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c}$. Из последнего соотношения очевидно, что $h+k+l=2m$, где m - любое целое число. То есть в случае объемноцентрированной решетки будут наблюдаться только те отражения, для которых сумма $h+k+l$ является четным числом.

В случае бозецентрированной ячейки имеем $2\mathbf{a}'=\mathbf{a}+\mathbf{b}$, $2\mathbf{b}'=-\mathbf{a}+\mathbf{b}$ и $2\mathbf{c}'=\mathbf{c}$. Таким образом, получаем соотношение: $2h'=h+k$ (и, что эквивалентно, $2k'=k-h$). То есть будут наблюдаться только те отражения, для которых сумма индексов h и k будет четным числом. Индекс l может быть любым.

Для гранецентрированной ячейки: $2\mathbf{a}'=\mathbf{a}+\mathbf{b}$, $2\mathbf{b}'=\mathbf{a}+\mathbf{c}$ и $2\mathbf{c}'=\mathbf{b}+\mathbf{c}$. Таким образом, $2h'=h+k$, $2k'=h+l$, $2l'=k+l$. То есть сумма любых двух индексов ($h+k$, $h+l$, $k+l$) должна являться целым числом. Таким образом, будут наблюдаться отражения со всеми четными или всеми нечетными индексами. А отражения со смешанными индексами будут отсутствовать [63].

Также следует отметить, что выход атомов из равновесного положения в узле решетки в направлении, перпендикулярном отражающей атомной плоскости, приводит к уширению соответствующих этой плоскости дифракционных линий и уменьшению их интенсивности. Причем влияние будут оказывать и динамические искажения решетки - тепловые колебания, и статические искажения, среди которых наиболее распространены микронапряжения в структуре, присутствие микрокристаллитов и дефекты (в частности, присутствие негомогенностей). Наибольший интерес для нас представляют, безусловно, явления, связанные со статическими искажениями.

Необходимо указать, что, когда говорят об уширении линии, имеют в виду величину, определяемую как:

$$\beta(2\theta)=(\text{FWHM}_{\text{exp}}^2(2\theta)-\text{FWHM}_{\text{et}}^2(2\theta))^{1/2} \quad (2.11)$$

где $\text{FWHM}_{\text{exp}}(2\theta)$ и $\text{FWHM}_{\text{et}}(2\theta)$ - полуширины рефлекса изучаемого образца и аналогичного рефлекса от эталонного кристалла соответственно (аббревиатура FWHM означает full width half maximum). В качестве эталона

используют хорошо отожженное полностью гомогенное вещество с зёрнами более 1 мкм, так для подобного вещества наблюдаться только инструментальное уширение дифракционных отражений.

Величина уширения рефлексов имеет разную угловую зависимость при разных причинах уширения, что помогает правильно интерпретировать полученные рентгенодифракционные данные. Уширение, обусловленное микронапряжениями решетки и хаотически распределенными дислокациями, пропорционально $\text{tg}\theta$. Уширение, связанное с негомогенностью образца (в случае веществ с атомным или атомно-вакансионным замещением, то есть в нестехиометрических соединениях и твердых растворах), пропорционально $\sin^2\theta/(K_{hkl}\cos\theta)$; в случае кристаллов кубической сингонии коэффициент K_{hkl} можно определить как $K_{hkl}^2=h^2+k^2+l^2$. Уширение, связанное с малым размером частиц (зерен, кристаллитов) и дефектами упаковки, пропорционально $\text{sec}\theta$. Величина уширения в данном случае может служить для определения размера частиц с использованием формулы Дебая-Шеррера:

$$D_{\text{cp}} = \lambda / (\cos\theta \beta(2\theta)), \quad (2.12)$$

где λ - длина волны используемого рентгеновского излучения, $\beta(2\theta)$ - уширение исследуемой линии [65, 66].

В нашей работе рентгенодифракционные исследования проводились на аппарате PANalytical Empyrean, в котором используется монохроматическое $\text{CuK}_{\alpha 1}$ - излучение с длиной волны $\lambda=0.154056\text{\AA}$, а образец непрерывно вращается.

Так как изучаемые нами образцы представляют собой композиты типа алюминий-кремний, для определения фазового состава в первую очередь проводилось сравнение дифрактограмм пленочных композитных пленок алюминий-кремний с дифрактограммами эталонных поликристаллического кремния и поликристаллического алюминия (рисунки 2.11, 2.12, таблицы 2.4, 2.5).

А для того, чтобы провести индицирование наблюдаемых в эксперименте рентгенодифракционных рефлексов poly-Si и poly-Al, мы

пользовались данными JCPDS (International Centre for Diffraction Data), которые приведены в таблицах 2.6, 2.7.

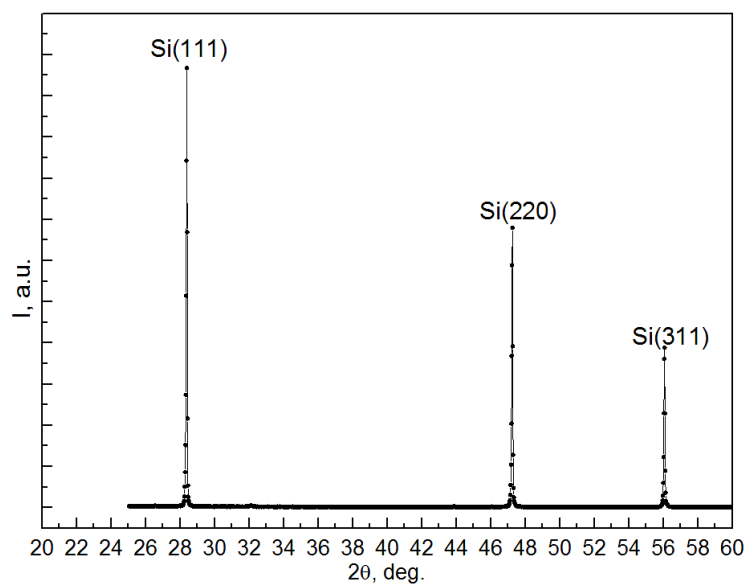


Рисунок 2.11 - Данные рентгеновской дифракции поликристаллического кремния.

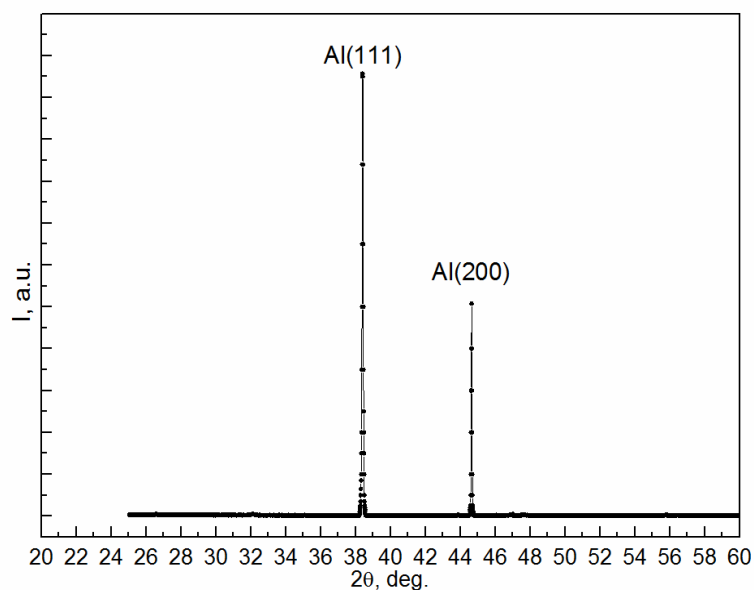


Рисунок 2.12 - Данные рентгеновской дифракции металлического алюминия.

Следует отметить, что и кремний, и алюминий имеют гранецентрированную решетку, поэтому в эксперименте могут наблюдаться только отражения от плоскостей со всеми четными или всеми нечетными индексами.

Таблица 2.4 - Данные рентгеновской дифракции для поликристаллического кремния.

№ п/п	2 θ , град.	Интенсивность, имп.	FWHM, град.	d, Å	Интерпретация
1	28.40	17092	0.09	3.141	Si(111)
2	47.26	11739	0.08	1.922	Si(220)
3	56.08	6477	0.08	1.639	Si(311)

Таблица 2.5 - Данные рентгеновской дифракции для металлического алюминия.

№ п/п	2 θ , град.	Интенсивность, имп.	FWHM, град.	d, Å	Интерпретация
1	38.41	21145	0.11	2.342	Al(111)
2	44.65	10149	0.08	2.028	Al(200)

Таблица 2.6 - Значения межплоскостных расстояний и индексы кристаллографических плоскостей, наблюдаемых в эксперименте, для кремния по данным JCPDS [67].

d, Å	hkl	I, %
3.138	111	100
1.920	220	60
1.638	311	35
1.357	400	8
1.246	331	13
1.108	422	17
1.045	511	9
0.960	440	5
0.918	531	11
0.859	620	9
0.828	533	5

Таблица 2.7 - Значения межплоскостных расстояний и индексы кристаллографических плоскостей, наблюдаемых в эксперименте, для алюминия по данным JCPDS [68].

d, Å	hkl	I, %
2.338	111	100
2.025	200	47
1.432	220	22
1.221	311	24
1.169	222	7
1.012	400	2
0.929	331	8
0.906	420	8
0.827	422	8

2.6. Послойный анализ фазового состава и плотности электронных состояний в валентной зоне методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии

Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (УМРЭС или USXES - ultrasoft X-ray emission spectroscopy) – метод анализа электронных состояний валентной зоны твердого тела.

Для получения рентгеновских эмиссионных спектров проводится бомбардировка изучаемого образца электронами. При взаимодействии электрона с веществом могут образовываться вакансии на внутренних уровнях составляющих его атомов. Образовавшаяся во внутренней оболочке атома вакансию могут заместить электроны из заполненной части валентной зоны. Испускаемое при этом излучение не монохроматично, а образует полосу.

На рисунке 2.13 изображена диаграмма уровней энергии твердого магния и переходы, связанные с валентной полосой. С левой стороны показаны стрелки, соответствующие предельным переходам из валентной

зоны на уровень L_3 ($2p_{3/2}$). Правее - стрелки, соответствующие предельным переходам из валентной зоны на уровень L_2 ($2p_{1/2}$) и K ($1s$). В случае магния ширина L -уровней составляет несколько сотых электронвольта. Поэтому наблюдаемая ширина спектра (7,7 эВ) характеризует ширину валентной зоны. Поскольку интервал $L_2 - L_3$ составляет 0,3 эВ, L_2 и L_3 спектры перекрываются. Коротковолновые края очень резки, так что отдельные полосы могут быть выделены. K -спектр менее удобен для интерпретации, так как K -уровень шире (по сравнению с L), что осложняет интерпретацию полученного спектра.

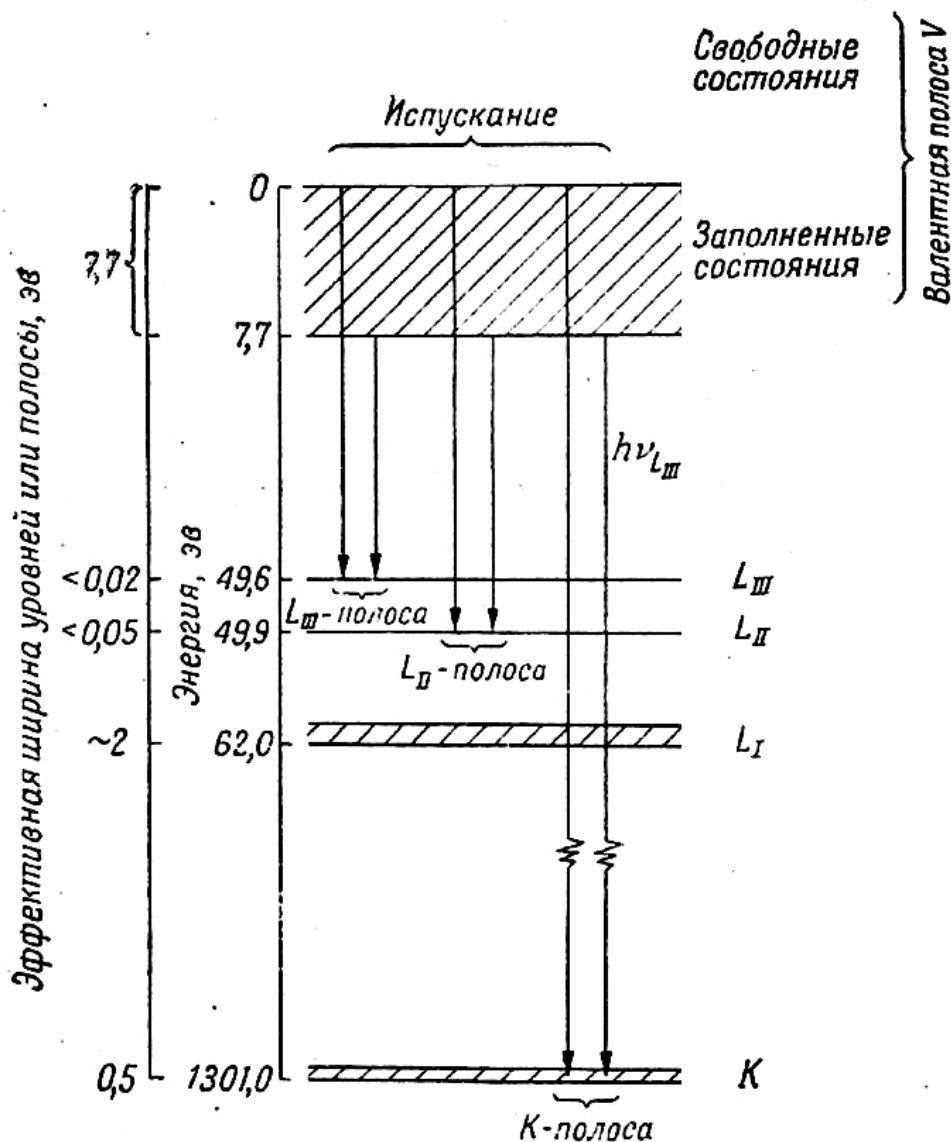


Рисунок 2.13 - Уровни энергии твердого магния [69].

В теории рентгеновских эмиссионных спектров существует два подхода к вычислению их интенсивности: одноэлектронное и многоэлектронное приближение.

Одноэлектронное приближение основано на модели независимых электронов. Оно позволяет рассчитывать интенсивность рентгеновских эмиссионных спектров по одноэлектронным волновым функциям и значения энергии, определяемым методами зонной теории твердого тела.

В многоэлектронном приближении учитывается взаимодействие между электронами, их взаимное влияние и корреляции движения. Влияние межэлектронного взаимодействия на форму спектра исследуется без учета периодичности кристалла.

Как правило, форма рентгеновских эмиссионных спектров достаточно хорошо описывается в рамках одноэлектронного приближения, но существует ряд особенностей, для объяснения которых необходимо учитывать влияние межэлектронного взаимодействия. Примерами таким особенностей могут выступать плазменные сателлиты, низкоэнергетические хвосты, резкое повышение интенсивности на уровне Ферми в эмиссионных спектрах некоторых элементов (например, натрия).

1) Одноэлектронное приближение.

В рамках одноэлектронного приближения форму рентгеновского эмиссионного спектра можно записать как.:

$$I(E) \sim \sum |M_{0i}|^2 \delta(E-E_i), \quad (2.13)$$

где $|M_{0i}|$ - матричный элемент вероятности перехода электрона из начального состояния в валентной зоне i на основной уровень. Квадрат матричного элемента вероятности перехода равен вероятности перехода с уровня i на основной уровень. Если ψ_0 и ψ_i - волновые функции, описывающие состояния электронов основного уровня и уровня в валентной зоне соответственно, а H' - оператор возмущения электромагнитного поля, то:

$$|M_{0i}| = \int \psi_0^* \mathbf{H} \psi_i dV, \quad (2.14)$$

$$\mathbf{H} = \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) \mathbf{A}\mathbf{p}, \quad (2.15)$$

где \mathbf{q} – волновой вектор фотона, \mathbf{A} – вектор поляризации, \mathbf{p} – оператор импульса.

Если учесть, что плотность электронных состояний может быть описана формулой:

$$N(E) = (1/\Omega) \sum \delta(E - E_i), \quad (2.16)$$

(где Ω – объем элементарной ячейки кристалла) то можно сделать вывод, что интенсивность рентгеновского эмиссионного спектра равна плотности электронных состояний с точностью до квадрата матричного элемента вероятности перехода из состояния в валентной зоне на основной уровень.

- Волновые функции электронов, находящихся на основных уровнях, сильно локализованы ($r \sim 10^{-10}$ м). Следовательно, в ультрамягкой рентгеновской области $\mathbf{q}\mathbf{r} \rightarrow 0$. Тогда $\exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) \rightarrow 1$ и $\mathbf{H} \rightarrow \mathbf{A}\mathbf{p}$. Условия, при которых Получим:

$$|M_{0i}| = \int \psi_0^* \mathbf{A}\mathbf{p} \psi_i dV, \quad (2.17)$$

Исходя из полученного для матричного элемента вероятности перехода выражения (2.17), в случае веществ, состоящих из атомов различных сортов, можно сделать вывод, что интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы атомов определенного сорта будет отражать те состояния в валентной зоне, которые локализованы у атомов данного сорта.

То есть интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы отражает локальную плотность состояний.

- Как известно, волновую функцию основного электрона можно представить в виде:

$$\psi_0(\mathbf{r}) = R_l(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (2.18)$$

где $R_l(r)$ - радиальная функция, связанная с орбитальным квантовым числом (l), $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ - сферическая функция, связанная с орбитальным (l) и магнитным (m) квантовым числом.

Для описания волновой функции электрона в валентной зоне можно использовать приближение присоединенных плоских волн (ППВ). Основой данного приближения является идея о том, что кристаллический потенциал, как и атомный, быстро меняется только вблизи ядра. Поэтому он может быть взят в виде МТ-потенциала (muffin-tin potential): вблизи узла решетки, на котором расположен атом, потенциал выбирается в виде сферически симметричной функции: $V(\mathbf{r})=v(r)$ при $r \leq r_0$, а вдали от узла - заменяется константой: $V(\mathbf{r})=const$ при $r \geq r_0$. Здесь r_0 - радиус атомной сферы. Он может быть выбран в некоторой мере произвольно, это мало отражается на решении уравнения Шредингера.

Так как кристаллический потенциал в методе ППВ представляется в виде МТ-потенциала, то и волновые функции, описывающие движение электрона, будут иметь разный вид в пределах атомной сферы и вне ее.

Вне атомной сферы ($r \geq r_0$) волновую функцию следует искать как разложение по плоским волнам, а в пределах атомной сферы ($r \leq r_0$) - как разложение по атомным сферически симметричным функциям:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} c_{l,m} R_l(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.19)$$

Так как волновые функции основных уровней сильно локализованы, нам следует рассматривать только разложение по атомоподобным функциям (так как вдали от атомного ядра матричный элемент вероятности перехода равен нулю). При подстановке волновых функций в выражение для матричного элемента вероятности перехода получим:

$$|M_{0i}| = \int R_l(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \mathbf{A} \rho \sum_{l',m'} c_{l',m'} R_{l'}(r) Y_{l',m'}(\theta, \varphi) dV \quad (2.20)$$

Как известно из квантовой механики, интеграл (2.20) отличен от нуля только при $|\Delta l|=1$ и $|\Delta m|=0,1$ (эти условия называются "дипольными

правилами отбора", так как они получены в дипольном приближении, когда $H \square = A p$). Отсюда вытекает, что интенсивность рентгеновского эмиссионного спектра отражает не полную, а парциальную плотность состояний (то есть плотность состояний определенной симметрии).

Если полная плотность состояний $\rho(E) = \rho_s(E) + \rho_p(E) + \rho_d(E) + \rho_f(E)$, то имеем для интенсивности рентгеновского эмиссионного K_β -спектра:

$$I(K_\beta) = P_{0,1} \rho_p(E), \quad (2.21)$$

а для интенсивности рентгеновского эмиссионного $L_{2,3}$ -спектра:

$$I(L_{2,3}) = P_{1,0} \rho_s(E) + P_{1,2} \rho_d(E), \quad (2.22)$$

где $P_{i,j}$ - вероятность перехода электрона с состояния с орбитальным квантовым числом j на состояние с орбитальным квантовым числом i [69].

Рассмотрим форму полос в области малых энергий. Как широко известно, в области малых энергий $N(E) \sim E^{1/2}$. Расчеты показывают, что для K -спектров матричный элемент вероятности перехода пропорционален волновому числу q , а в случае L - спектров матричный элемент вероятности перехода не зависит от q [69]. Отсюда находим для K -полос:

$$I(E) \sim |M_{Ki}|^2 N(E) \sim E^{3/2} \quad (2.23)$$

А для L -полос:

$$I(E) \sim |M_{Li}|^2 N(E) \sim E^{1/2} \quad (2.24)$$

Также следует отметить некоторые особенности рентгеновского эмиссионного спектра, связанные с многоэлектронными процессами. Рассмотрим их на примере рентгеновского эмиссионного спектра Mg (рисунок 2.14).

- Длинноволновые хвосты.

Длинноволновое излучение возникает при одновременном переходе двух валентных электронов. Один из них заполняет вакансию на внутреннем уровне, а другой переходит в полосу проводимости (он называется "оже-электроном").

В этом процессе энергия, равная разнице энергий уровней L и V , передается V -электрону (Оже-электрону), который выбрасывается с энергией

$E(LVV)=E_L-E_V-E_V(\Delta)$. Поэтому испущенный фотон имеет меньшую энергию (по сравнению с фотоном, испущенным в одноэлектронном процессе).

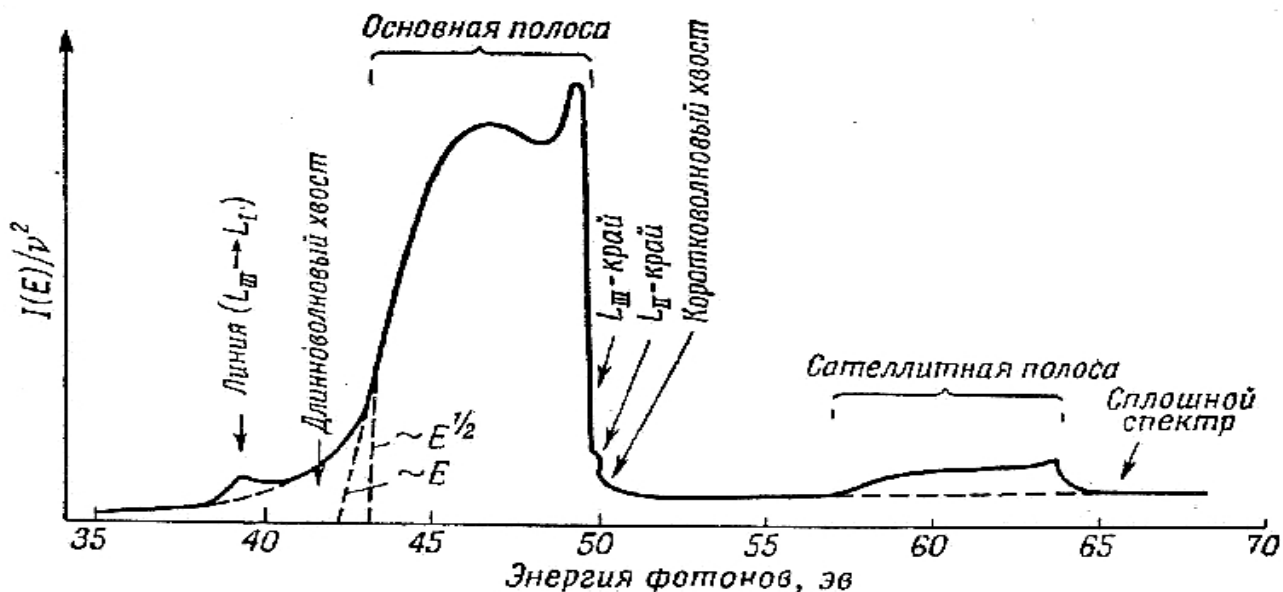


Рисунок 2.14 - Рентгеновский эмиссионный $L_{2,3}$ спектр Mg [69].

- Аномалии интенсивностей.

Рассмотрим L_1 , L_2 и L_3 - состояния. Значения квантового числа j , характеризующего полный угловой момент, для них составляет $1/2$, $1/2$ и $3/2$ соответственно ($j=l+s$, где l - орбитальное квантовое число, а s - спиновое квантовое число).

Если учесть, что статистический вес уровня определяется выражением $2j+1$, можно получить соотношение статистических весов уровней, равное $1:1:2$. Такое же отношение интенсивностей должно быть у L_1 , L_2 и L_3 рентгеновских эмиссионных спектров. Однако на практике оно не выполняется (рисунок 2.14). У металлов L_1 и L_2 - полосы всегда намного слабее, чем L_3 - полоса.

Эти аномалии интенсивностей могут быть объяснены эффектом Оже (рисунок 2.15).

Дело в том, что вакансия, образованная в L_1 - оболочке, может быть заполнена не только валентным электроном, но и электроном с уровня $2p_{1/2}$ или $2p_{3/2}$. Подобные переходы в пределах одной оболочки (излучательные и

безызлучательные) существенно уменьшают интенсивность рентгеновской эмиссионной L_1 - полосы.

Аналогично образовавшаяся на L_2 - оболочке вакансия может быть заполнена электроном уровня $2p_{3/2}$ (но излучательные переходы при этом запрещены правилами отбора, поэтому происходит выброс оже-электрона).

- Сателлитные полосы.

Сателлитные полосы появляются при переходах в атомах с двойной ионизацией внутренних оболочек, которая вызывает увеличение разности энергий между внутренними оболочками. Двойная ионизация может быть вызвана непосредственно бомбардировкой образца электронами, либо быть следствием оже-рекомбинации в ионизированном атоме.

Представленная на рисунке 2.14 сателлитная полоса имеет меньшую, чем основная полоса, интенсивность, но похожа по форме на основную полосу спектра. В случае различных материалов сателлитная полоса может быть отделена от основной, либо перекрываться с ней и иметь вид её продолжения в коротковолновую область [61].

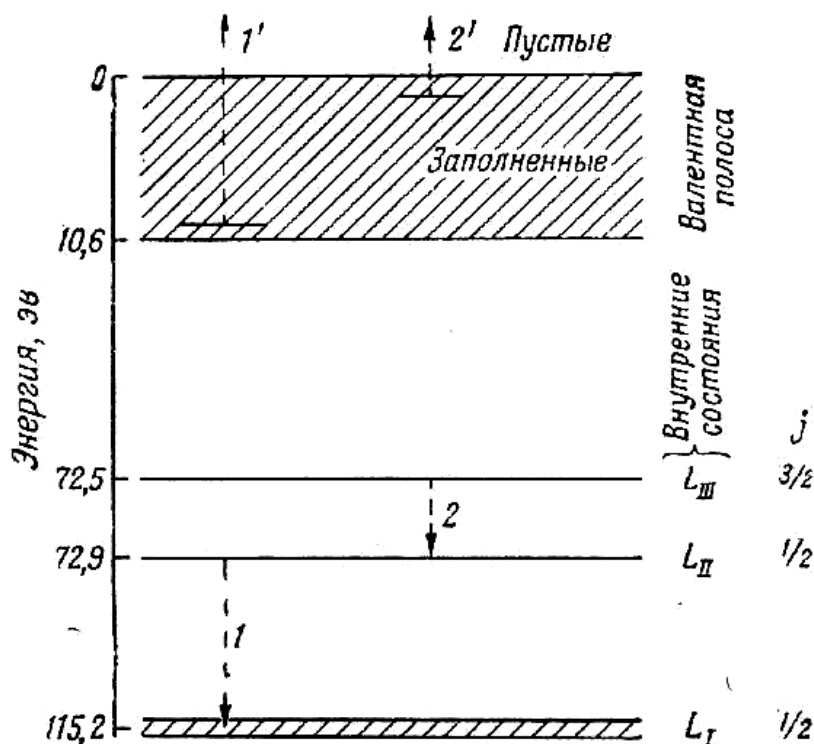


Рисунок 2.15 - Частичная диаграмма уровней энергии алюминия, иллюстрирующая эффект Оже [69].

Таблица 2.8 - Зависимость глубины анализа от ускоряющего напряжения для рентгеновского спектрометра-монокроматора РСМ-500.

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

В нашей работе для анализа плотности состояний в валентной зоне были применены рентгеновские эмиссионные $L_{2,3}$ - спектры кремния, полученные с использованием рентгеновского спектрометра-монокроматора РСМ-500, который характеризуется высоким вакуумом в рабочей камере (порядка 10^{-6} мм. рт. ст.) и высоким разрешением по энергии (порядка 0.2 эВ).

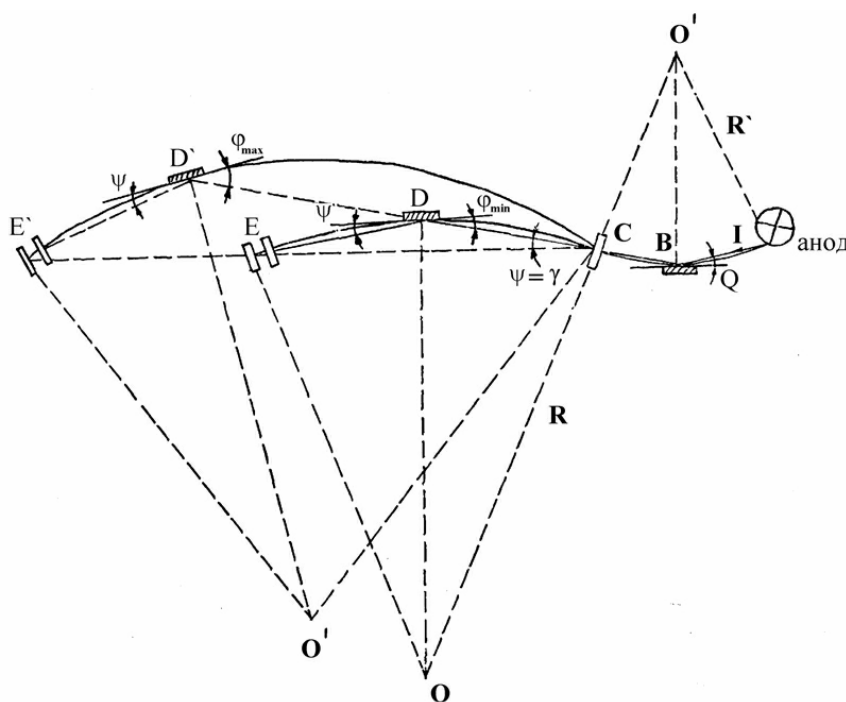


Рисунок 2.16 - Рентгенооптическая схема РСМ-500.

Для получения рентгеновских эмиссионных спектров в РСМ-500 создается разность потенциалов между катодом, эмитирующем электроны, и

анодом, к которому прикрепляют образцы. В зависимости от приложенной между катодом и анодом разности потенциалов (ускоряющего напряжения), электроны могут приобретать различную скорость перед столкновением с мишенью. Соответственно, в зависимости от приобретенной электронами энергии, будет варьироваться их эффективная глубина пробега в мишени (то есть глубина информативного слоя).

Для РСМ-500 глубина анализа может варьироваться от 10 до 120 нм (таблица 2.8) в области $\text{SiL}_{2,3}$ -спектра. В настоящей работе при получении рентгеновских эмиссионных спектров был использован режим, которому соответствует глубина анализа 60 нм [71, 72].

Диспергирующим элементом в РСМ-500 (для разложения испускаемого образцом излучения в спектр) является дифракционная решетка. Интересной особенностью рентгеновского излучения является то, что оно может отражаться только в результате полного внешнего отражения при малых углах падения излучения. Поэтому решетку всегда устанавливают под малым углом к падающему пучку.

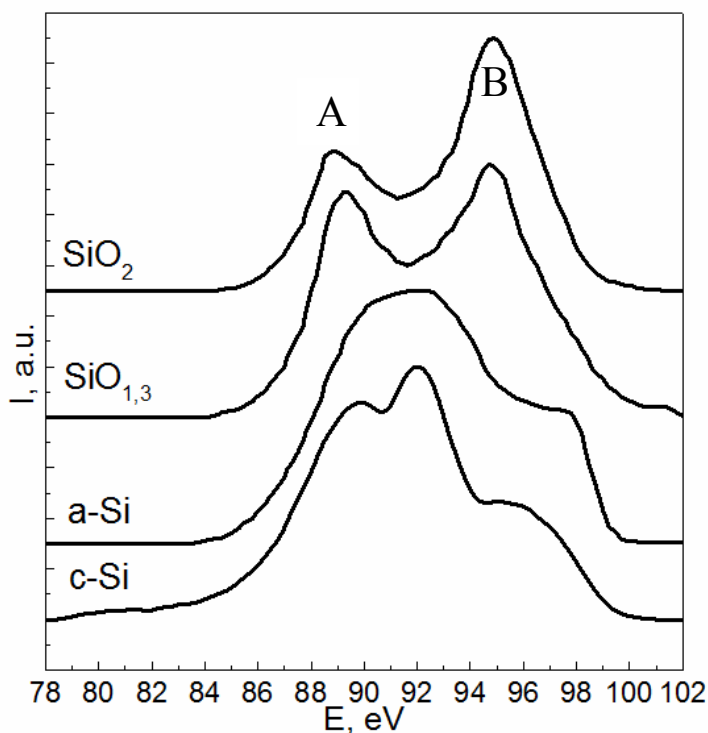


Рисунок 2.17 - Рентгеновские эмиссионные спектры аморфного и кристаллического кремний, стехиометрического и нестехиометрического оксида кремния.

На рисунке 2.16 представлена рентгенооптическая схема РСМ-500. На ней обозначен источник излучения (образец, закрепленный на аноде), зеркало В, входная щель С, дифракционная решетка D и выходная щель Е. Источник и входная щель всегда неподвижны. Дифракционная решетка и выходная щель могут двигаться (см. рисунок 2.16). При движении решётка поворачивается таким образом, что скользящий угол дифракции ψ постоянен, а скользящий угол падения ϕ меняется. За счет изменения угла ϕ происходит образование спектра в соответствии с формулой $\cos\phi - \cos\psi = m\lambda$.

Поскольку, как говорилось выше, изученные образцы представляют собой пленки сплава алюминий-кремний, а алюминий с кремнием химических соединений не образуют, мы ожидали обнаружить присутствие связей кремний-кремний либо кремний-кислород. Поэтому нами были получены спектры аморфного и кристаллического кремния, стехиометрического и нестехиометрического оксидов кремния, чтобы использовать их в качестве реперных (рисунок 2.17).

Как видно из рисунка 2.17, спектр кристаллического кремния расположен в интервале от 80 до 100 эВ и имеет 2 ярко выраженных максимума при значениях энергии 89.6 и 92.0 эВ.

Спектр аморфного кремния расположен в том же интервале, что и спектр кристаллического кремния, но не имеет столь ярко выраженную структуру. Это может быть объяснено тем, что аморфный кремний имеет неупорядоченную структуру, что ведет к "размытию" плотности состояний.

Как говорилось ранее, рентгеновский эмиссионный $L_{2,3}$ - спектр несет информацию только о электронных состояниях с s- и d-симметрией. Причем при формировании рентгеновского эмиссионного Si $L_{2,3}$ - спектра вклад Si 3d-состояний невелик.

В случае диоксида кремния спектр расположен в интервале 80-100 эВ и имеет ярко выраженные максимумы при энергии 88.9 эВ (обозначим его как максимум А) и 94.9 эВ (максимум В). Причем интенсивность максимума В почти в два раза выше, чем максимума А.

Кроме того, в $SiL_{2,3}$ -спектре оксида кремния присутствует длинноволновой сателлит в области 73-80 эВ с максимумом при $h\nu=77$ эВ. Данный сателлит обусловлен слабым участием $O2s$ -состояний в химической связи и, соответственно, образованием отдельной подзоны из $O2s$ - $Si3s$ -состояний.

В нестехиометрическом оксиде кремния максимум В сохраняет свое положение, а максимум А смещается в сторону высоких энергий ($E=89,3$ эВ). Также изменяется соотношение интенсивностей максимумов А и В. Теперь оно близко к 1.

Наблюдаемые особенности можно объяснить, если обратиться к расчетам зонной структуры диоксида кремния [73].

Как широко известно, связь Si-O является ионноковалентной (из-за большого значения электроотрицательности кислорода по сравнению с кремнием). Поэтому валентная зона соединения SiO_2 образована в основном состояниями кислорода, а зона проводимости - состояниями кремния. Как показывают расчеты, верх валентной зоны сформирован в основном $O2p$ -состояниями, а нижняя половина валентной зоны - $O2s$ -, $O2p$ -, $Si3s$ - и $Si3p$ -орбиталями. Вклад $Si3d$ -состояний в формирование валентной зоны невелик.

Интенсивность рентгеновского эмиссионного $Si L_{2,3}$ - спектра может отражать только распределение $Si3s$ - и $Si3d$ -состояний. Поэтому можно сказать, что в формировании максимума А принимают участие $Si3s$ -состояния, а в формировании максимума В - только $Si3s$ - и $O2p$ -состояния.

Когда уменьшается вклад кремния (при изменении стехиометрии соединения) интенсивность максимума В должна падать по сравнению с интенсивностью максимума А. Данный эффект мы и наблюдаем на практике.

Также нами был получен эталонный рентгеновский эмиссионный спектр металлического алюминия (рисунок 2.18),

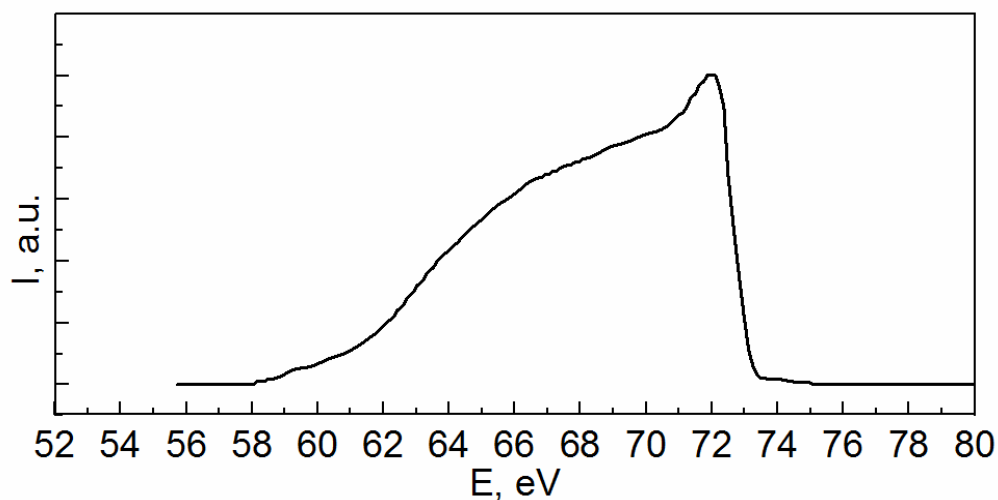


Рисунок 2.18 - Рентгеновский эмиссионный спектр алюминия.

Он имеет ряд особенностей, перечисленных и получивших интерпретацию в литературе [69].

На рисунке 2.19 а показана кривая зависимости плотности электронных состояний от энергии $N(E)$. Так как у алюминия в М-оболочке присутствуют три электрона (электронная конфигурация $3s^23p$), у него заполнена первая зона Бриллюэна и часть второй. Соответствующие этим зонам области отмечены на рисунке 2.19 а точками. Энергетические состояния первой зоны определяются волновыми функциями, имеющими s-характер. А вблизи поверхности Ферми волновые функции имеют в основном p-характер. Кривая $N(E)$ имеет максимум в точке А при $E=6,5$ эВ (относительно дна валентной зоны). Этой точке соответствуют состояния на границе первой зоны в направлении $[111]$. Затем идет минимум в точке В при $E=9$ эВ. Дальнейший рост плотности состояний на участке ВСD обусловлен уже электронными состояниями второй зоны, которые накладываются на состояния первой зоны.

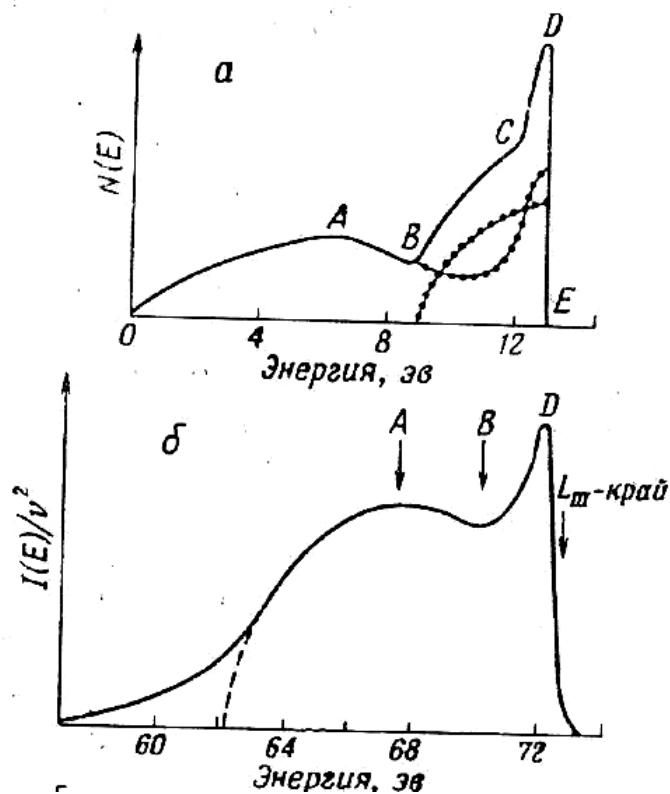


Рисунок 2.19 - Рентгеновский эмиссионный Al $L_{2,3}$ - спектр металлического алюминия [69].

На рисунке 2.19 представлено сопоставление экспериментального Al $L_{2,3}$ -спектра и плотности электронных состояний $N(E)$. Даже если не брать во внимание матричный элемент вероятности перехода, очевидно сходство кривых плотности электронных состояний и интенсивности эмиссионного спектра. Положение нуля энергии 62.2 эВ (относительно Al 2p уровня) найдено путем экстраполяции по закону $E^{1/2}$. Максимум интенсивности при $E=67.5$ эВ соответствует точке A. Далее присутствует минимум интенсивности при $E=71$ эВ, который соответствует минимуму плотности состояний B, и максимум интенсивности который соответствует росту плотности состояний в точке D.

2.7. Применение метода рентгеновского поглощения вблизи края для анализа плотности электронных состояний в зоне проводимости и состава поверхностного слоя исследуемого материала

Метод рентгеновского поглощения вблизи края (или XANES - X-ray absorption near edge structure) позволяет анализировать электронные состояния в зоне проводимости твердого тела.

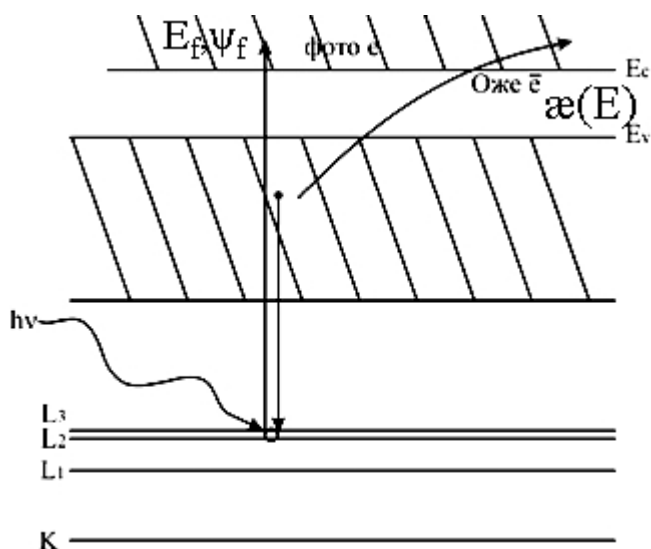


Рисунок 2.20 - Схема процессов, приводящих к появлению квантового выхода.

Для получения спектров рентгеновского поглощения вблизи края используется синхротронное излучение. При взаимодействии квантов синхротронного излучения с материалом образца могут происходить переходы электронов с основного уровня на уровни в зоне проводимости (рисунок 2.20). Причем случае спектра поглощения состояния, на которые может происходить переход электронов, распространяются на несколько сот электроновольт от главного края. Однако флуктуации интенсивности, в области энергий, отстоящей от края на ≥ 50 эВ, связаны с Брэгговскими отражениями электронных волн, распространяющимися в решетке [69].

Коэффициент рентгеновского поглощения вблизи края можно записать как:

$$\mu(E) \sim \sum |M_{f0}|^2 \delta(E - E_f), \quad (2.25)$$

где M_{f0} – матричный элемент вероятности перехода с основного уровня на уровень f в зоне проводимости.

$$M_{f0} = \int \psi_f^* H' \psi_0 dV \quad (2.26)$$

Где ψ_f и ψ_0 – волновые функции, описывающие состояния электронов в зоне проводимости и на основном уровне соответственно, а H' – оператор возмущения электромагнитного поля.

Полная плотность состояний в зоне проводимости описывается выражением:

$$N(E) = (1/\Omega) \sum \delta(E - E_f) \quad (2.27)$$

где Ω - объем элементарной ячейки кристалла.

То есть коэффициент рентгеновского поглощения пропорционален плотности состояний в зоне проводимости с точностью до квадрата матричного элемента вероятности перехода.

Образовавшаяся на $L_{2,3}$ уровне вакансия может заполняться электроном из валентной зоны с выбросом Оже-электрона (рисунок 2.20). При этом коэффициент квантового выхода (отношение количества Оже-электронов к количеству квантов синхротронного излучения, упавших на образец) можно записать в виде [74]:

$$\chi = [1 - R(\theta)] hc \mu / [4 \epsilon \lambda \sin \theta], \quad (2.28)$$

где θ – угол падения синхротронного пучка, $R(\theta)$ – коэффициент отражения от верхней границы образца, μ – линейный коэффициент поглощения пучка в веществе, ϵ – энергия, приходящаяся в среднем на 1 подвижный электрон, λ – длина волны квантов падающего излучения.

Из формулы (2.28) следует, что:

- квантовый выход различен для разных углов.
- при достаточно больших углах падения θ квантовый выход имеет угловую зависимость $\sim 1/\sin \theta$.
- если положить ϵ не зависящим от λ , получим [74]:

$$\chi \sim \mu / \lambda, \quad (2.29)$$

Таким образом, квантовый выход пропорционален коэффициенту рентгеновского поглощения и, соответственно, плотности состояний в зоне проводимости.

В нашей работе для получения спектров XANES было использовано высокоинтенсивное синхротронное излучение (канал Mark V, синхротрон SRC - Synchrotron Radiation Center, университет Висконсин-Мэдисон, Стоутон, США).

Вакуум в рабочей камере - 10^{-10} торр. Разрешение по энергии составляет порядка 0.1 эВ, энергия пучка в кольце - 800 МэВ, ток в кольце - 160-260 мА, энергия фотонов в спектре - 50-800 эВ, глубина анализа для Si $L_{2,3}$ -спектра - порядка 5 нм [75].

Как говорилось ранее, исследуемые нами образцы представляли собой пленку сплава алюминий-кремний. Поскольку кремний не образует химических соединений с алюминием, мы ожидали обнаружить распределение плотности электронных состояний, соответствующее чистому кремнию либо оксиду кремния. На рисунке 2.21 представлены эталонные спектры, полученные нами для кристаллического, аморфного кремния и оксида кремния.

Следует отметить, что спектральные особенности, отвечающие энергиям 106-109 эВ (относительно Si 2p - уровня), соответствуют оксиду кремния. Их присутствие в спектрах аморфного и кристаллического кремния можно объяснить тем, что эталонные образцы также были покрыты тонким слоем оксида.

Рассмотрим подробнее спектральные особенности, присутствующие в спектре кристаллического кремния в диапазоне энергии 100-104 эВ: указанный спектр включает 2 компоненты, которые соответствуют переходам с участием L_2 и L_3 уровней (рисунок 2.22, таблица 2.9).

На рисунке 2.23 показано разложение $SiL_{2,3}$ -спектра поглощения c-Si на компоненты L_3 и L_2 [76].

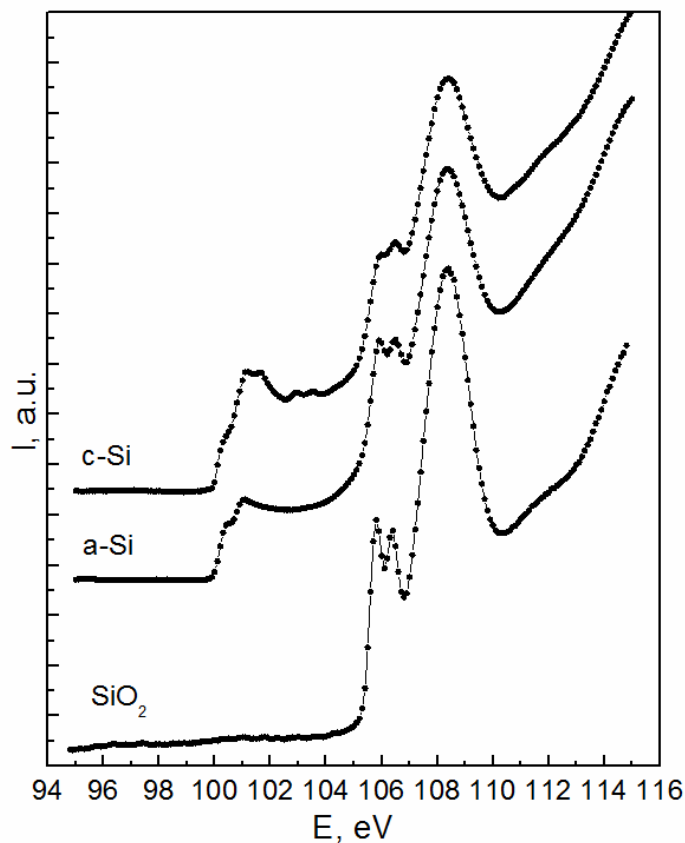


Рисунок 2.21 - Si $L_{2,3}$ -спектры поглощения аморфного и кристаллического кремния, а также оксида кремния.

Таблица 2.9 - Спектральные особенности Si $L_{2,3}$ -спектров поглощения аморфного и кристаллического кремния, а также оксида кремния.

	Край поглощения (относительно Si 2p - уровня), эВ	Спектральные особенности, эВ			
		101.2/101.7	103.0/103.6	106.0/106.5	108.5
c-Si	100.0	101.2/101.7	103.0/103.6	106.0/106.5	108.5
a-Si	100.0	101.2	-	106.0/106.5	108.5
SiO ₂	105.4	-	-	106.0/106.5	108.5

Прерывистой линией на 2.22 а показана плотность состояний в зоне проводимости по Кану, вычисленная с учетом положения края L_3 [77]. Следует отметить очень хорошее согласие между теорией и экспериментом.

Интенсивность спектра рентгеновского поглощения аморфного кремния вблизи L_3 края нарастает более плавно, чем в случае

кристаллического кремния. Край аморфного кремния находится примерно на 0.15 эВ ниже, чем край кристалла.

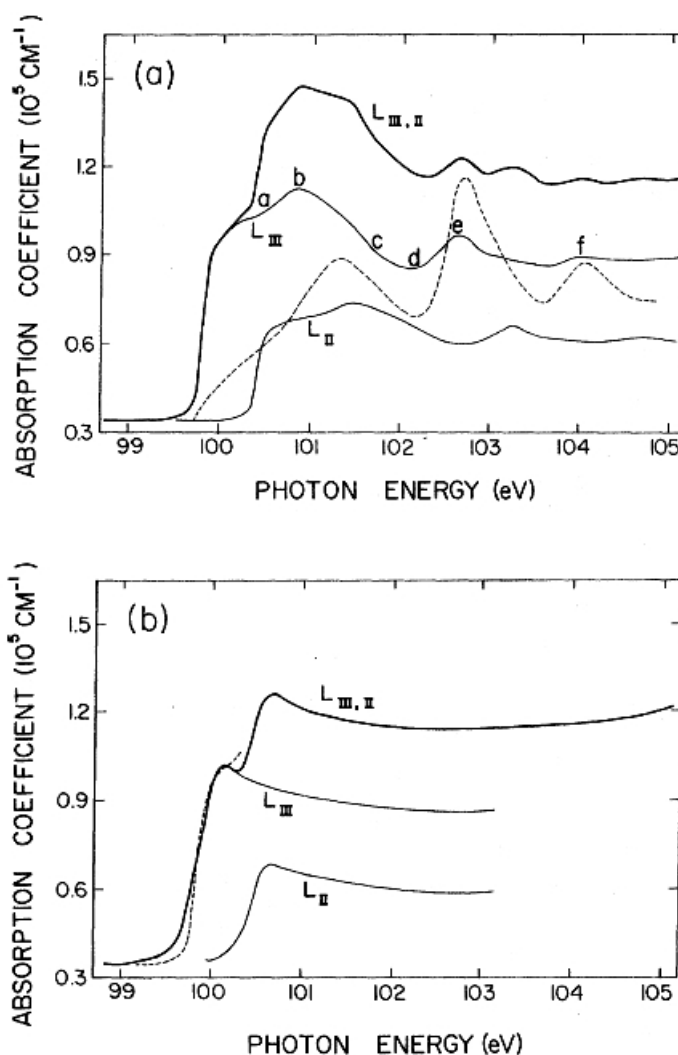


Рисунок 2.22 - (а) XANES-спектр аморфного кремния. Пунктирная линия показывает поведение спектра кристаллического кремния у края поглощения; (б) XANES-спектр кристаллического кремния. Спектры разложены на L_2 и L_3 компоненты, которые приведены под суммарной кривой [76].

На основании указанных особенностей авторы [76] сделали вывод, что основной $2p$ уровень либо уровни в зоне проводимости уширяются. Данный эффект может быть обусловлен изменением кристаллического потенциала, связанным с отсутствием дальнего порядка. Другое возможное объяснение заключается в том, что плотность состояний в зоне проводимости растет значительно более плавно, чем в случае кристалла.

В случае кремния край спектра поглощения имеет несколько большую энергию, чем соответствующий край полосы испускания. Наличие разрыва

между двумя этими краями можно объяснить наличием зоны запрещенных состояний. Как видно из идеализированной диаграммы образования спектров испускания поглощения (рисунок 2.13), величина разрыва составляет $E_{\text{разр}} = \Delta E - d$, где ΔE - ширина запрещенной зоны, d - расщепление между L_2 и L_3 уровнями. В случае кремния $\Delta E = 1.1$ эВ, $d = 0.6$ эВ. Следовательно, "зазор" между краями спектров испускания и поглощения для кремния $E_{\text{разр}}(\text{Si}) = 0.5$ эВ.

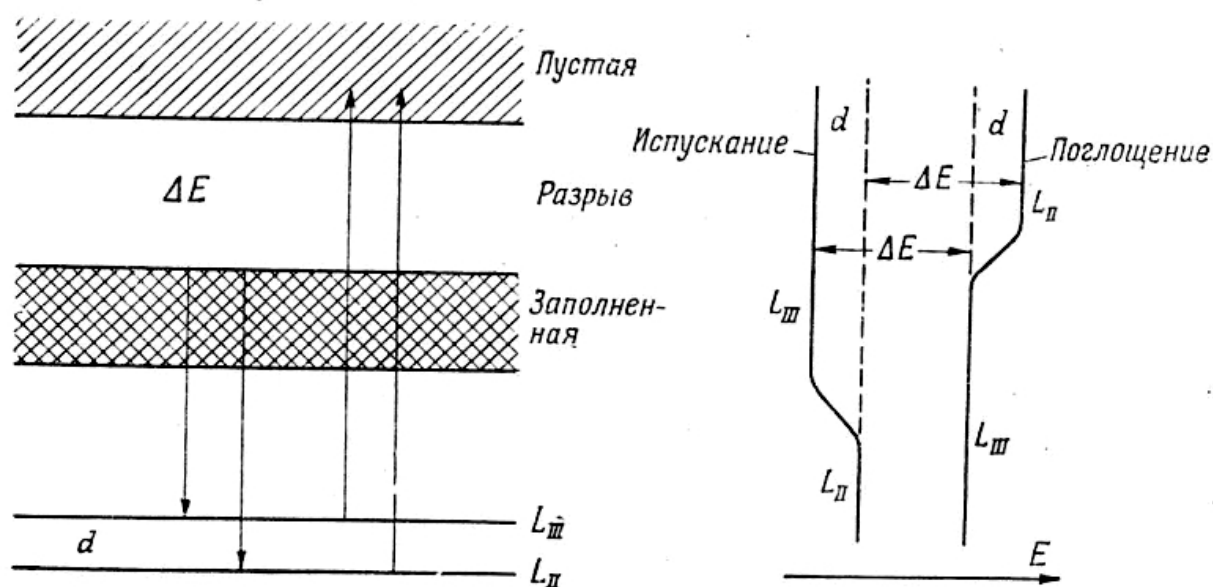


Рисунок 2.23 - Идеализированная диаграмма образования спектров испускания поглощения, объясняющая образование разрыва между их краями [69].

Глава 3. Особенности электронного строения, фазового состава и морфологии нанокompозитных пленок Al-Si, полученных магнетронным напылением

В первом разделе диссертации было отмечено, что в композитных пленках Al-Si, полученных магнетронным напылением, возможно формирование структур, содержащих нанокристаллы кремния. Подобные структуры могут обладать хорошими фото- и электролюминесцентными свойствами.

Однако осталось неясным, что представляют собой исходные пленки композита в плане фазового состава и микроструктуры, а также как фазовый состав и структура зависят от элементного состава нанокompозитной пленки.

В данной главе анализируются результаты исследования пленок различных составов (таблица 3.1), полученных магнетронным распылением составной мишени.

Таблица 3.1 - Атомный состав изученных магнетронных пленок.

№ п/п	Состав
1	$Al_{0.55}Si_{0.45}$
2	$Al_{0.70}Si_{0.30}$
3	$Al_{0.73}Si_{0.27}$

Элементный состав пленок определялся на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6380LV с использованием приставки для рентгеновского микроанализа. Получение рентгеновского спектра проводилось при ускоряющем напряжении 10кВ, что позволило исключить влияние кремниевой подложки на интенсивность SiK_{α} -линии.

Для получения пористой структуры на основе кремния данные пленки подвергались селективному химическому вытравливанию алюминия.

3.1. Анализ фазового состава и морфологии поверхностного слоя композитных пленок Al-Si, полученных методом магнетронного напыления.

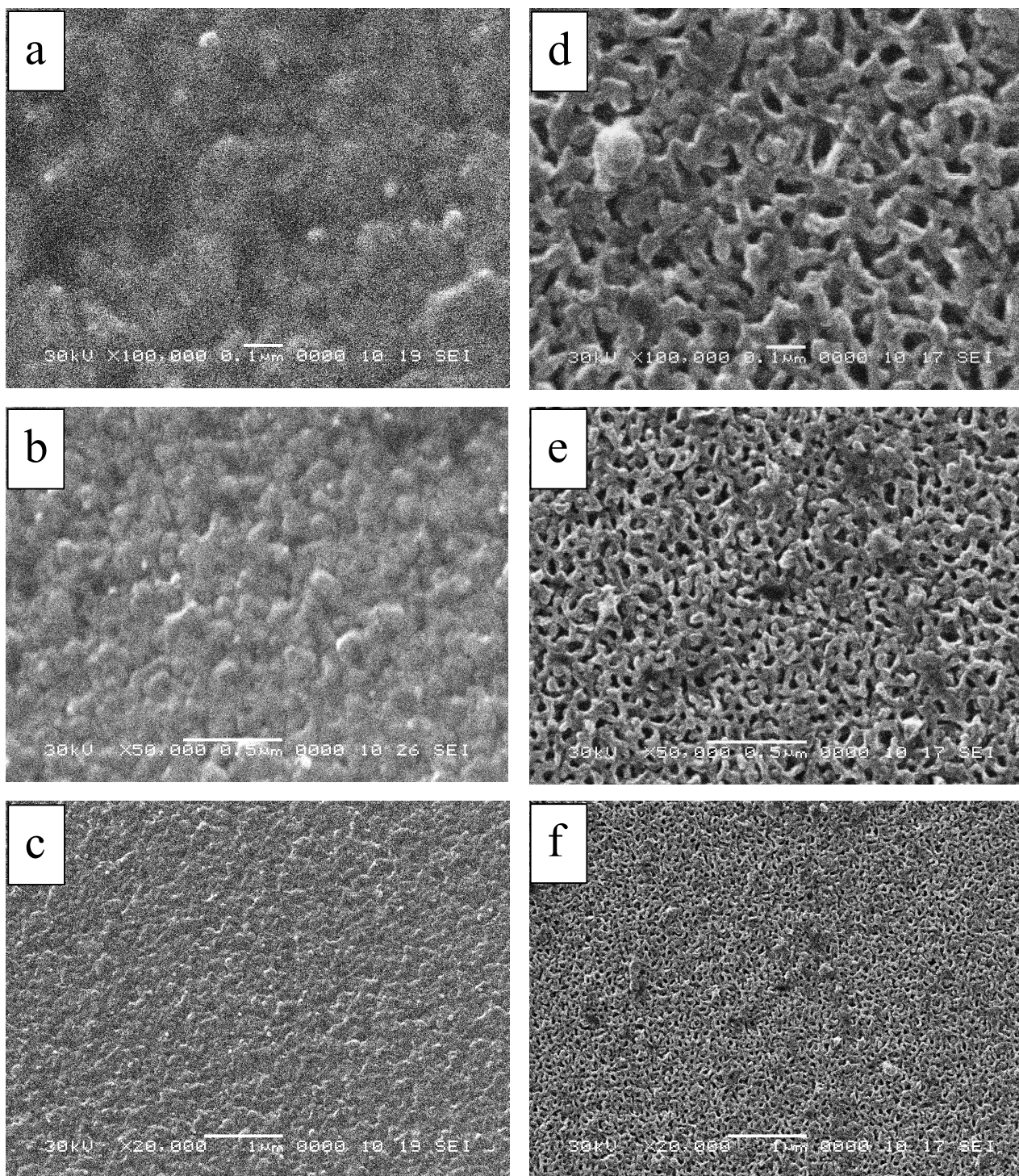


Рисунок 3.1 - СЭМ слоя пленки $Al_{0.70}Si_{0.30}$, полученной методом магнетронного напыления, по данным растровой электронной микроскопии: (a), (b), (c) - до вытравливания алюминия, (d), (e), (f) - после вытравливания алюминия.

По данным растровой электронной микроскопии на поверхности исходных пленок (до проведения вытравливания алюминия) наблюдаются неоднородности размерами ≤ 100 нм (рисунок 3.1 а, b, c). После вытравливания алюминия морфология поверхности заметно меняется (рисунок 3.1 d, e, f), что проявляется в переходе к губчатой структуре. При этом размер структурных элементов, а именно - диаметр перемычек при концентрации кремния ~ 30 атомных % составляет около 20-30 нм.

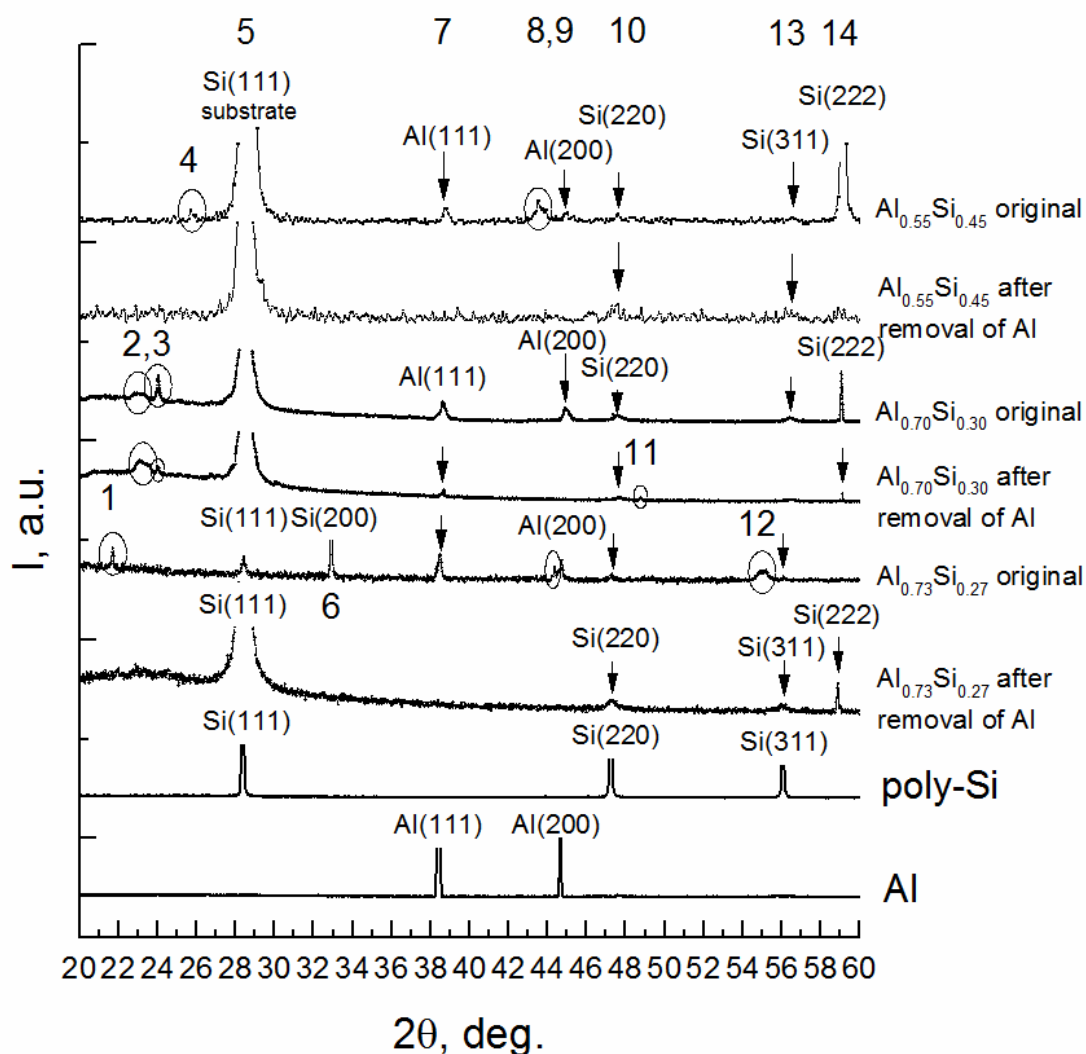


Рисунок 3.2 - Данные рентгеновской дифракции для магнетронных композитных пленок $Al_{0.55}Si_{0.45}$, $Al_{0.70}Si_{0.30}$ и $Al_{0.73}Si_{0.27}$ до и после селективного вытравливания алюминия. Внизу для сравнения приведены дифрактограммы эталонных металлического алюминия и поликристаллического кремния.

Таблица 3.2 - Межплоскостные расстояния магнетронных композитных пленок $Al_{0.55}Si_{0.45}$, $Al_{0.70}Si_{0.30}$ и $Al_{0.73}Si_{0.27}$ до и после селективного вытравливания алюминия и эталонных poly-Si, poly-Al (к рисунку 4.1).

№	Межплоскостные расстояния d, Å (угол 2θ, град.)								Интер- претация
	poly-Si	poly-Al	$Al_{0.55}Si_{0.45}$		$Al_{0.70}Si_{0.30}$		$Al_{0.73}Si_{0.27}$		
			До травления	После травления	До травления	После травления	До травления	После травления	
1	-	-	-	-	-	-	4.09 (21.7)	-	неизв. фаза
2	-	-	-	-	3.86 (23.0)	3.81 (24.1)	-	-	неизв. фаза
3	-	-	-	-	3.67 (24.1)	3.70 (24.0)	-	-	неизв. фаза
4	-	-	3.46 (25.7)	-	-	-	-	-	неизв. фаза
5	3.14 (28.4)	-	3.12 (28.6)	3.12 (28.5)	3.12 (28.5)	3.12 (28.5)	3.14 (28.4)	3.13 (28.5)	Si (111) подложка
6	-	-	-	-	-	-	2.72 (32.9)	-	Si(200) подложка
7	-	2.34 (38.4)	2.32 (38.8)	-	2.33 (38.6)	2.33 (38.7)	2.34 (38.5)	-	Al (111)
8	-	-	2.08 (43.6)	-	-	-	2.04 (44.4)	-	неизв. фаза
9	-	2.02 (44.7)	2.01 (45.0)	-	2.02 (45.0)	-	2.02 (44.7)	-	Al (200)
10	1.92 (47.3)	-	1.91 (47.6)	1.92 (47.4)	1.91 (47.6)	1.90 (47.8)	1.92 (47.4)	1.92 (47.3)	Si(220)
11	-	-	-	-	-	1.87 (48.8)	-	-	неизв. фаза
12	-	-	-	-	-	-	1.67 (55.1)	-	неизв. фаза
13	1.63 (56.1)	-	1.63 (56.5)	1.63 (56.4)	1.63 (56.5)	1.63 (56.5)	1.63 (56.3)	1.64 (56.1)	Si(311)
14	-	-	1.56 (59.1)	1.54 (60.0)	1.56 (59.1)	1.56 (59.1)	-	1.57 (58.9)	Si(222) подложка

Рентгенодифрактометрические исследования пленок Al-Si с различным содержанием кремния, представленные на рисунке 3.2, показывают наличие двух основных фаз: кремния (рефлексы Si(220) и Si(311)) [67] и алюминия (рефлексы Al(111) и Al(200)) [68]. Это хорошо видно при сопоставлении этих дифрактограмм с дифрактограммами эталонов: поликристаллического кремния poly-Si и высокочистого металлического алюминия, представленными на рисунке 3.2 и в таблице 3.2.

Следует отметить, что наблюдаемые рефлексы Si(111) и Si(222) прежде всего обусловлены кремниевой подложкой с ориентацией (111). Интенсивность отражения Si(111) очень высока, так что для изучения остальных рефлексов данное отражение необходимо обрезать. Поэтому на приведенных на рисунке 3.2 дифрактограммах пленочных структур рефлекс Si(111) приведен в усеченном по интенсивности виде. (Однако следует отметить, что в случае исходной пленки $Al_{0.73}Si_{0.27}$ подложкой служила пластина Si(100), которая дает выраженный узкий рефлекс Si(200), хорошо заметный на рисунке 3.2). Остальные рефлексы кремния на рисунке 3.2 соответствуют кристаллитам кремния в композитных пленках. Причем эти рефлексы явно уширены по сравнению с поликристаллическим кремнием, как видно из сравнения обзорных дифрактограмм с дифрактограммой эталонного poly-Si (рисунок 3.2, таблица 3.2). Данный результат согласуется с информацией о нанометровых размерах структурных элементов пленок (рисунок 3.1).

Для оценки средних размеров нанокристаллов кремния была проведена съемка рефлексов Si(220) с накоплением и их обработка.

Выбор рефлекса Si(220) обусловлен тем, что на более интенсивный рефлекс Si(111) накладывается отражение кремниевой подложки с ориентацией (111) (рисунок 3.2).

На рисунке 3.3 приведены данные рентгеновской дифракции в области рефлекса Si(220), снятые с большим накоплением для магнетронных пленок различных составов до и после вытравливания алюминия. На этом же рисунке приведены данные для эталонного поликристаллического кремния. В таблице 3.3 приведены некоторые параметры рефлекса Si(220). Из рисунка и таблицы хорошо видно, что рефлексы кремния в пленочных композитах заметно уширены (почти в 6 раз) по сравнению с поликристаллическим кремнием. Причем полуширина рефлекса примерно одинакова для пленок различного состава как до, так и после удаления алюминия.

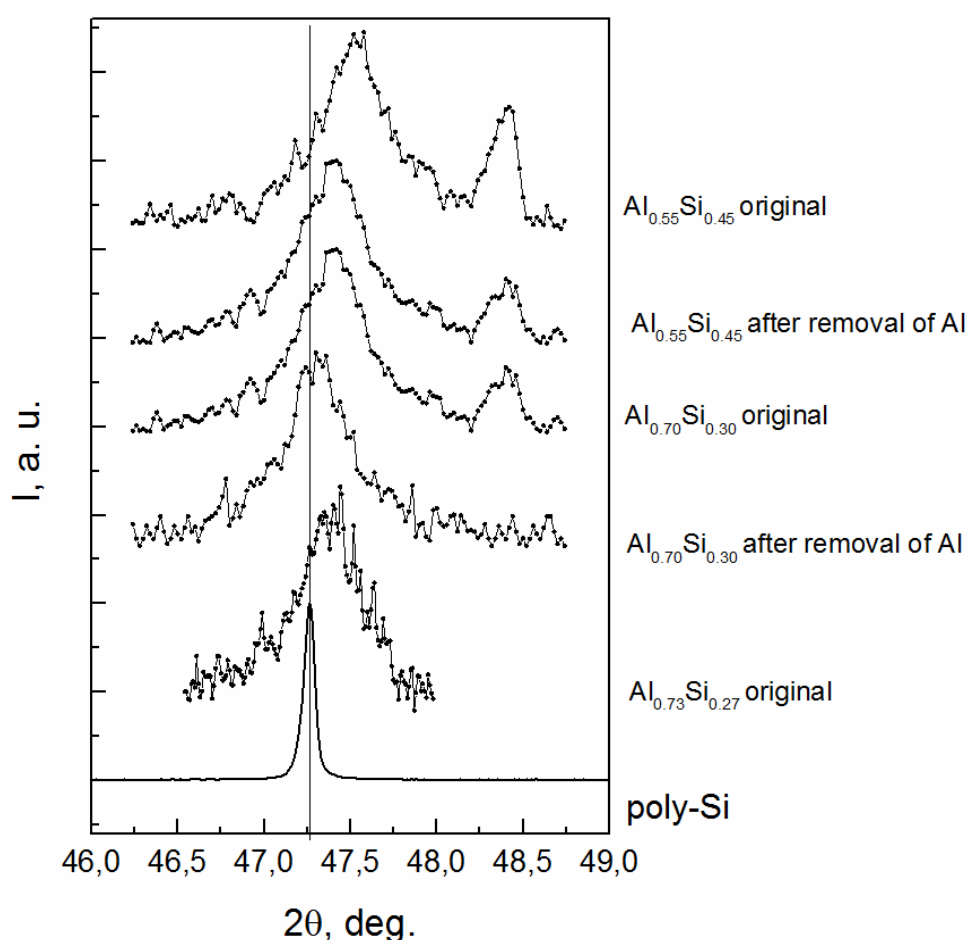


Рисунок 3.3 - Рефлексы Si(220) пленок магнетронных композитов $Al_{0.55}Si_{0.45}$, $Al_{0.70}Si_{0.30}$ и $Al_{0.73}Si_{0.27}$ до и после вытравливания алюминия. Внизу приведен рефлекс Si(220) поликристаллического кремния.

Оценка среднего размера кристаллитов по формуле Дебая-Шеррера дает значение $L_{cp} \sim 20-25$ нм. Это значение хорошо согласуется с размерами

топологических неоднородностей в губчатом кремнии после вытравливания алюминия (рисунок 3.1).

Таблица 3.3 - Данные рентгеновской дифракции для рефлекса Si(220) композитов алюминий кремний различного состава, полученных методом магнетронного напыления, до и после вытравливания алюминия. Внизу приведены данные для поликристаллического кремния poly-Si.

Образец	2θ , град.	d , Å	Полуширина, град.	L , нм
$Al_{0.55}Si_{0.45}$ исходный	47.52	1.912	0.39	25
$Al_{0.55}Si_{0.45}$ после вытравливания Al	47.40	1.916	0.40	25
$Al_{0.70}Si_{0.30}$ исходный	47.47	1.914	0.42	20
$Al_{0.70}Si_{0.30}$ после вытравливания Al	47.32	1.919	0.44	20
$Al_{0.73}Si_{0.27}$ исходный	47.38	1.917	0.39	25
poly-Si	47.26	1.921	0.076	-

В то же время положение рефлекса Si(220) заметно меняется. В исходных пленках композита Al-Si данный рефлекс сдвинут на $\sim 0.2^\circ$ - по сравнению с эталонным poly-Si - в сторону больших углов (рисунок 3.3, таблица 3.3). Данный эффект свидетельствует об уменьшении параметра решетки нанокристаллов кремния, находящихся в матрице алюминия. После вытравливания алюминия из пленки максимум рефлекса Si(220) смещается обратно в сторону меньших углов, что соответствует большим значениям d (рисунок 3.3, таблица 3.3). Следовательно, удаление алюминия из состава композита приводит к восстановлению параметра решетки кремния в результате образования непрерывной кремниевой сетки (рисунок 3.1).

Особо следует отметить, что при съемке с накоплением в исходных пленках при $2\theta=48.4^\circ$ наблюдается слабый дополнительный максимум, не относящийся ни к кремнию, ни к алюминию. После вытравливания

алюминия в пленке $\text{Al}_{0.70}\text{Si}_{0.30}$ он исчезает, а в пленке $\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.45}$ - остается, но уменьшается по интенсивности.

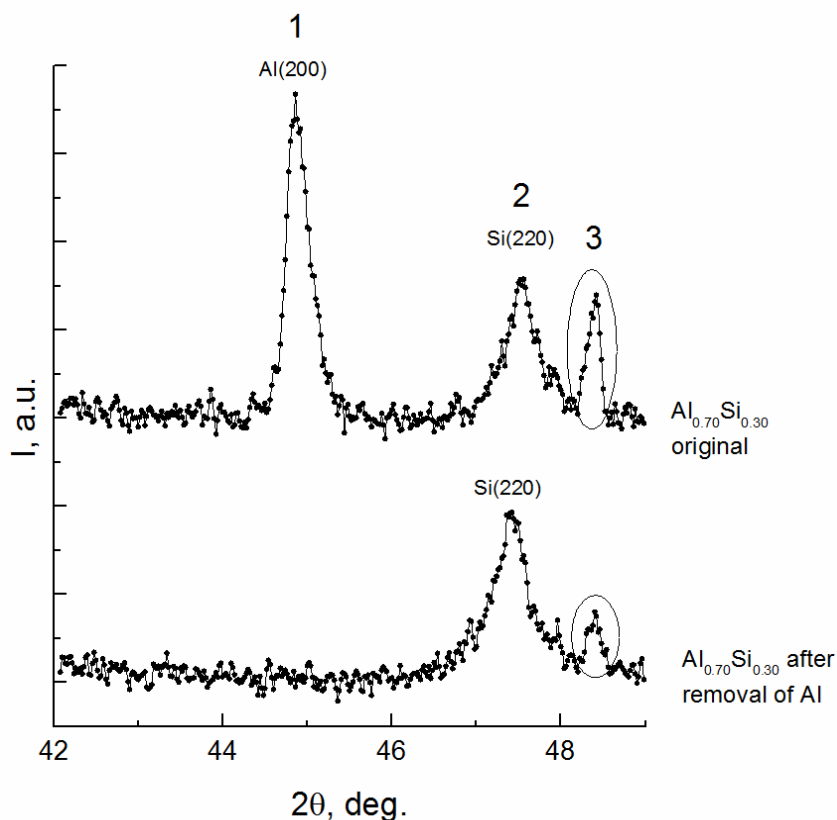


Рисунок 3.4 - Дифрактограмма магнетронного композита $\text{Al}_{0.70}\text{Si}_{0.30}$ до и после селективного вытравливания алюминия в области углов $2\theta \sim 42-49^\circ$.

На рисунке 3.4 приведен участок дифрактограммы пленки $\text{Al}_{0.70}\text{Si}_{0.30}$ до и после вытравливания алюминия - в области углов $42-49^\circ$, где расположены рефлексы $\text{Al}(200)$ и $\text{Si}(220)$. Из рисунка видно, что вытравливание алюминия приводит к исчезновению линии $\text{Al}(200)$, а рефлекс при 48.4° ($d \sim 1.88 \text{ \AA}$) уменьшается по интенсивности, но остается.

Таким образом, мы можем сделать вывод, что в магнетронных пленках составов $\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.45}$, $\text{Al}_{0.70}\text{Si}_{0.30}$ и $\text{Al}_{0.73}\text{Si}_{0.27}$ помимо фаз нанокристаллического кремния и поликристаллического алюминия присутствует некоторая дополнительная кристаллическая фаза, природа которой остается пока неясной.

Кремниевые нанокристаллы имеют размеры порядка 20-25 нм и испытывают сжатие со стороны алюминиевой матрицы. После вытравливания алюминия эффект сжатия ослабевает.

Кроме того, следует отметить, что скорость химического травления "дополнительной" кристаллической фазы в ортофосфорной кислоте меньше, чем скорость травления алюминия.

Таблица 3.4 - Данные рентгеновской дифракции в области углов $2\theta \sim 42-49^\circ$ для композита $Al_{0.70}Si_{0.30}$, полученного методом магнетронного напыления, до и после проведения вытравливания алюминия (к рисунку 3.4)

№ п/п	2 θ , град.		Интенсив- ность, имп.		FWHM, град.		d, Å		Интерпре- тация
	до вытравливания алюминия	после вытравливания алюминия	до вытравливания алюминия	после вытравливания алюминия	до вытравливания алюминия	после вытравливания алюминия	до вытравливания алюминия	после вытравливания алюминия	
1	44.90	-	696	-	0.33	-	2.02	-	Al(200)
2	47.52	47.40	308	375	0.40	0.50	1.91	1.92	Si(220)
3	48.38	48.39	270	126	0.17	0.20	1.88	1.88	неизв. фаза

3.2. Электронно-энергетический спектр валентной зоны кремния в магнетронных композитных пленках Al-Si

Для выяснения особенностей межатомных взаимодействий Si-Si и Si-Al в композитных пленках, а также особенностей электронного и атомного строения пленок был использован метод ультрамягкой рентгеновской

эмиссионной спектроскопии (УМРЭС или USXES - ultrasoft X-ray emission spectroscopy).

Это высокочувствительный метод, позволяющий изучить локальную парциальную плотность электронных состояний в валентной зоне, то есть получить информацию о локальном окружении атомов определенного сорта в материалах как с упорядоченной атомной структурой (кристаллах), так и с неупорядоченной (аморфных) [78, 79]. Соответственно, нас в первую очередь интересовали рентгеновские эмиссионные спектры кремния и алюминия.

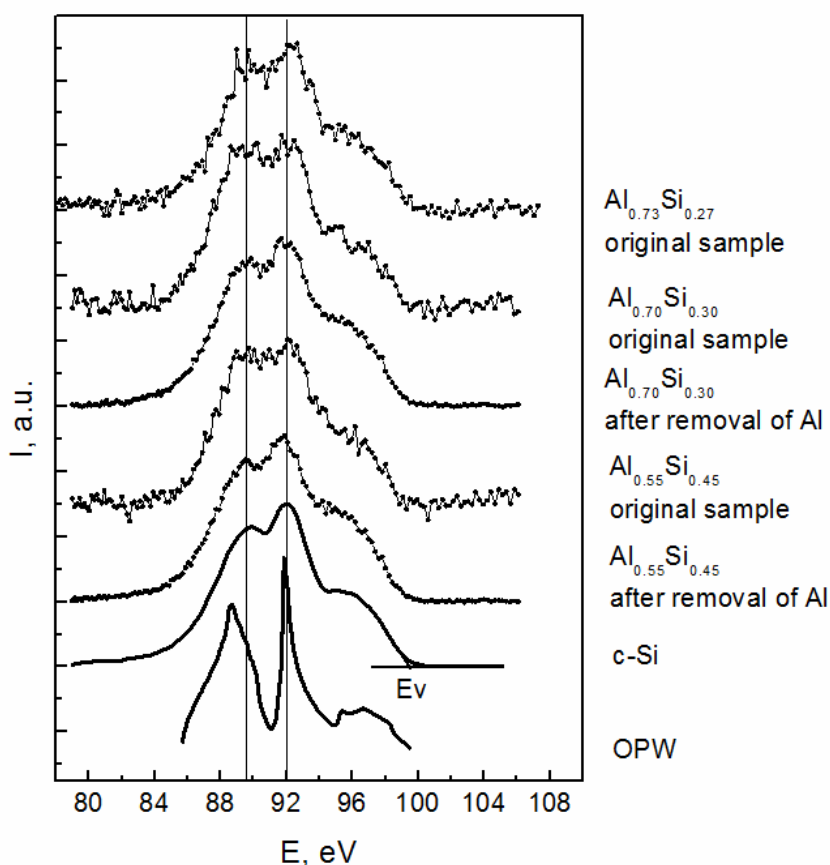


Рисунок 3.5 - Рентгеновские эмиссионные Si L_{2,3}-спектры магнетронных плёнок композитов $\text{Al}_{0.73}\text{Si}_{0.27}$, $\text{Al}_{0.70}\text{Si}_{0.30}$ и $\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.45}$ до и после вытравливания алюминия (показаны точками), в сравнении со спектром кристаллического кремния (показан сплошной линией). Внизу приведен теоретически рассчитанный методом ОПВ Si L_{2,3}-спектр c-Si [80].

В нашей работе для получения рентгеновских эмиссионных спектров кремния был использован рентгеновский спектрометр-монохроматор РСМ-500 (см. раздел 2). Следует отметить, что примененным режимам съемки

(когда ускоряющее напряжение на рентгеновской трубке составляет 3 кВ) соответствовала глубина анализа порядка 60 нм [71, 72].

Напомним, что рентгеновский эмиссионный $L_{2,3}$ спектр кристаллического кремния расположен в интервале энергии от 80 до 100 эВ и имеет 2 ярко выраженных максимума при значениях энергии 89.6 и 92.0 эВ (значения энергии приведены относительно кремниевого $2p$ - уровня, низкоэнергетическому краю спектра соответствует дно, а высокоэнергетическому - потолок валентной зоны E_v). На рисунке 3.5 приведены $SiL_{2,3}$ -спектры магнетронных пленочных композитов $Al_{0.55}Si_{0.45}$, $Al_{0.70}Si_{0.30}$ и $Al_{0.73}Si_{0.27}$ (показаны точками). Для сопоставления на рисунке 3.5 приведены также спектр объемного кремния и теоретически рассчитанный методом ОПВ $Si L_{2,3}$ -спектр c - Si [80].

Как видно из рисунка 3.5, экспериментальные спектры исходных композитов Al - Si по форме очень похожи на спектр объемного кристаллического кремния, однако имеются и определенные различия.

$Si L_{2,3}$ -спектры композитных пленок, в которых травлением удален алюминий, более близки к спектру объемного c - Si (рисунок 3.5) по своей форме: по положению двух главных максимумов (89.6 и 92.0 эВ) и их относительной интенсивности, по распределению интенсивности при $h\nu < 89.6$ эВ и $h\nu \geq 96$ эВ. И только в области энергий 94-96 эВ интенсивность чуть завышена. При энергии ~ 94.5 эВ в $Si L_{2,3}$ -спектре появляется максимум от SiO_2 в результате образования валентных орбиталей $Si3s+O2p$ [81]. Поэтому завышенная интенсивность в этой области в $Si L_{2,3}$ -спектре пленок после их травления в ортофосфорной кислоте скорее всего обусловлена частичным окислением кремния. Сходство $Si L_{2,3}$ -спектров пленок после удаления алюминия со спектром объемного c - Si подтверждает данные рентгеновской дифракции о приближении структуры кремния в губчатой структуре к структуре в массивном кремнии (рисунок 3.2).

В случае $Si L_{2,3}$ -спектров пленок исходных магнетронных композитов, в которых кремний находится в матрице алюминия, наблюдаются более

существенные отличия от спектра чистого объемного кремния. Причем если в области энергий 82-87 эВ интенсивность спектров композитов обоих составов явно ниже, чем в с-Si, то в области энергий 87-89.6 эВ - выше (рисунок 3.5). При этом интенсивность в максимумах 89.4 и 92.0 эВ становится примерно одинаковой. Более детальный анализ этих максимумов показывает, что в пленке расстояние между этими максимумами немного увеличивается (на ~ 0.2 эВ). Такая тенденция может быть обусловлена уменьшением межатомного расстояния Si-Si. Согласно работе [82] энергетическое расстояние между максимумами плотности ns-состояний в кристаллах элементов IV и V группы зависит от расстояния между атомами этих элементов по формуле: $\Delta E(\text{эВ})=8-2.2d(\text{\AA})$. Этот результат хорошо согласуется с данными рентгеновской дифракции о сжатии решетки нанокристаллов кремния, находящихся в матрице Al.

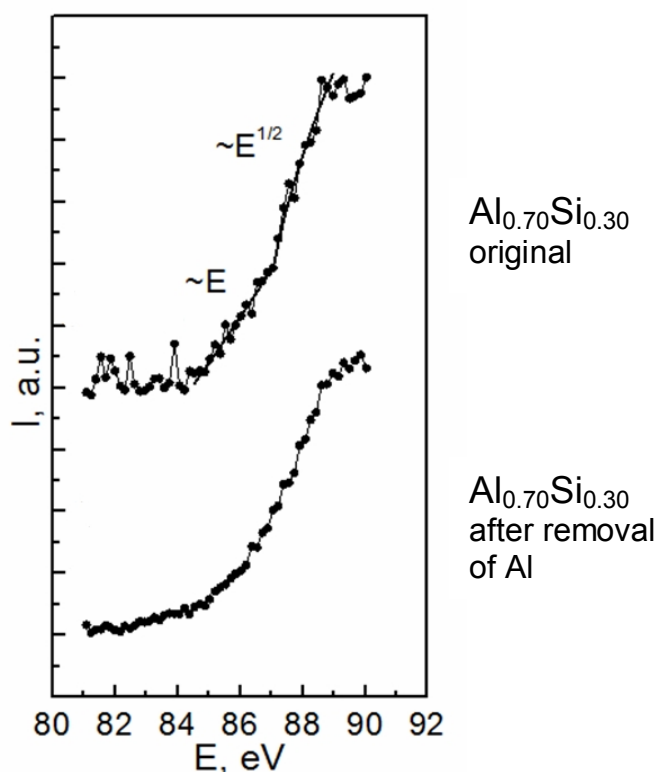


Рисунок 3.6 - Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры плёнок композита Al_{0.70}Si_{0.30}, полученного методом магнетронного напыления, в области дна валентной зоны. Сплошной линией показан результат аппроксимации.

Особого внимания заслуживает наблюдаемый в Si L_{2,3}-спектрах исходных композитов резкий спад интенсивности эмиссионного спектра у дна валентной зоны (рисунки 3.6) - в области энергий 84-87 эВ.

Наличие в эмиссионном спектре объемного кремния "хвоста" в области состояний у дна валентной зоны наблюдается и в спектрах других твердых тел - Al, Mg, P, S и так далее и объясняется Оже-расширением состояний, находящихся у дна валентной зоны, при формировании эмиссионной полосы - в результате переходов валентная зона - остовный уровень.

То есть, если фотон образуется в результате заполнения вакансии на остовном уровне электронами из нижней части валентной зоны, то в валентной зоне образуются дырки с достаточно большой энергией связи. Они могут заполняться в результате различных Оже-переходов, что и приводит к заметному увеличению естественной ширины уровней у дна валентной зоны. Чем глубже образуется дырка, тем выше вероятность различных Оже-переходов на нее и больше ширина уровня [83].

Так как Si L_{2,3}-спектр атомов кремния, находящихся в матрице алюминия (в исходных композитах), не имеют такого затянутого хвоста (рисунки 3.5 и 3.6) и в области у дна валентной зоны ($h\nu \sim 84-87$ эВ) интенсивность Si L_{2,3}-спектра растет с энергией линейно $I(E) \sim E$. Выше этой энергии вплоть до первого максимума плотности состояний интенсивность растет с энергией как $I(E) \sim (E-E_0)^{1/2}$ (рисунок 3.6).

Резкий спад интенсивности без длинноволнового хвоста в Si L_{2,3}-спектрах исходных нанокompозитов, в которых нанокристаллы кремния находятся в матрице алюминия, говорит об исчезновении Оже-расширения уровней у дна валентной зоны. Так как вероятность Оже-процесса определяется межэлектронным взаимодействием, матричный элемент которого включает волновые функции взаимодействующих электронов [84], то исчезновение Оже-хвоста возможно, если волновые функции этих электронов локализованы.

То есть линейный участок спектра у дна валентной зоны может соответствовать локализованным электронным уровням, потому что, с одной стороны, для локализованных электронных состояний наблюдается экспоненциальный спад плотности этих состояний у границы зоны [85]: $\rho(E) \sim \exp(E)$.

А с другой стороны, в области локализованных состояний интенсивность рентгеновского спектра пропорциональна логарифму плотности состояний [86, 87]: $I(E) \sim \ln(\rho(E))$.

Сопоставляя приведенные выражения, можно получить линейную зависимость интенсивности рентгеновского эмиссионного спектра от энергии в случае локализованных состояний, лежащих у дна валентной зоны.

Зависимость $I(E) \sim E^{1/2}$ вблизи дна валентной зоны в случае $L_{2,3}$ -спектров теоретически предсказана [69] и обусловлена аналогичной зависимостью плотности электронных состояний в параболической зоне от энергии. Это подтверждает и теоретический расчет Si $L_{2,3}$ -спектра исходя из зонной структуры кремния в приближении ортогонализированных плоских волн (ОПВ) [80].

Причиной локализации может быть тот факт, что нанокристаллы кремния находятся в матрице алюминия и не взаимодействуют друг с другом. В результате чего энергетический спектр валентных электронов кремния является суммой всех состояний, принадлежащих всем нанокристаллам, немного отличающимся по размерам и не взаимодействующих между собой. Так как ширина валентной зоны для каждого нанокристалла будет зависеть от его размеров, то различные состояния у дна валентной зоны могут быть локализованы на разных нанокристаллах.

Подтверждением такого механизма локализации является тот факт, что после удаления алюминия Si $L_{2,3}$ -спектр частиц становится идентичен спектру массивного кремния и характеризуется затянутым "хвостом" (рисунок 3.5), потому что нанокристаллы приходят в контакт и начинают взаимодействовать друг с другом (рисунок 3.1).

Таким образом, в случае исходных магнетронных пленок, когда кремниевые нанокристаллы находятся в матрице алюминия, можно отметить локализацию электронных состояний у дна валентной зоны кремния. После вытравливания алюминия данный эффект пропадает.

Кроме того, факт увеличения расстояний между главными максимумами Si L_{2,3}-спектра композитных пленок подтверждает эффект сжатия кремниевых нанокристаллов алюминиевой матрицей.

Так как из-за малой концентрации кремния в композите энергетический спектр валентных электронов удалось получить при достаточно большом ускоряющем напряжении (3 кВ), то толщина анализируемого слоя, как говорилось выше, составляла 60 нм. Поэтому представляло интерес исследование более поверхностных слоев.

3.3 Электронно-энергетический спектр зоны проводимости кремния в композитных пленках Al-Si, полученных магнетронным напылением

Для анализа особенностей атомной и электронной структуры поверхностных слоев (~5 нм [75]) нанокompозитов Al-Si были проведены синхротронные исследования плотности свободных электронных состояний по спектрам ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES - X-ray absorption near edge spectra) в области Si L_{2,3}-края поглощения, которые позволяют получить информацию о ближайшем окружении поглощающих атомов и характере их упорядочения [88, 89].

К сожалению, XANES Si L_{2,3}-спектр исходных композитных пленок получить не удалось в силу отсутствия заметного сигнала в заданной области энергий фотонов синхротронного излучения. Это свидетельствует об очень малой концентрации кремния на поверхности композита. Однако после удаления алюминия были получены достаточно интенсивные Si L_{2,3}-спектры (рисунок 3.7) в области дна зоны проводимости E_c. На рисунке 3.7 также приведены эталонные спектры для монокристалла c-Si и аморфной пленки a-

Si. Сопоставление представленных спектров показывает, что на поверхности наногранулированного кремния после удаления алюминия наблюдается идентичный аморфному кремнию характер распределения плотности состояний.

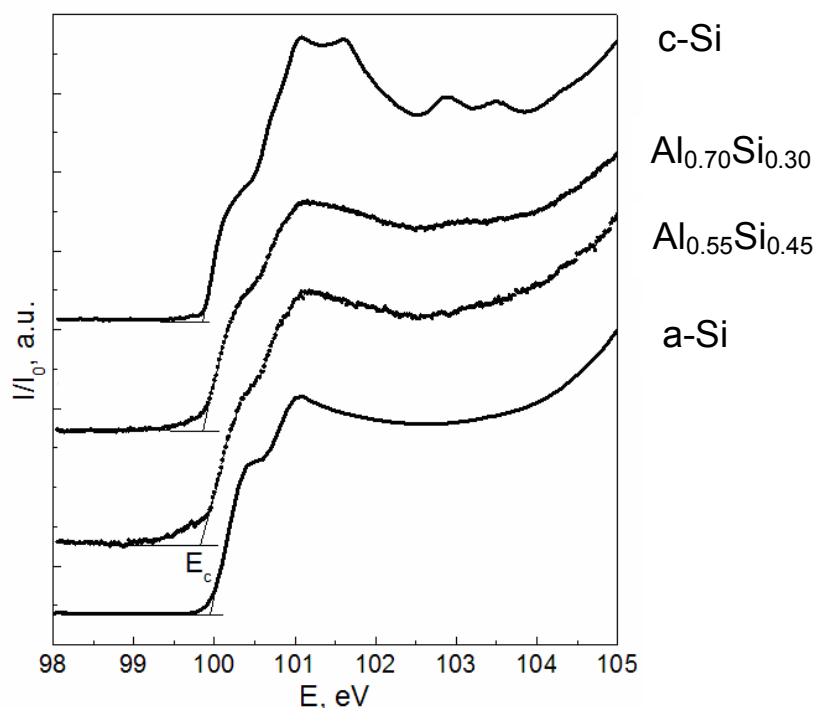


Рисунок 3.7 - Рентгеновские Si L_{2,3}-спектры поглощения вблизи края плёнок композитов Si_{0.30}Al_{0.70} и Si_{0.45}Al_{0.55}, полученных методом магнетронного напыления, после селективного вытравливания алюминия (показаны точками), в сравнении со спектрами кристаллического и аморфного кремния (показаны сплошными линиями).

3.4. Электронно-энергетический спектр валентной зоны алюминия в магнетронных композитных пленках алюминий-кремний

Так как анализ результатов, полученных методами рентгеновской дифракции и рентгеновской эмиссионной спектроскопии (по Si L_{2,3}-спектрам) показывает, что в магнетронных композитах Al-Si происходит сжатие нанокристаллов кремния в результате взаимодействия с окружающей алюминиевой матрицей, то представляется интересным выяснить, как это сказывается на электронной структуре алюминия.

С этой целью для исходных магнетронных пленок были получены AlL_{2,3}-спектры, отражающие распределение Al 3s-электронов в композите. На

рисунке 3.8а приведены Al L_{2,3}-спектры для композитных пленок двух составов, а также спектр для высокочистого алюминия (Al 99.99).

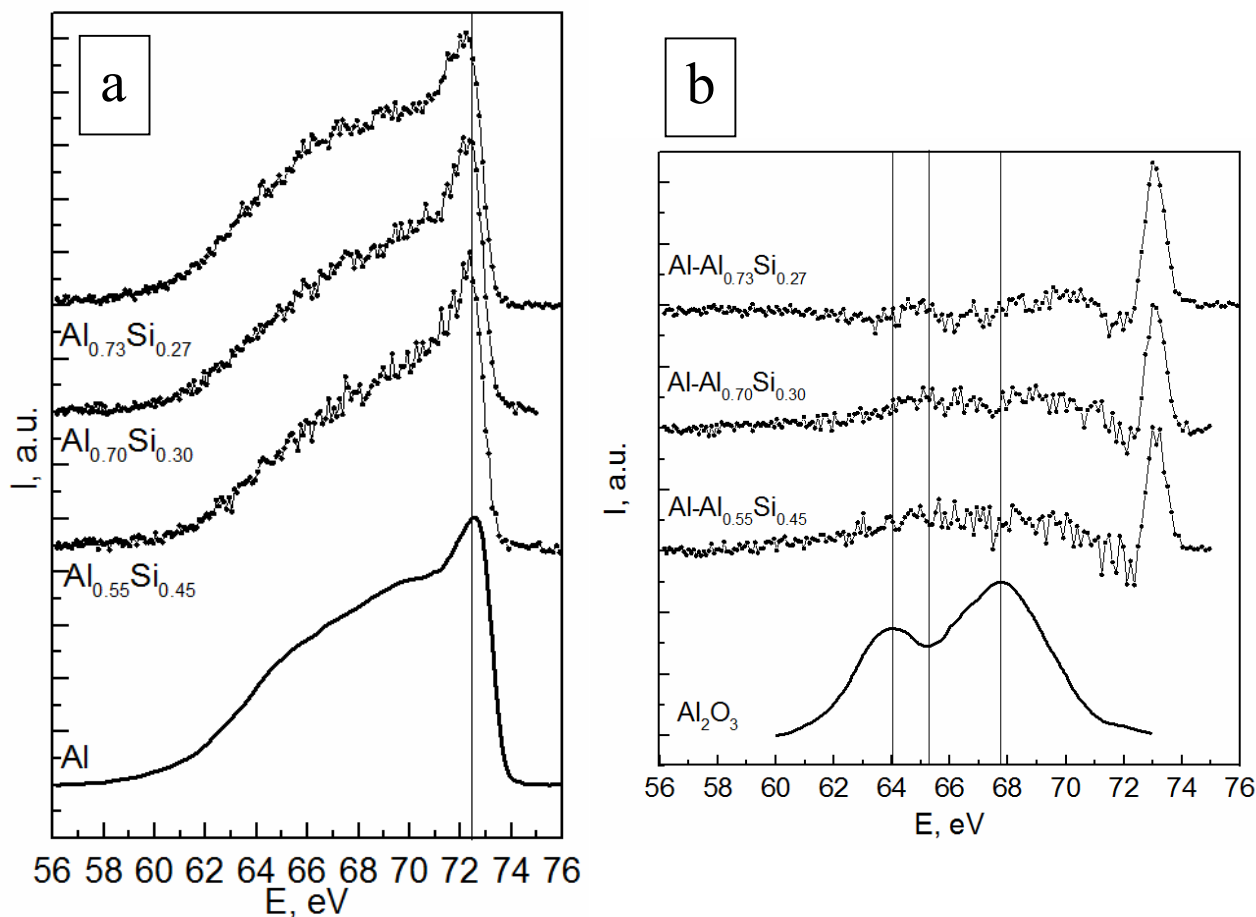


Рисунок 3.8 - (а) Рентгеновские эмиссионные Al L_{2,3}-спектры магнетронных композитных плёнок Al_{0.73}Si_{0.27}, Al_{0.70}Si_{0.30} и Al_{0.55}Si_{0.45} в сравнении со спектром металлического алюминия (показан внизу). (б) Сравнение разности эмиссионных L_{2,3}-спектров алюминия и композитных пленок со спектром оксида алюминия Al₂O₃ [92].

Как видно из рисунка 3.8а, распределение валентных Al 3s-электронов в композитных пленках слабо отличается от распределения этих электронов в чистом алюминии, экспериментально полученный спектр которого хорошо согласуется с литературными данными [83]. То есть, при $h\nu \leq 62$ эВ наблюдается "хвост" Al L_{2,3}-спектра, далее при $h\nu > 62$ эВ с ростом энергии интенсивность растет как $E^{1/2}$ и далее при $h\nu \sim 72.4$ эВ наблюдается выраженный максимум, обусловленный вкладом плотности состояний от

второй подзоны [69, 83], а далее - резкий спад интенсивности выше уровня Ферми.

Положение уровня Ферми E_F в шкале Al $L_{2,3}$ -эмиссионной полосы можно определить, измерив энергию связи Al $2p_{3/2}$ -уровня относительно E_F методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Результаты таких измерений дают значение 72.4 эВ [90] и 72.3 эВ [91] для чистого алюминия. То есть в шкале Al $L_{2,3}$ -спектров уровень Ферми соответствует максимуму Al $L_{2,3}$ -спектра. Соответственно, выше него расположены незаполненные состояния в Al и интенсивность спектра резко падает.

В то же время более детальный анализ Al $L_{2,3}$ -спектров в композитных пленках и чистом алюминии показывает, что в композитных пленках интенсивность Al $L_{2,3}$ -спектра в области энергий 63-70 эВ явно ниже и наблюдается более резкий спад интенсивности вблизи уровня Ферми ($h\nu \geq 72.4$ эВ). Эти отличия хорошо заметны, если построить разностный спектр эталонного алюминия и композитных пленок.

На рисунке 3.8b приведены эти разностные спектры и из них видно, что в спектре чистого алюминия в области энергий 62-70 эВ интенсивность действительно выше, чем интенсивность спектра композитных пленок. При этом в разностном спектре наблюдаются 2 слабо выраженных максимума при $h\nu \sim 65$ эВ и 69 эВ и минимум при $h\nu \sim 68$ эВ. Кроме того, в разностном спектре наблюдается хорошо выраженный и достаточно узкий максимум при $h\nu = 73$ эВ, то есть вблизи уровня Ферми. Причины, приводящие к различию энергетических спектров пленочных композитов внутри валентной зоны недостаточно ясны. Можно предположить образование на поверхности чистого алюминия оксидной пленки и ее проявления в спектре массивного алюминия. Но как показывает сравнение разностных спектров с Al $L_{2,3}$ -спектром эталонного Al_2O_3 [92], несмотря на слабую интенсивность разностных спектров в области энергии фотонов 62-72 эВ, особенности спектров в Al_2O_3 и пленочном композите имеют существенно разное положение. Таким образом, влияние тонкого поверхностного оксидного слоя

исключается. Более интересным и выраженным является узкий максимум вблизи уровня Ферми (рисунок 3.8b), то есть в области энергий фотонов 72-74 эВ. Наличие в разностном спектре (когда из Al L_{2,3}-спектра чистого металлического алюминия вычитался Al L_{2,3}-спектр композита) хорошо выраженного максимума говорит о том, что плотность занятых состояний вблизи уровня Ферми в чистом алюминии значительно выше. То есть в композите Al-Si плотность занятых состояний уменьшается. Такое уменьшение может быть вызвано перетеканием электронов из Al в Si при образовании композита, что вполне возможно, так как Si - более электроотрицательный элемент.

3.5. Выводы

Таким образом, на основе комплексных исследований магнетронных композитных пленок Al_{0.55}Si_{0.45}, Al_{0.70}Si_{0.30} и Al_{0.73}Si_{0.27} можно сделать следующие выводы:

1. Пленки, полученные магнетронным напылением, состоят в основном из двух фаз - поликристаллического алюминия и нанокристаллического кремния. Однако также было обнаружено присутствие некоторой дополнительной кристаллической фазы, природа которой не была выяснена.

2. Средние размеры нанокристаллов кремния составляют порядка 20-25 нм и не изменяются после вытравливания алюминия.

3. Кремниевые нанокристаллы в исходных пленках испытывают сжатие со стороны алюминиевой матрицы. После вытравливания алюминия данный эффект существенно уменьшается.

4. Электронные состояния у дна валентной зоны кремния в исходных пленках оказываются локализованными вследствие воздействия алюминиевой матрицы. После вытравливания алюминия данный эффект пропадает и распределение Si3s-состояний валентной зоны становится как в объемном кремнии.

5. В магнетронных композитных пленках происходит уменьшение плотности Al3s-состояний вблизи уровня Ферми и в центре валентной зоны вследствие перетекания электронов на более электроотрицательные атомы кремния.

Причиной того, что в магнетронных пленках характер энергетического распределения валентных электронов кремния и алюминия отличается от чистых объемных материалов и присутствует дополнительная кристаллическая фаза (которая сохраняется даже после вытравливания алюминия), может служить магнетронный способ формирования пленок, для которого характерно на порядок более высокая энергия частиц, чем при термическом напылении.

Для более детального исследования фазового состава и электронного строения композитных пленок Al-Si и, в частности, определения природы обнаруженной "дополнительной" кристаллической фазы, было принято решение о дальнейшем изучении пленок близкого состава, полученных ионно-лучевым напылением. В последнем случае энергия частиц может быть существенно уменьшена, что используется для получения аморфных пленок [93, 94].

Глава 4. Особенности электронного строения, фазового состава и морфологии композитных пленок алюминий-кремний, полученных ионно-лучевым напылением

В предыдущей главе обсуждались данные по фазовому составу и электронному строению магнетронных композитных пленок $Al_{0.55}Si_{0.45}$, $Al_{0.70}Si_{0.30}$ и $Al_{0.73}Si_{0.27}$. При этом по данным рентгеновской дифракции для пленок указанных составов кроме рефлексов фаз кристаллических кремния и алюминия (что согласуется с диаграммой состояний системы алюминий-кремний) обнаруживаются рефлексы дополнительной кристаллической фазы. Кроме того, по данным ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии обнаруживается заметное взаимодействие между атомами Al и Si - несмотря на то, что алюминий и кремний образуют композит.

Поэтому было принято решение провести комплексное исследование композитных пленок примерно тех же составов, полученных ионно-лучевым напылением. В Воронежском техническом университете были изготовлены композитные пленки (см. раздел 2) состава $Al_{0.75}Si_{0.25}$ и $Al_{0.55}Si_{0.45}$ (таблица 4.1).

Таблица 4.1 - Данные по атомному составу ионно-лучевых пленок по результатам рентгеновского микроанализа..

№ п/п	Состав
1	$Al_{0.55}Si_{0.45}$
2	$Al_{0.75}Si_{0.25}$

4.1. Особенности фазового состава ионно-лучевых композитных пленок алюминий-кремний

Прежде всего рассмотрим результаты дифрактометрического исследования (рисунок 4.1) исходных ионно-лучевых композитных пленок $Al_{0.55}Si_{0.45}$ и $Al_{0.75}Si_{0.25}$. Для сравнения на этом же рисунке приведена дифрактограмма магнетронной композитной пленки $Al_{0.73}Si_{0.27}$, уже описанная нами в главе 3.

В ионно-лучевых пленках, в отличие от магнетронной, отсутствуют рефлексы кремния (кроме Si(200), соответствующего монокристаллической кремниевой подложке) и алюминия (рефлекс, близкий к Al(111), как будет показано ниже по тексту, принадлежит неизвестной кристаллической фазе).

Таким образом, на дифрактограммах ионно-лучевых композитных пленок присутствуют только отражения, характерные для обнаруженной нами ранее неизвестной кристаллической фазы (показаны кружками). Этим рефлексам соответствуют межплоскостные расстояния $d=4.09$; 2.35 ; 2.04 ; 1.85 и 1.67 Å (таблица 4.2). Полученный результат может означать, что весь распыленный материал вошел в состав неизвестной фазы или какие-то фазы находятся в аморфном состоянии.

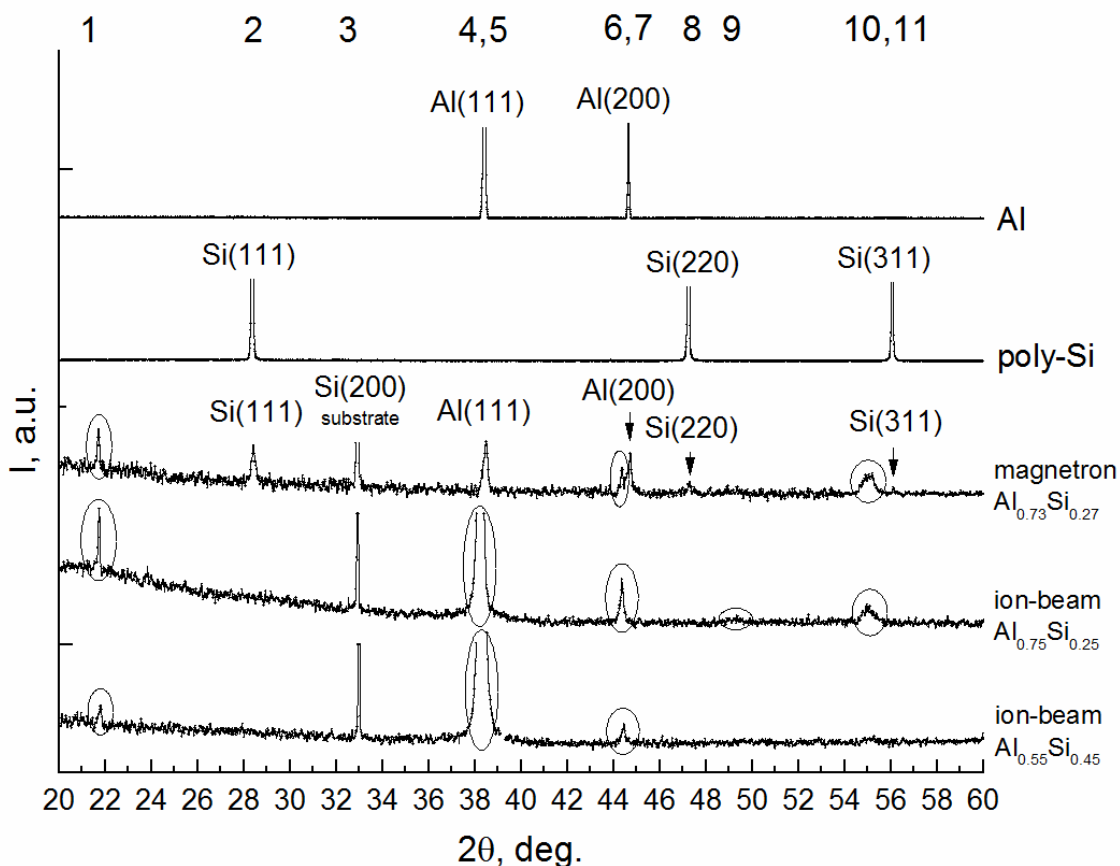


Рисунок 4.1 - Дифрактограммы магнетронного и ионно-лучевого образцов (до проведения ИФО) в сравнении с дифрактограммами поликристаллического кремния и металлического алюминия.

Таблица 4.2 - Межплоскостные расстояния пленок ионно-лучевых композитов и эталонных poly-Si, poly-Al (к рисунку 4.1).

№	Межплоскостные расстояния d, Å (угол 2θ, град.)				Интер- претация
	poly-Si	poly-Al	Ионно-лучевая пленка		
			Al _{0.75} Si _{0.25}	Al _{0.55} Si _{0.45}	
1	-	-	4.09 (21.7)	4.08 (21.8)	неизвест- ная фаза
2	3.14 (28.4)	-	-	-	Si(111)
3	-	-	2.72 (32.9)	2.71 (33.0)	Si(200) подложка
4	-	-	2.35 (38.2)	2.35 (38.3)	неизвест- ная фаза
5	-	2.33 (38.4)	-	-	Al(111)
6	-	-	2.04 (44.4)	2.04 (44.4)	неизвест- ная фаза
7	-	2.02 (44.7)	-	-	Al(200)
8	1.92 (47.3)	-	-	-	Si(220)
9	-	-	1.85 (49.3)	-	неизвест- ная фаза
10	-	-	1.67 (55.0)	-	неизвест- ная фаза
11	1.64 (56.1)	-	-	-	Si(311)

Для того, чтобы однозначно определить присутствие в ионно-лучевых композитных пленках аморфных составляющих, было принято решение

провести исследования электронной плотности валентной зоны кремния и алюминия с применением метода УМРЭС.

4.2. Электронно-энергетический спектр валентной зоны кремния в ионно-лучевых композитных пленках Al-Si

На спектрометре РСМ-500 для ионно-лучевых пленочных композитов были получены Si L_{2,3}-спектры, отражающие распределение Si3s,d-состояний в валентной зоне [70, 96] (рисунок 4.2).

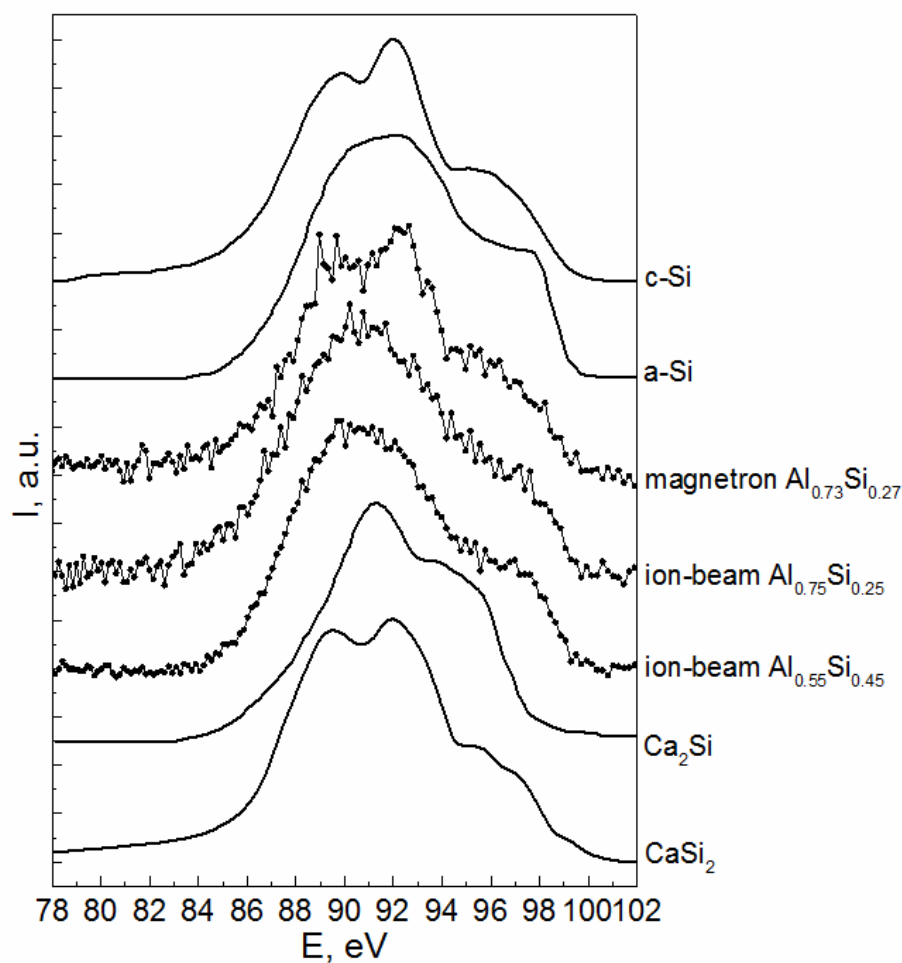


Рисунок 4.2 - Рентгеновские эмиссионные Si L_{2,3}-спектры эталонных образцов (кристаллического и аморфного кремния), силицидов кальция CaSi₂ [97] и Ca₂Si [98, 99], а также магнетронной пленки Al_{0.73}Si_{0.27} и ионно-лучевых пленок Al_{0.75}Si_{0.25}, Al_{0.55}Si_{0.45}.

Анализ полученных результатов показал, что распределение Si3s,d-состояний кремния в ионно-лучевых пленках отличается от аморфного и кристаллического кремния, а также и от магнетронной пленки.

Напомним, что в спектрах магнетронных пленок наблюдаются два выраженных максимума плотности состояний нанокристаллического кремния - при 89.4 эВ и 92.0 эВ, относящиеся к первым двум валентным подзонам кремния (рисунок 4.2). Влияние неизвестной фазы проявляется в сдвиге первого максимума в сторону низких энергий на ~ 0.2 эВ (по сравнению в c-Si) и выравнивании интенсивности двух главных максимумов (см. главу 3).

В спектрах ионно-лучевых композитов присутствует единственный максимум при ~ 91 эВ. И этот спектр соответствует пока неизвестной фазе в композите, содержащей как кремний, так и алюминий.

Следует отметить, что наличие единственного максимума характерно для низших силицидов металлов типа Me_3Si , что хорошо иллюстрируют SiL_{2,3}-спектры $CaSi_2$ [97] и Ca_2Si [98, 99] (рисунок 4.2) (поскольку в системе Al-Si нет стабильных соединений, получение эталонных спектров силицидов алюминия и работа с ними невозможны).

Наличие двух максимумов плотности Si 3s-состояний при 89.7 и 92.1 эВ в случае $CaSi_2$ является результатом взаимодействия Si-Si в решетке $CaSi_2$. В Si L_{2,3}-спектрах низших силицидов главный максимум 3s-состояний, как правило, одиночный [100, 101].

Таким образом, наличие в спектре неизвестной фазы единственного максимума свидетельствует об отсутствии коротких связей Si-Si: последнее возможно при большом содержании металла в силициде, то есть в низших силицидах типа Al_3Si .

Полученные результаты УМРЭС объясняют, почему на дифрактограмме композита, полученного ионно-лучевым напылением, рефлексов кристаллического кремния (кроме одного рефлекса подложки), как и рефлексов кристаллического алюминия не наблюдается (рисунок 4.1). Это происходит из-за образования на монокристаллической подложке новой неизвестной фазы в системе Al-Si, химическая формула которого должна соответствовать силициду алюминия Al_3Si .

Подобный результат был достигнут в работе [102], авторы которой в процессе магнетронного распыления мишени соответствующего состава получили однофазный конденсат упорядоченного твердого раствора $\text{Pd}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ с примитивной кубической кристаллической решеткой типа CsCl (β -фаза).

По оценкам авторов работы при ионно-лучевом напылении [103] температура ненагреваемой подложки в процессе роста повышается от исходной (около 300 К) на 50-100К вследствие высокой энергии конденсируемых атомов и воздействия компонентов плазмы.

Для того, чтобы проверить стабильность фазы Al_3Si и возможность формирования в пленочном конденсате нанокристаллов кремния, ионно-лучевые образцы были подвергнуты импульсному фотонному отжигу дозами в интервале от 145 до 215 Дж/см². ИФО проводился в течение нескольких секунд в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм. рт. ст. (чтобы окисление кремния и алюминия в остаточной атмосфере было минимизировано).

На рисунке 4.3 представлены Si $L_{2,3}$ -спектры композитов после отжига различными дозами. Анализ формы спектров показывает, что отжиг при 145 Дж/см² приводит к появлению главного максимума плотности s-состояний кремния при энергии 92 эВ, как в спектре c-Si (рисунок 4.3) и нанокристаллического кремния nc-Si [95], а также плеча в области 89-91 эВ. Присутствие данных особенностей в спектре свидетельствует о появлении нанокристаллического кремния в составе композита при ИФО. В то же время отсутствие четкого провала между двумя максимумами плотности состояний при $h\nu \approx 91$ эВ, как это наблюдается в c-Si и nc-Si, то есть четко выраженной тонкой структуры плотности состояний в главной части валентной зоны, обусловлено влиянием Al_3Si фазы, не полностью распавшейся после ИФО.

Увеличение дозы ИФО до 150-160 Дж/см² приводит к увеличению влияния нанокристаллического кремния на Si $L_{2,3}$ -спектры облученных композитов, которые становятся все ближе к спектрам nc-Si (рисунок 4.3).

Однако по-прежнему испытывают влияние фазы Al_3Si , которое сохраняется и при дальнейшем увеличении дозы ИФО вплоть до $180\text{-}216 \text{ Дж/см}^2$.

Тот факт, что при увеличении дозы ИФО до $180\text{-}216 \text{ Дж/см}^2$ отсутствует четкий минимум при $h\nu \approx 91 \text{ эВ}$ (плотность состояний в области главных максимумов $\text{SiL}_{2,3}$ -спектров сглаживается) может свидетельствовать о том, что при быстром расплавлении пленки под мощным потоком ИФО и последующем охлаждении не происходит полной кристаллизации кремния и часть его переходит в аморфное состояние.

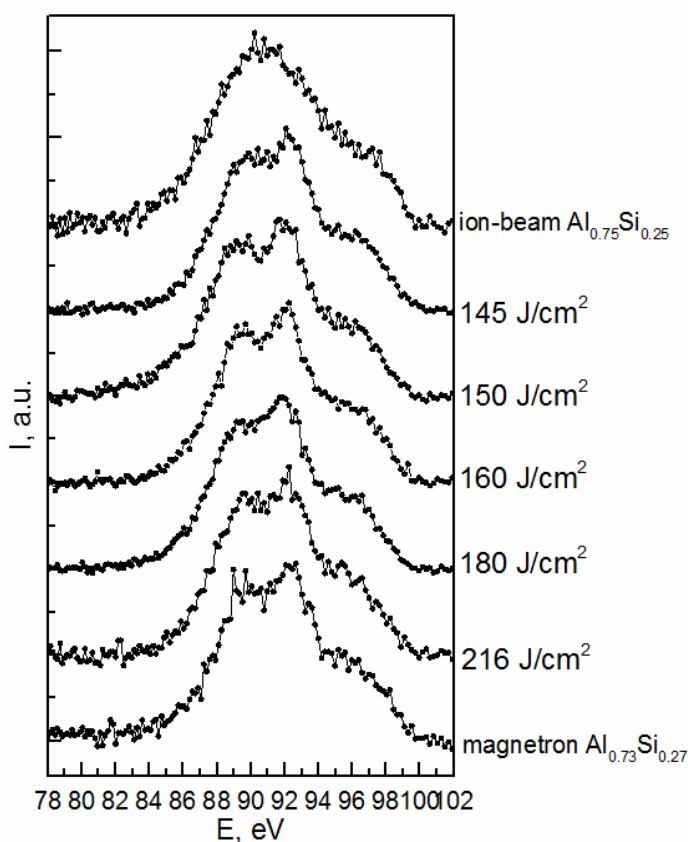


Рисунок 4.3 - Ультрамягкие рентгеновские эмиссионные $\text{Si L}_{2,3}$ -спектры пленок композитов $\text{Al}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$ - до и после проведения ИФО различными дозами - в сравнении со спектром близкого по составу магнетронного композита $\text{Al}_{0.73}\text{Si}_{0.27}$.

4.3. Электронно-энергетический спектр валентных зоны алюминия в ионно-лучевых пленках

Также, как в случае магнетронных пленок, для выяснения роли Al в образовании метастабильных фаз были получены $\text{AlL}_{2,3}$ -спектры ионно-лучевых пленок после ИФО.

На рисунке 4.4а представлены ультрамягкие рентгеновские эмиссионные $Al_{L_{2,3}}$ -спектры ионно-лучевых композитов состава $Al_{0.75}Si_{0.25}$ до и после ИФО различными дозами. Для сравнения на рисунке 4.4а также приведены $Al_{L_{2,3}}$ -спектры магнетронной пленки состава $Al_{0.73}Si_{0.27}$ и металлического алюминия.

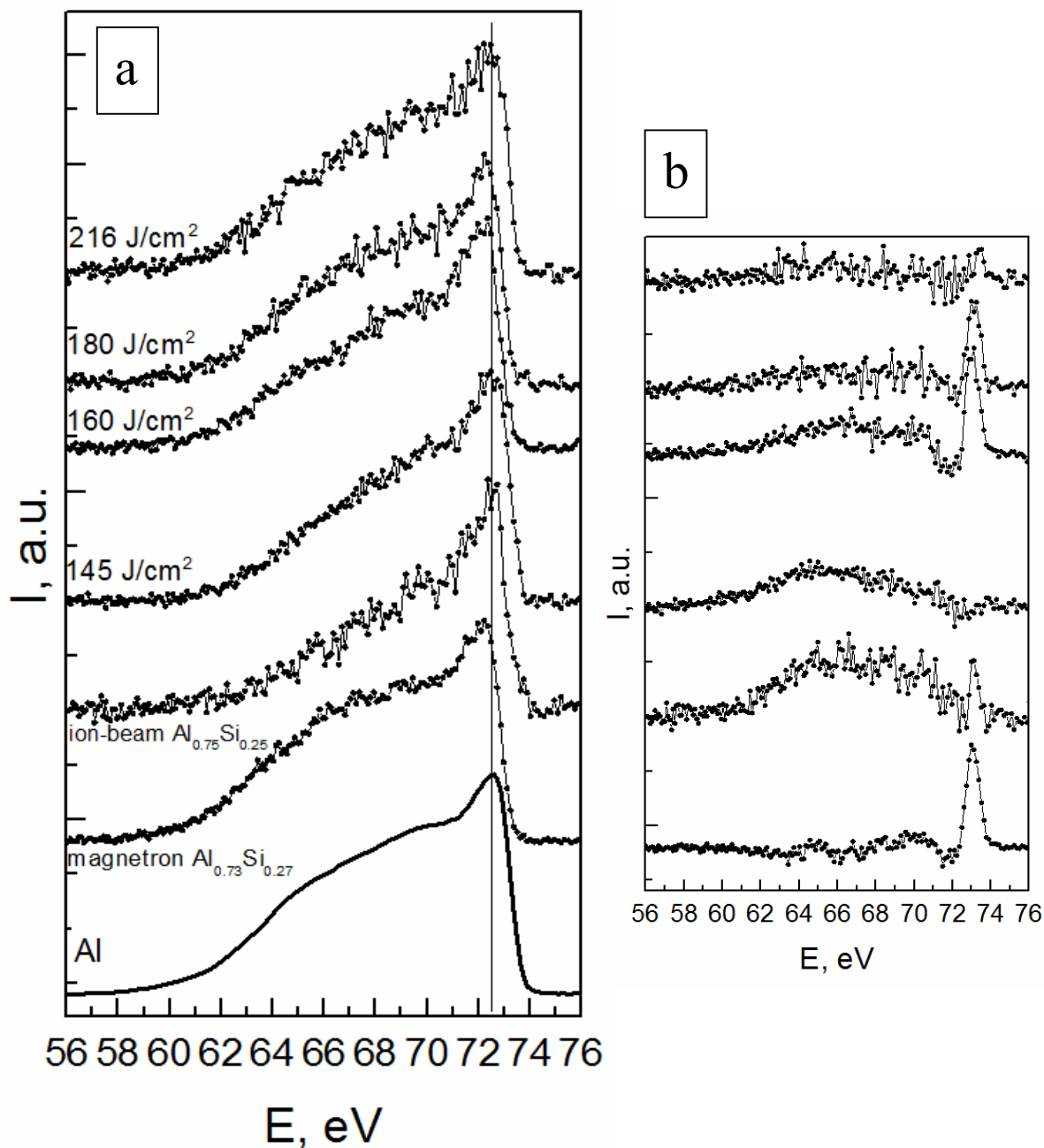


Рисунок 4.4 - (а) Ультрамягкие рентгеновские эмиссионные $Al L_{2,3}$ -спектры образцов, полученных методами магнетронного и ионно-лучевого напыления (после ИФО различными дозами) в сравнении со спектром чистого металлического алюминия; (б) разность спектров чистого металлического алюминия и образцов, полученных методами магнетронного и ионно-лучевого напыления (после ИФО различными дозами).

В случае исходной ионно-лучевой пленки $Al_{0.75}Si_{0.25}$ наиболее выражены отличия $AlL_{2,3}$ -спектра от как спектра чистого алюминия (рисунок 4.4а и б), так и от спектра магнетронной пленки близкого состава. Для чистого алюминия и магнетронных пленок характерна зависимости $\sim E^{1/2}$ практически во всей валентной зоне. А в случае исходной ионно-лучевой пленки в области у дна валентной зоны ($E=63$ эВ) и вплоть до $E\approx 70$ эВ наблюдается зависимость, близкая к линейной; а затем вплоть до уровня Ферми - более резкий рост интенсивности и тонкая структура, обусловленная второй подзоной алюминия (рисунок 4.4б).

ИФО различными дозами приводит к постепенному подъему интенсивности спектра в области первой зоны и приближению его формы к спектру металла в результате увеличения части фазы Al_3Si , распавшейся на алюминий и кремний. Динамика этих изменений в $AlL_{2,3}$ -спектрах после ИФО хорошо прослеживается по разностным спектрам, приведенным на рисунке 4.4б. Заметно, что в случае исходной пленки разница со спектром чистого алюминия максимальна.

Однако даже после ИФО плотность $Al3s$ -состояний вблизи уровня Ферми меньше, чем в чистом алюминии (также, как это было в случае магнетронных композитных пленок). Данный эффект свидетельствует о заметном перераспределении электронной плотности в средней части валентной зоны алюминия при образовании фазы Al_3Si .

4.4. Влияние импульсного фотонного отжига на фазовый состав ионно-лучевых пленок Al-Si

Рассмотрим теперь влияние ИФО на фазовый состав ионно-лучевых пленок, используя результаты рентгенодифракционных исследований. Данные рентгеновской дифракции ионно-лучевых пленок представлены на рисунке 4.4 и в таблице 4.3. В таблице 4.3 также приведены соответствующие рефлексам значения межплоскостных расстояний.

Как говорилось выше (см. главу 4.1), до проведения ИФО на дифрактограмме ионно-лучевой пленки наблюдаются только рефлексы фазы Al_3Si (и рефлекс $\text{Si}(200)$, который соответствует кремниевой подложке $\text{Si}(100)$).

ИФО дозой 145 Дж/см^2 приводит к появлению трех рефлексов нанокристаллической фазы кремния: $\text{Si}(111)$, $\text{Si}(220)$ и $\text{Si}(311)$ - достаточно слабых и широких - и рефлекса алюминия $\text{Al}(111)$. Это может являться следствием распада фазы Al_3Si в ходе ИФО с образованием фаз нанокристаллического кремния и поликристаллического алюминия.

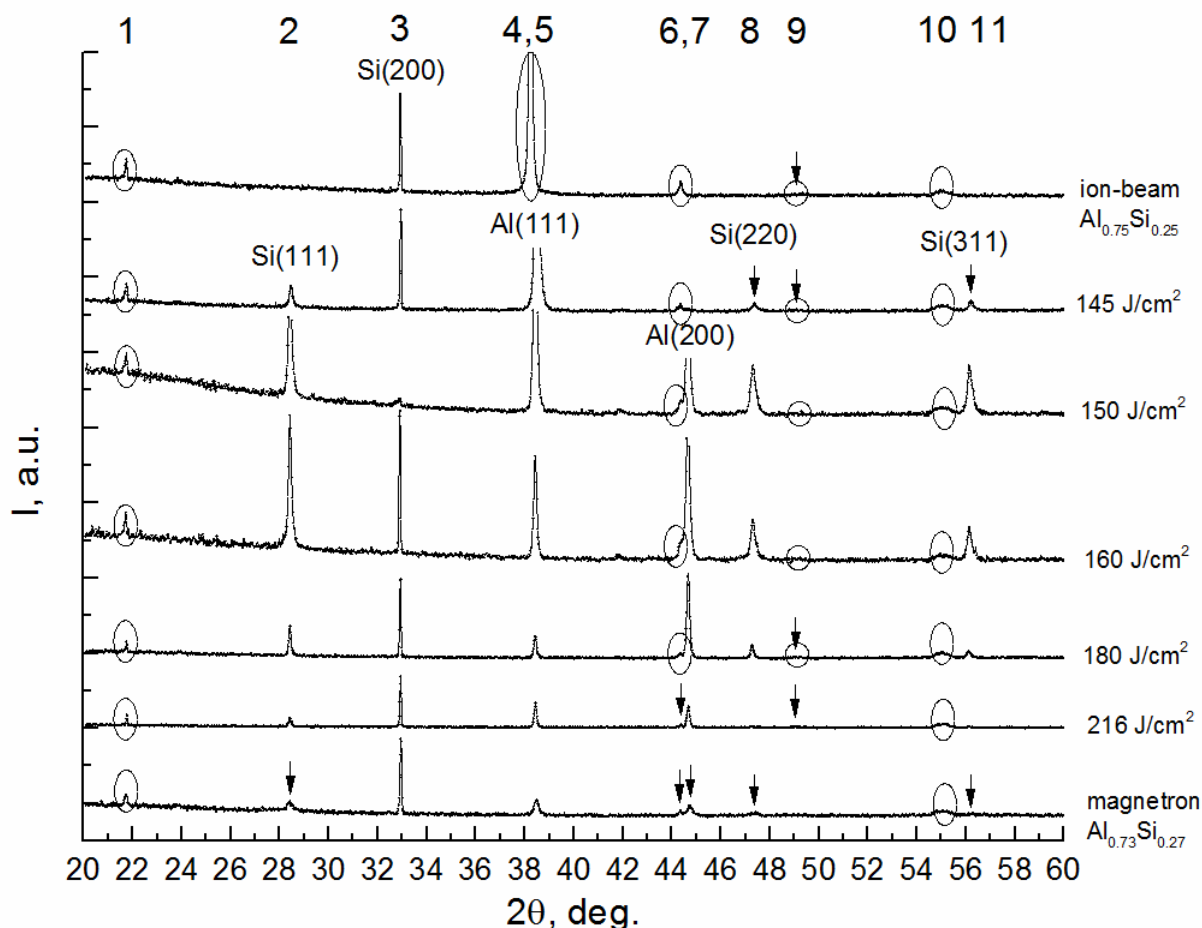


Рисунок 4.5 - Данные рентгеновской дифракции ионно-лучевых пленок $\text{Al}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$ до и после ИФО различными дозами в сравнении с дифрактограммой магнетронной пленки $\text{Al}_{0.73}\text{Si}_{0.27}$ (приведена внизу). Кружками показаны рефлексы фазы Al_3Si .

С увеличением дозы отжига до $150\text{-}160 \text{ Дж/см}^2$ появляется рефлекс $\text{Al}(200)$. Интенсивность рефлексов кремния при этом увеличивается, а затем - при дозе ИФО $180\text{-}216 \text{ Дж/см}^2$ - снова падает.

Таблица 4.3 - Межплоскостные расстояния ионно-лучевых пленок $Al_{0.75}Si_{0.25}$ до и после проведения ИФО и магнетронной пленки $Al_{0.73}Si_{0.27}$.

№	Межплоскостные расстояния, Å (угол 2θ , град.)						Интерпретация	
	Ионно-лучевой $Al_{0.75}Si_{0.25}$	Доза ИФО, Дж/см ²						Магнетронный $Al_{0.73}Si_{0.27}$
		145	150	160	180	216		
1	4.09 (21.7)	4.08 (21.7)	4.09 (21.7)	4.09 (21.7)	4.08 (21.8)	4.08 (21.8)	4.09 (21.7)	Al_3Si (100)
2	-	3.13 (28.5)	3.14 (28.4)	3.14 (28.4)	3.14 (28.4)	3.14 (28.4)	3.14 (28.4)	Si (111)
3	2.72 (32.9)	2.72 (33.0)	2.72 (32.9)	2.72 (32.9)	2.72 (32.9)	2.72 (32.9)	2.72 (32.9)	Si(200) подложка
4	-	2.34 (38.5)	2.34 (38.4)	2.34 (38.4)	2.34 (38.4)	2.34 (38.4)	2.34 (38.5)	Al (111)
5	2.35 (38.2)	-	-	-	-	-	-	Al_3Si (111)
6	2.04 (44.4)	2.04 (44.4)	2.04 (44.4)	2.04 (44.4)	2.04 (44.3)	2.04 (44.4)	2.04 (44.4)	Al_3Si (200)
7	-	-	2.03 (44.7)	2.03 (44.7)	2.03 (44.7)	2.03 (44.7)	2.02 (44.7)	Al (200)
8	-	1.92 (47.4)	1.92 (47.3)	1.92 (47.3)	1.92 (47.3)	1.92 (47.3)	1.92 (47.4)	Si (220)
9	1.85 (49.3)	1.86 (49.1)	-	-	1.85 (49.1)	1.86 (49.0)	-	Al_3Si (210)
10	1.67 (55.0)	1.67 (55.0)	1.67 (55.0)	1.67 (55.0)	1.67 (55.0)	1.67 (55.0)	1.67 (55.1)	Al_3Si (211)
11	-	1.63 (56.2)	1.64 (56.1)	1.64 (56.2)	1.64 (56.1)	1.64 (56.1)	1.63 (56.3)	Si (311)

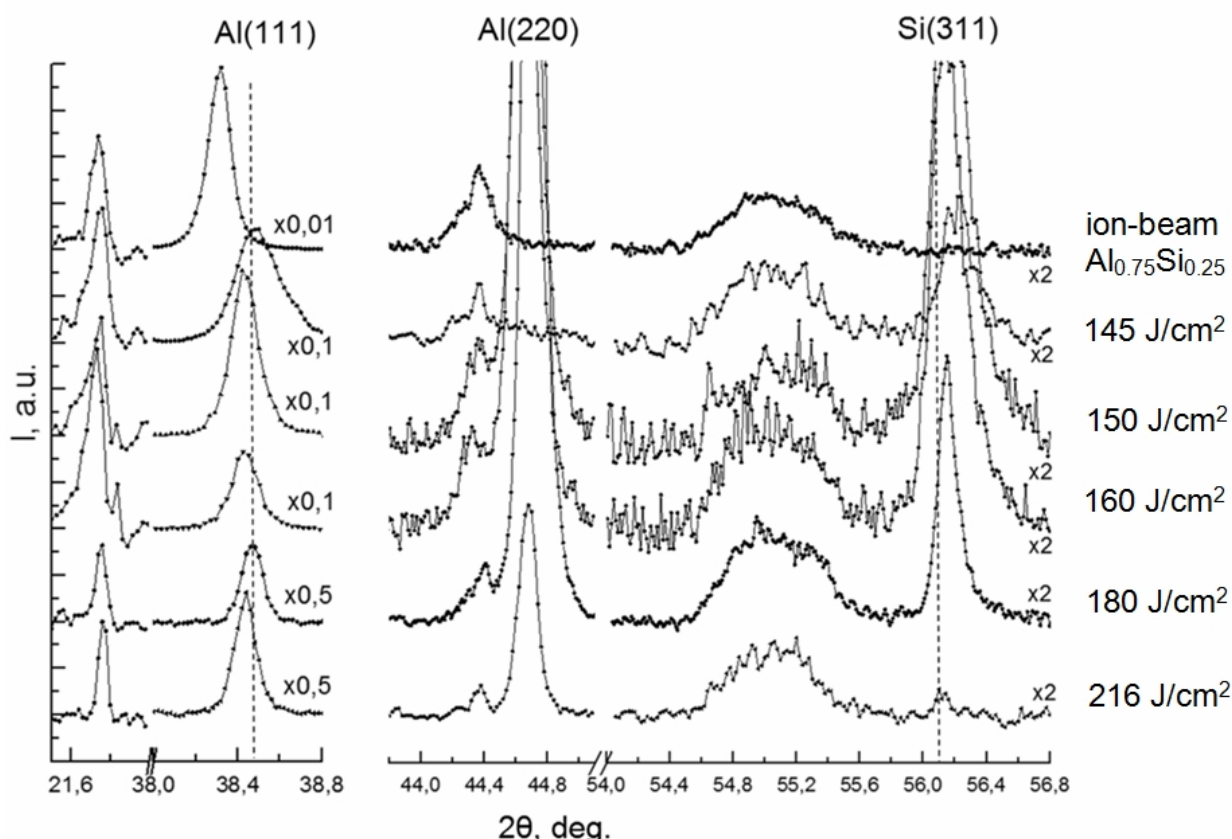


Рисунок 4.6 - Данные рентгеновской дифракции ионно-лучевых пленок $Al_{0.75}Si_{0.25}$ до и после ИФО в области рефлексов фазы Al_3Si и рефлексов $Al(111)$, $Al(200)$ и $Si(311)$. Прерывистой линией показано положение рефлексов $Al(111)$ и $Si(311)$ в эталонных поликристаллических образцах алюминия и кремния.

На рисунке 4.6 приведены дифрактограммы ионно-лучевых пленок до и после ИФО различными дозами в области рефлексов фазы Al_3Si и рефлексов $Al(111)$, $Al(200)$ и $Si(311)$, снятые с большим накоплением в точке. Прерывистой линией показано положение рефлексов $Al(111)$ и $Si(311)$ в эталонных поликристаллических образцах алюминия и кремния.

Из этого рисунка становится ясно, что в случае пленки до проведения ИФО рефлекс при $2\theta=38.2^\circ$ действительно не относится к фазе алюминия (и смещен относительно рефлекса $Al(111)$ на 0.2° в сторону меньших углов), а является отражением фазы Al_3Si .

Кроме того, при использованном режиме съемки становится хорошо различим дублет при $2\theta=38.2^\circ$ и $2\theta=38.4^\circ$. Очевидно, что рефлекс с $2\theta=38.2^\circ$ и

$d=2.35\text{\AA}$ относится к фазе упорядоченного твердого раствора, а рефлекс с $2\theta=38.5^\circ$ и $d=2.34\text{\AA}$ - к фазе поликристаллического алюминия.

Также из рисунка 4.6 видно, что в ионно-лучевых пленках после ИФО рефлекс Si(311) смещен в сторону больших углов по сравнению с poly-Si. Этот эффект свидетельствует о сжатии кремниевых наночастиц алюминиевой матрицей.

Тот факт, что при увеличении дозы ИФО до 180 Дж/см^2 и более интенсивность кремниевых рефлексов начинает спадать, может свидетельствовать о частичном распаде кристаллической фазы Al_3Si при быстром расплавления пленки под более мощным потоком ИФО и последующем охлаждении, в результате которого образуются нанокристаллические фазы кремния и алюминия (рисунок 4.5, таблица 4.3).

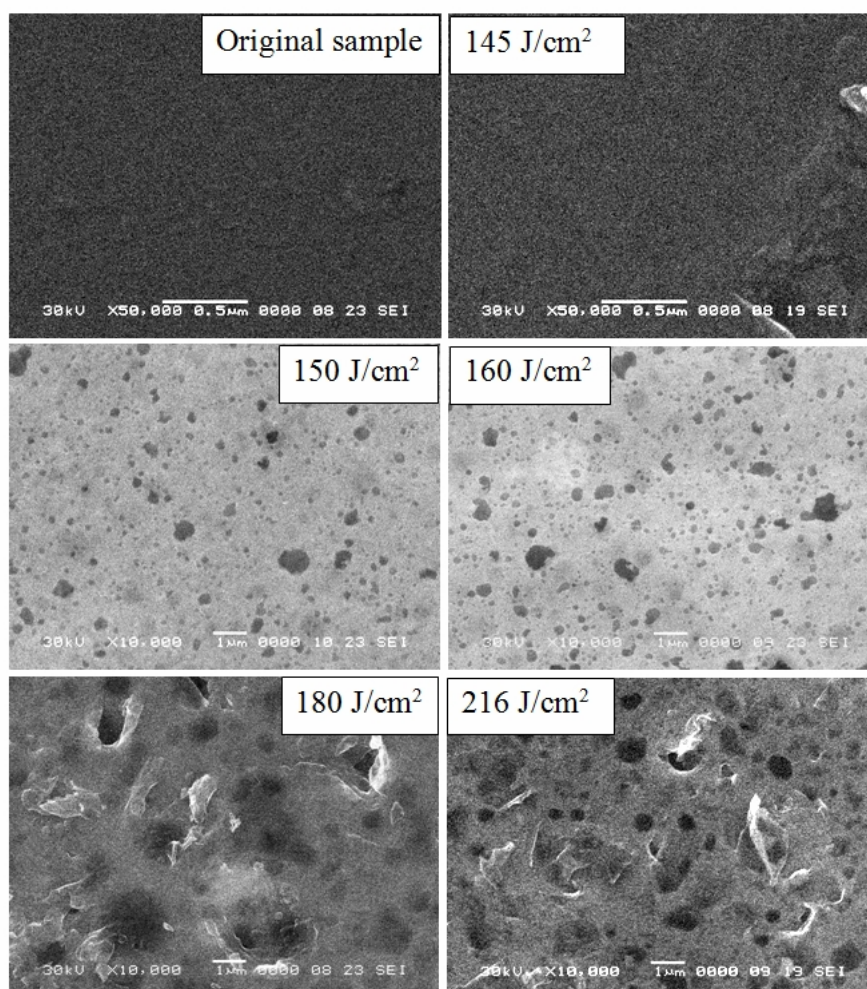


Рисунок 4.7 - Данные растровой электронной микроскопии образцов, полученных методом ионно-лучевого напыления, до и после проведения ИФО различными дозами.

Об эффектах расплавления свидетельствуют также и данные растровой электронной микроскопии. Если до проведения ИФО и после отжига дозой 145 Дж/см² на поверхности пленки отсутствуют выраженные неоднородности, то после ИФО дозами 150-160 Дж/см² возникает множество неоднородностей субмикронного размера, похожих на поры (рисунок 4.7).

Дальнейшее увеличение дозы отжига до 180-216 Дж/см² сопровождается появлением более крупных неоднородностей в виде пор, ямок и различных по форме и размеру выступающих элементов. То есть морфология поверхности после отжигов (особенно высокими дозами - 180-216 Дж/см²) говорит о том, что происходит вскипание пленки. Как было описано в главе 2.2, при дозах отжига ≥ 150 Дж/см² температура металлической пленки может достигать $>1500^\circ\text{C}$, что выше температуры плавления не только алюминия, но и кремния. Таким образом, при проведении ИФО могло происходить не только плавление, но и вскипание, не только образование, но и разложение фаз.

4.5. Кристаллическая структура фазы упорядоченного твердого раствора Al₃Si

Итак, данные рентгенофазовых и рентгеноспектральных исследований свидетельствуют о том, что при взаимодействии кремния и алюминия в неравновесных условиях как ионно-лучевого, так и магнетронного напыления, образуется упорядоченный твердый раствор состава Al_{0.75}Si_{0.25}, соответствующий фазе силицида алюминия Al₃Si с набором межплоскостных расстояний 4.08; 2.35; 2.04; 1.85 и 1.67 Å (таблица 4.3).

Этому набору межплоскостных расстояний соответствует примитивный тип элементарной ячейки кубической сингонии Pm3m с параметром решетки $a=4.08$ Å.

Если рассчитать значения межплоскостных расстояний с различными индексами, соответствующие параметру решетки $a=4.08$ Å, можно получить значения, приведенные в первом столбце таблицы 4.4.

В эксперименте наблюдаются рефлексы со значениями межплоскостных расстояний, близкими к рассчитанным (таблица 4.4) - за исключением рефлекса $d=2.88 \text{ \AA}$. Даже в режиме накопления нам не удалось зафиксировать данный рефлекс; это может быть связано с его крайне низкой относительной интенсивностью.

Таблица 4.4 - Теоретически рассчитанные и экспериментальные значения межплоскостных расстояний d упорядоченного твердого раствора $Al_{0.75}Si_{0.25}$ (силицида Al_3Si) с примитивным типом элементарной ячейки кубической сингонии $Pm\bar{3}m$ и параметром решетки, равным 4.08 \AA .

hkl	Теоретически рассчитанные значения $d(hkl)$, \AA	Экспериментальные значения	
		d , \AA	2θ , град.
100	4.08	4.09	21.7
110	2.88	-	-
111	2.36	2.35	38.2
200	2.04	2.04	44.4
210	1.82	1.85	49.3
211	1.67	1.67	55.0

Кристаллическую структуру соединения Al_3Si можно представить четырьмя примитивными кубическими подрешетками, одна из которых образована атомами кремния, а три других, образованных атомами алюминия, сдвинуты относительно первой на расстояния $(1/2; 0; 0)$, $(0; 1/2; 0)$ и $(0; 0; 1/2)$, выраженные в параметрах решетки.

4.6. Оценка размеров кремниевых нанокристаллов в ионно-лучевых композитных пленках, подвергнутых импульсному фотонному отжигу

Оценка средних размеров нанокристаллов кремния, формирующихся в ионно-лучевых композитных пленках $Al-Si$ в ходе ИФО, проводилось так же как и в случае магнетронных пленок - по уширению рефлекса $Si(220)$. Для

этого проводилась съемка указанного рефлекса с достаточно большим накоплением.

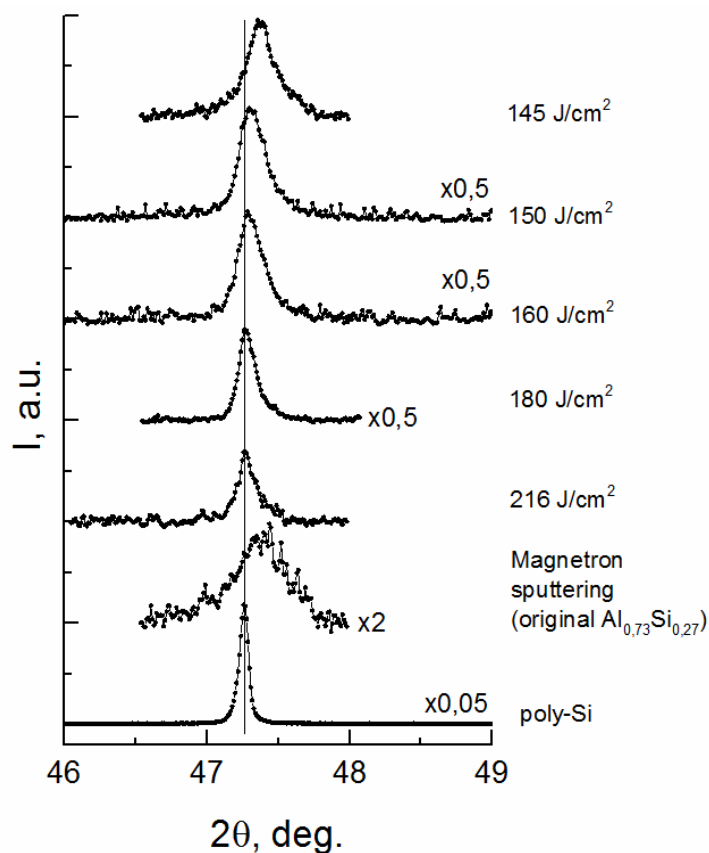


Рисунок 4.8 - Рефлекс Si(220) ионно-лучевых пленок $Al_{0.75}Si_{0.25}$ после ИФО различными дозами, а также магнетронной пленки $Al_{0.73}Si_{0.27}$. Внизу для сравнения приведен рефлекс эталонного поликристаллического кремния.

На рисунке 4.8 приведен рефлекс Si(220) ионно-лучевых пленок $Al_{0.75}Si_{0.25}$ после ИФО различными дозами и для сравнения - этот же рефлекс для магнетронной пленки близкого состава.

Как видно из рисунка 4.8, рефлекс Si(220) в зависимости от режима ИФО меняет свое положение и ширину. После отжига дозой 145 Дж/см² рефлекс Si(220) оказывается смещенным в сторону больших углов по сравнению с поликристаллическим кремнием, что соответствует меньшим значениям межплоскостных расстояний, а увеличение дозы отжига до 150 и выше Дж/см² приводит к почти полному восстановлению параметра решетки. Тот факт, что мы не наблюдаем заметного смещения кремниевого рефлекса Si(220) после отжига 150-216 Дж/см² как наблюдали в случае рефлекса

Si(311) (рисунок 4.6) может быть связано с меньшей разрешающей способностью дифрактометра на меньших углах.

Обращает на себя внимание тот факт, что при минимальной дозе ИФО (145 Дж/см²) положение рефлекса Si(220) такое же, как в магнетронной пленке.

При отжиге 145 Дж/см² рефлекс Si(220) достаточно симметричный, но после отжига 150 Дж/см² он становится ассиметричным и явно затянутым со стороны больших углов (рисунок 4.9).

Поскольку в ионно-лучевых пленках рефлекс Si(220) имеет существенно асимметричную форму, для оценки средних размеров нанокристаллов кремния была проведена процедура аппроксимации каждого рефлекса с помощью двух функций Лоренца (рисунок 4.9). Значения полученных параметров рефлексов и среднего размера нанокристаллов кремния, посчитанного с использованием формулы Дебая-Шеррера [65, 66] приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 - Данные рентгеновской дифракции для рефлекса Si(220) ионно-лучевых пленок Al_{0.75}Si_{0.25} после ИФО различными дозами и магнетронной пленки Al_{0.73}Si_{0.27}.

Образец	Первая компонента			Вторая компонента		
	2θ, град.	FWHM, град.	L, нм	2θ, град.	FWHM, град.	L, нм
145	47.37	0.15	75	47.40	0.40	25
150	47.28	0.16	70	47.34	0.24	40
160	47.28	0.14	80	47.34	0.26	40
180	47.28	0.12	100	47.38	0.24	40
216	47.27	0.10	≥100	47.30	0.24	40
Магнетронный Al _{0.73} Si _{0.27}	47.38	0.39	25	-	-	-

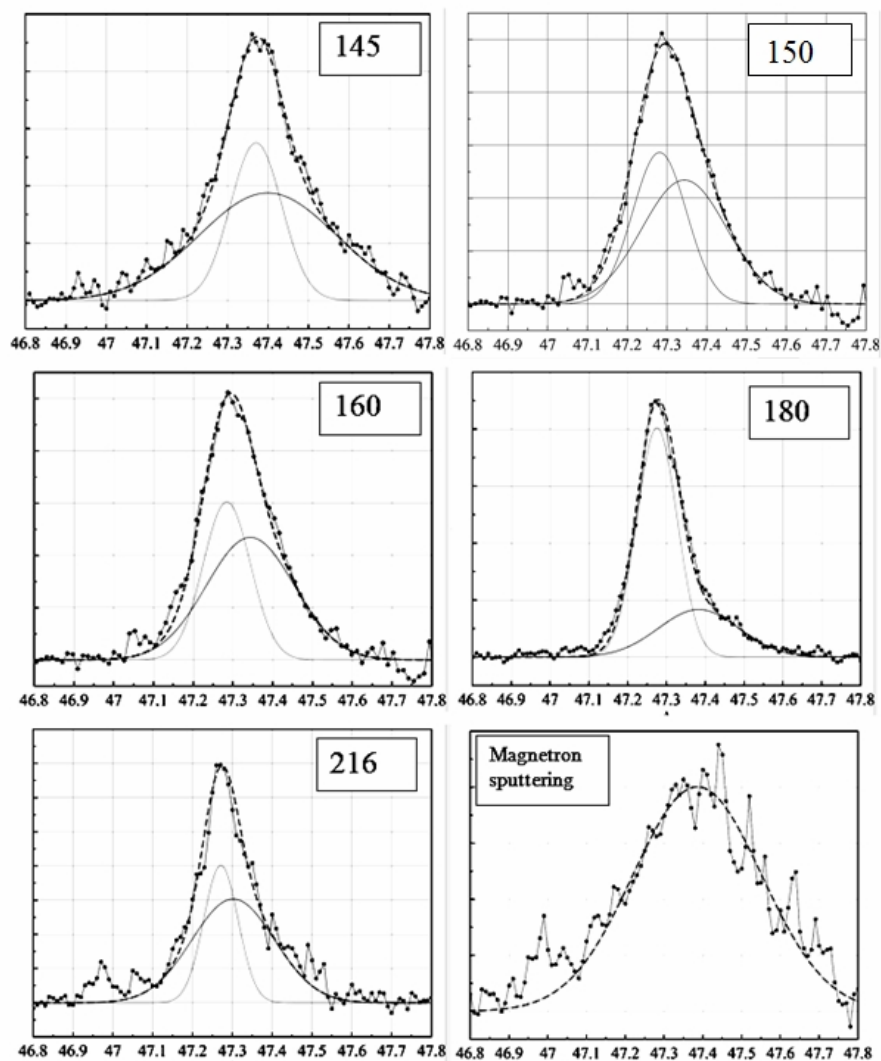


Рисунок 4.9 - Результаты аппроксимации рефлекса Si(220) образцов, полученных методом ионно-лучевого напыления после ИФО различными дозами, а также исходного образца, полученного методом магнетронного напыления.

Как видно из рисунка 4.9 и таблицы 4.5, более широкая компонента рефлекса Si(220) соответствует средним размерам нанокристаллов с $D_{cp} \approx 25-40$ нм (таблица 3.10). За исключением ИФО 216 Дж/см² положение широкого рефлекса почти не меняется и остается примерно таким же, как в магнетронных пленках.

Вторая компонента дает значение $D_{cp} \approx 75-100$ нм в зависимости от режима отжига. Таким образом, детальный анализ рефлекса Si(220) показывает, что при ИФО ионно-лучевой пленки частицы кремния, находящиеся в матрице алюминия, образуют две системы нанокристаллов,

отличающихся по размеру в 2-3 раза. С увеличением дозы отжига размер нанокристаллов в обеих группах увеличивается. При этом в более мелких нанокристаллов параметры решетки принимают меньшие значения - видимо, вследствие сжатия окружающей матрицей, как это наблюдалось в системе $\text{nc-Si} - \text{SiO}_2$ [103] (для сравнения: в случае поликристаллического кремния рефлекс $\text{Si}(200)$ расположен при угле $2\theta=47.26^\circ$).

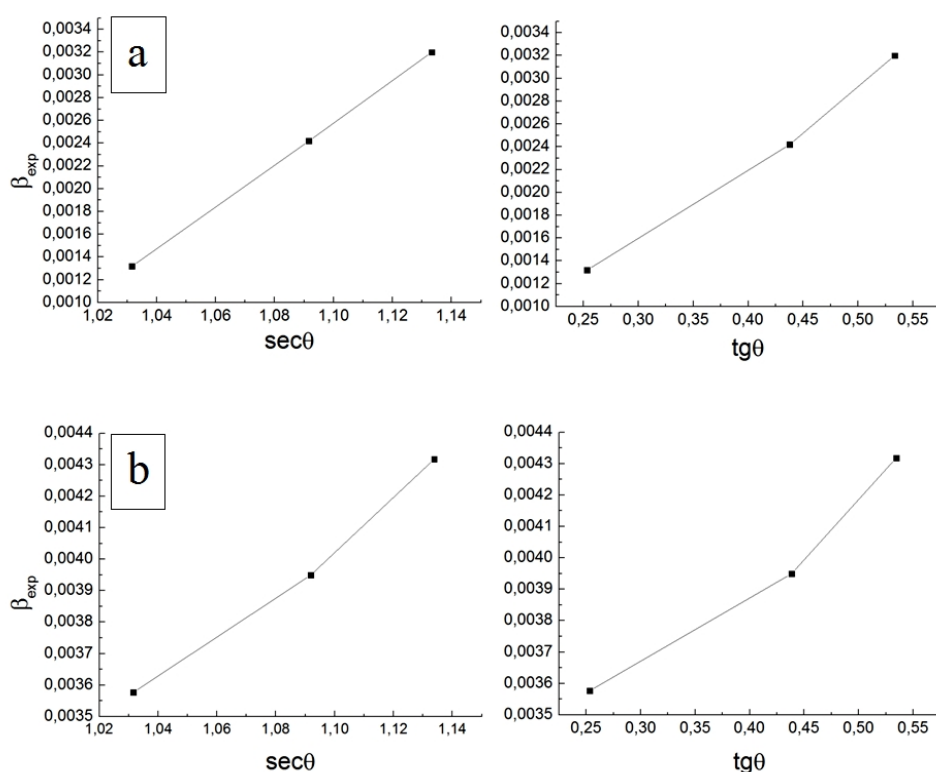


Рисунок 4.10 - Угловая зависимость уширения более узкой (а) и более широкой (б) компонент рефлексов кремния (111), (220) и (311) для ионно-лучевой пленки $\text{Al}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$ после ИФО дозой 150 Дж/см^2 .

Наличие в матрице алюминия напряженных нанокристаллов кремния с измененными параметрами решетки требует более аккуратного отношения к оценке их средних размеров, так как микронапряжения решетки могут вызывать уширение рентгendifракционных рефлексов. В этом случае уширение пропорционально $\text{tg}\theta$, в то время как мелкий размер кристаллитов приводит к угловой зависимости уширения линий пропорционально $\sec\theta$.

В связи с вышесказанным для пленки, отожженной при 150 Дж/см^2 , была изучена зависимость уширения рефлекса от угла (рисунок 4.10). С этой целью были отсняты с накоплением три рефлекса кремния: (111), (220) и (311), угловое положение которых по более интенсивной компоненте соответствует 28.41° , 47.28° и 56.13° (рисунок 4.11). Далее была построена зависимость экспериментального уширения от угла в координатах $\beta_{\text{exp}}=f(\sec\theta)$ или $\beta_{\text{exp}}=f(\text{tg}\theta)$, приведенная на рисунке 4.10. Причем указанная зависимость построена как для более узких (рисунке 4.10а), так и для более широких (рисунок 4.10b) рефлексов (которые соответствуют большим и меньшим размерам кристаллитов соответственно). На рисунке 4.11 и в таблице 4.6 представлены результаты разложения рефлексов Si(111), Si (220) и Si (311) на 2 компоненты.

Как видно рисунок 4.10а для более интенсивной и узкой компоненты, наблюдается линейная зависимость от $\sec\theta$, а в случае $\text{tg}\theta$ есть небольшой излом. Этот результат говорит о том, что основной вклад в уширение рефлексов кремния в композите Al-Si вносит размерный эффект.

Для более мелких кристаллов с уменьшенным параметром решетки на графиках $\beta_{\text{exp}}=f(\sec\theta)$ или $\beta_{\text{exp}}=f(\text{tg}\theta)$ имеется небольшой излом, более выраженный в случае $\beta_{\text{exp}}=f(\text{tg}\theta)$. Вполне возможно, что данный факт обусловлен большой погрешностью анализа на малых углах, когда асимметрия рефлекса слаба и вариативность его разложения на две компоненты велика. В целом, данный результат тоже можно интерпретировать как преобладание вклада размерного эффекта в уширение рефлекса.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что проведенная нами оценка размеров нанокристаллов кремния вполне обоснована, так как вклад размерного эффекта в уширение рентгendifракционных линий преобладает над вкладом микронапряжений.

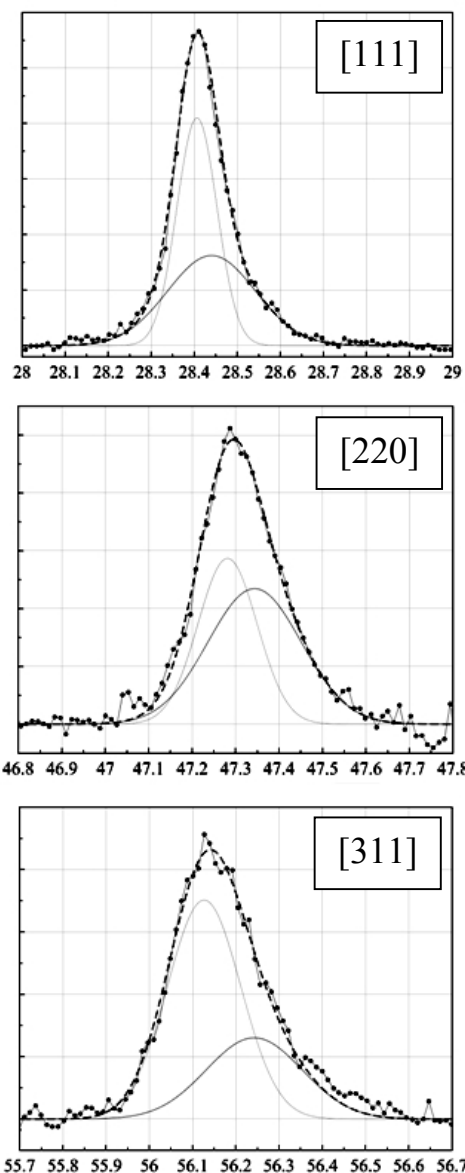


Рисунок 4.11 - Данные рентгеновской дифракции для композита $Al_{0.75}Si_{0.25}$, полученного методом ионно-лучевого напыления после ИФО дозой 150 Дж/см^2 .

Таблица 4.6 - Данные рентгеновской дифракции для ионно-лучевого композита $Al_{0.75}Si_{0.25}$ после ИФО дозой 150 Дж/см^2 .

	2θ , град.	FWHM, град.	2θ , град.	FWHM, град.
Si(111)	28.41	0.11	28.44	0.22
Si(220)	47.28	0.16	47.34	0.24
Si(311)	56.13	0.20	56.24	0.26

Для подтверждения полученного результата нами были проведены дополнительные исследования композитных пленок с помощью просвечивающей электронной микроскопии: как широко известно, ПЭМ в темнопольном режиме позволяет визуализировать отдельные области когерентного рассеяния и оценивать их размеры.

На рисунке 4.12а показаны данные ПЭМ для магнетронной пленки $\text{Si}_{0.27}\text{Al}_{0.73}$. В темнопольном режиме хорошо видны области когерентного рассеяния, которые имеют линейный размер от 2 до 30 нм.

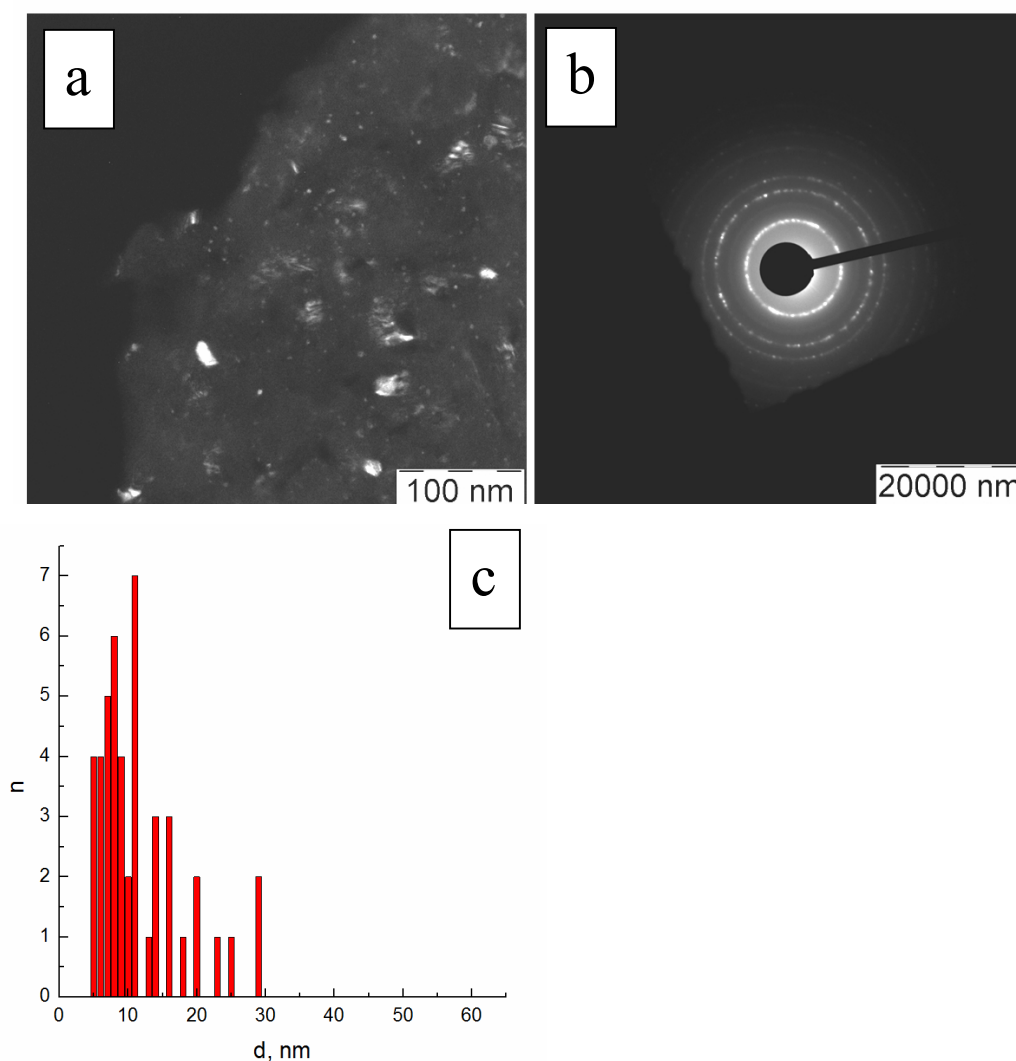


Рисунок 4.12 - Данные ПЭМ для магнетронной пленки $\text{Al}_{0.73}\text{Si}_{0.27}$: (a) микрофотография в темнопольном режиме, (b) микродифракция, (c) анализ распределения частиц по размерам с использованием программы Altami Studio.

На рисунке 4.12b представлены данные микродифракции, полученные в просвечивающем электронном микроскопе. Видны 5 четких колец, которые соответствуют кристаллическому кремнию (таблица 4.7). Таким образом, можно утверждать, что в данном образце присутствуют кристаллиты кремния, в то время как свидетельств присутствия алюминия не обнаружено. Следует помнить, что подготовка образцов к ПЭМ включала в себя химическое травление в смеси кислот HF:HNO₃ (1:5) в течение 50 минут для утончения пленки. Очевидно, что скорость травления алюминия была выше скорости травления кремния. Поэтому наблюдаемые области когерентного рассеяния следует ассоциировать с кристаллами кремния.

Таблица 4.7 - Анализ полученных на ПЭМ данных микродифракции для магнетронной пленки Si_{0.27}Al_{0.73}.

№ кольца	d, Å	Интерпретация
1	3.18	Si(111)
2	1.93	Si(220)
3	1.62	Si(311)
4	1.23	Si(331)
5	1.11	Si(422)

Итак, согласно данным, полученным на ПЭМ, магнетронная пленка Si_{0.27}Al_{0.73} содержит нанокристаллы кремния с размерами порядка 2-30 нм. Этот результат хорошо согласуется с данными, полученными методом рентгеновской дифракции.

Анализ ПЭМ в темнопольном режиме для магнетронной пленки Al-Si с использованием программы Altami Studio [104] позволяет выделить на приведенном участке 46 частиц со средним размером ~11 нм, что заметно меньше оценок по данным рентгеновской дифракции. Это расхождение может быть связано с явлением поверхностного окисления кремниевых наночастиц при в ходе подготовки образцов к ПЭМ - при травлении в смеси кислот HF:HNO₃.

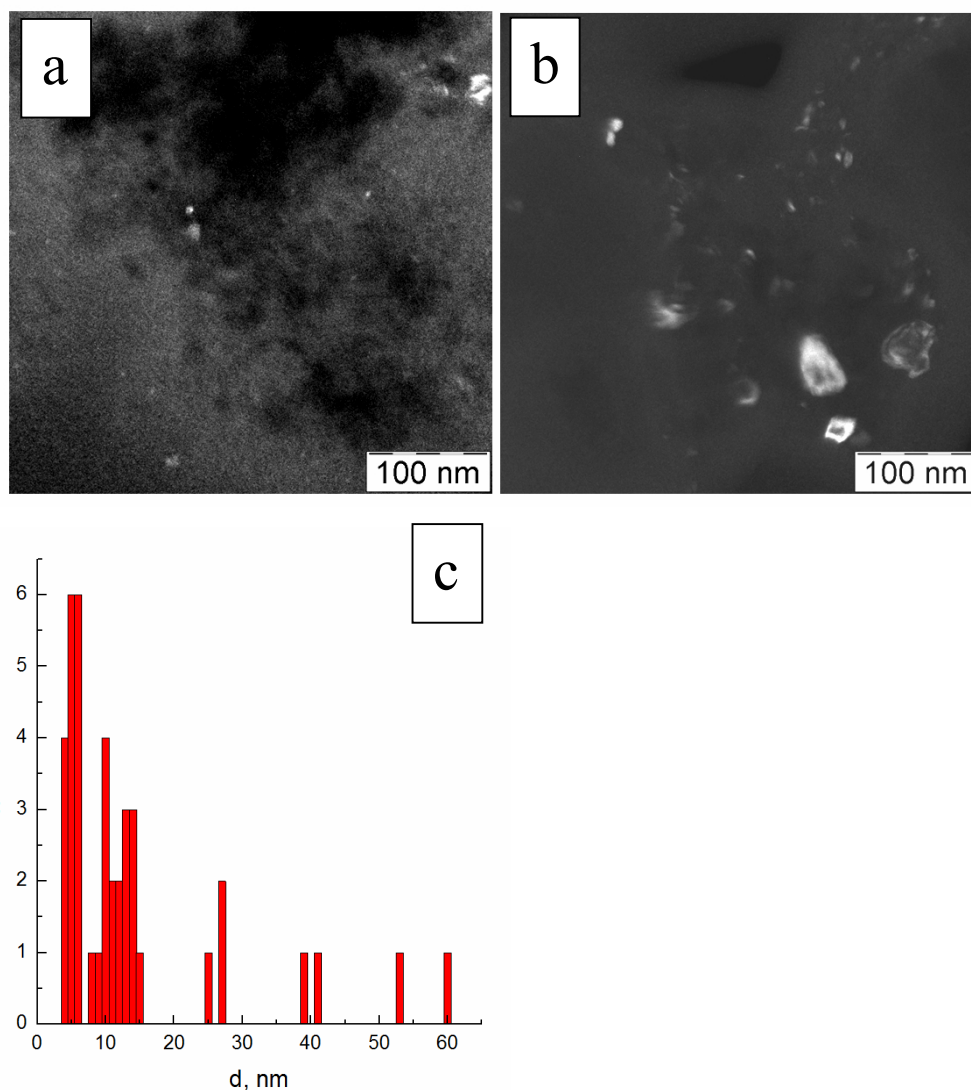


Рисунок 4.13 - Данные ПЭМ в темнопольном режиме для ионно-лучевой $Al_{0.75}Si_{0.25}$: (a) до проведения ИФО, (b) после проведения ИФО дозой 160 Дж/см^2 , (c) анализ распределения частиц по размерам с использованием программы Altami Studio - для образца после ИФО.

В случае ионно-лучевого образца до проведения ИФО в темнопольном режиме видно, что области когерентного рассеяния имеют размеры от 2 до 30 нм (рисунок 4.13а), но их количество невелико, что согласуется с данными об отсутствии в исходных ионно-лучевых пленках кремниевых нанокристаллов (полученными методами УМРЭС и рентгенофазового анализа).

После ИФО дозой 160 Дж/см^2 в темнопольном режиме хорошо видны области когерентного рассеяния размерами от 2 до 40 нм (рисунок 4.13б). Причем, как видно из рисунка 4.13с, в этом случае основная часть наночастиц имеет размеры примерно от 2 до 15 нм, но в то же время при

ИФО формируются и более крупные кристаллы кремния - с размерами до ~60 нм.

Таким образом, как и в случае магнетронных пленок, анализ распределения частиц по размерам с использованием программы Altami Studio дает заниженные (по сравнению с данными рентгеновской дифракции) значения.

Итак, опираясь на данные ПЭМ мы можем сделать ряд только качественную оценку: при ИФО ионно-лучевых пленок образуются массивы кремниевых нанокристаллов. И размеры этих нанокристаллов больше, чем в магнетронной пленке соответствующего состава.

4.7. Влияние химического травления на содержание фазы упорядоченного твердого раствора Al_3Si

Для уточнения влияния химического травления на содержание алюминида нами были получены данные рентгеновской дифракции для пленки ионно-лучевой пленки $Al_{0.75}Si_{0.25}$ после ИФО дозой 150 Дж/см^2 и последующего травления в ортофосфорной кислоте при комнатной температуре в течение 4 часов (рисунок 4.14, таблица 4.8). Как нетрудно убедиться, после вытравливания алюминия исчезают все относящиеся к нему рефлексы. Однако на дифрактограмме по-прежнему присутствуют отражения, соответствующие дополнительной фазе (отмечены кружками). Хотя их интенсивность не так велика. Этот результат свидетельствует о том, что при химическом травлении фаза Al_3Si вытравливается значительно медленнее, чем чистый Al. Аналогичный результат был нами получен и для магнетронных пленок в главе 3.

При исследовании пленок после травления мы получили дополнительное подтверждение образования в исходной ионно-лучевой пленке только метастабильной фазы Al_3Si . На рисунке 4.15 приведены микрофотографии поверхности ионно-лучевой пленки $Al_{0.75}Si_{0.25}$ после травления в ортофосфорной кислоте без проведения ИФО (рисунок 4.15а) и

после проведения ИФО (рисунок 4.15b). Из рисунка видно, что при травлении неотожженной пленки поверхность остается совершенно гладкой (как показано было для исходной пленки до травления на рисунке 4.7). В то же время травление пленки, подверженной отжигу дозой 150 Дж/см² приводит к образованию пористой структуры (рисунок 4.15b).

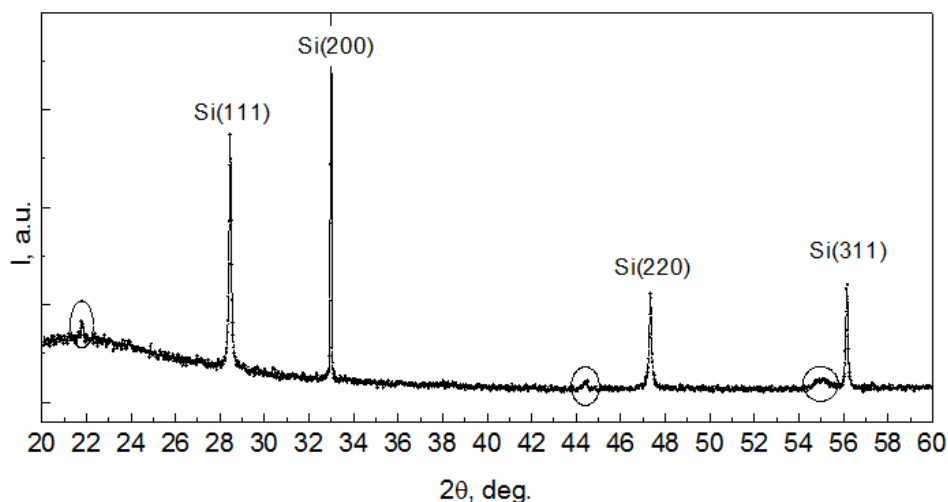


Рисунок 4.14 - Данные рентгеновской дифракции для ионно-лучевой пленки $Al_{0.75}Si_{0.25}$ после ИФО дозой 150 Дж/см² и последующего селективного вытравливания алюминия.

Таблица 4.8 - Данные рентгеновской дифракции для ионно-лучевой пленки $Al_{0.75}Si_{0.25}$ после ИФО 150 Дж/см² и селективного вытравливания алюминия.

№ п/п	2θ, град.	Интенсивность, имп.	FWHM, град.	d, Å	Интерпретация
1	21.80	142	0.06	4.08	$Al_3Si(100)$
2	28.46	1190	0.11	3.13	Si(111)
3	32.99	3718	0.04	2.71	Si(200)
4	44.44	41	0.19	2.04	$Al_3Si(200)$
5	47.33	481	0.12	1.92	Si(220)
6	55.02	40	0.71	1.68	$Al_3Si(211)$
7	56.15	541	0.11	1.64	Si(311)

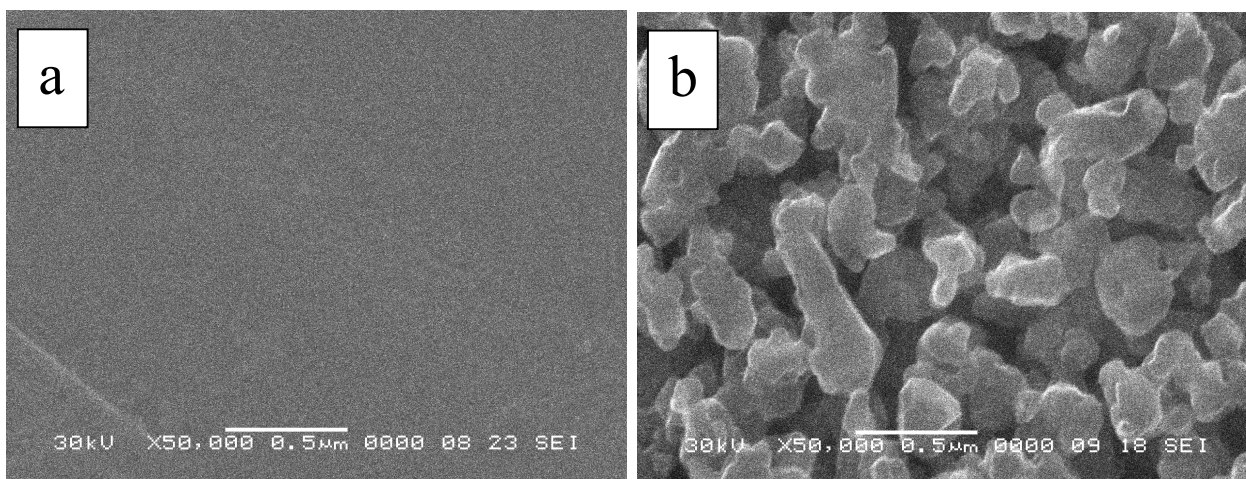


Рисунок 4.15 - Микрофотография для ионно-лучевой пленки $Al_{0.75}Si_{0.25}$: (a) без проведения ИФО, после травления в ортофосфорной кислоте в течение 18 часов, (b) после ИФО дозой 150 Дж/см^2 после травления в ортофосфорной кислоте в течение 4 часов.

Наблюдаемая картина свидетельствует об однородности фазового состава ионно-лучевой пленки до проведения ИФО и о формировании в ходе ИФО нескольких фаз, характеризующихся разной скоростью травления.

Таким образом, подтверждаются полученные ранее данные о том, что в ходе ионно-лучевого напыления образуется однородная однофазная пленка Al_3Si . А импульсный фотонный отжиг ведет к частичному распаду Al_3Si с образованием фаз нанокристаллического кремния и поликристаллического алюминия.

4.8. Выводы

Таким образом, на основе комплексных исследований исследования особенностей фазового состава и электронного строения ионно-лучевых композитных пленок $Al_{0.75}Si_{0.25}$ и $Al_{0.55}Si_{0.45}$, можно сделать следующие выводы:

1. В ходе ионно-лучевого напыления образуется пленка, состоящая исключительно из метастабильной кристаллической фазы Al_3Si .

2. Al_3Si - упорядоченный твердый раствор с примитивным типом элементарной ячейки кубической сингонии $Pm\bar{3}m$ и параметром решетки $a=4.08 \text{ \AA}$. Кристаллическую структуру соединения Al_3Si можно представить

четырьмя примитивными кубическими подрешетками, одна из которых образована атомами кремния, а три других, образованных атомами алюминия, сдвинуты относительно первой на расстояния $(1/2; 0; 0)$, $(0; 1/2; 0)$ и $(0; 0; 1/2)$, выраженные в параметрах решетки.

3. При образовании фазы упорядоченного твердого раствора Al_3Si происходит уменьшение электронной плотности на атомах алюминия.

4. ИФО ведет к частичному распаду фазы Al_3Si с образованием фаз нанокристаллического кремния и поликристаллического алюминия.

4. Кремний образует два массива нанокристаллов. Крупные кристаллы имеют размер 70-100 нм в зависимости от режима отжига и имеют параметр решетки, близкий к параметру объемного кремния. Более мелкие кристаллы имеют размер 25-40 нм в зависимости от режима отжига и испытывают сжатие со стороны алюминиевой матрицы, что выражается в уменьшении параметра решетки.

Заключение и выводы из работы

Таким образом, в результате проведения комплексных исследований фазового и элементного состава, а также особенностей электронно-энергетического строения композитных пленок Al_xSi_{1-x} , полученных магнетронным и ионно-лучевым методом, было установлено:

1. Комплексные исследования композитных пленок Al-Si показали, что их фазовый состав и электронно-энергетическое строение зависит от способа получения и режима последующей термической обработки.

2. При ионно-лучевом напылении композитных пленок состава $Al_{0.75}Si_{0.25}$ и $Al_{0.55}Si_{0.45}$ формируется метастабильная фаза упорядоченного твердого раствора Al_3Si .

3. Импульсный фотонный отжиг ионно-лучевых пленок приводит к распаду метастабильной фазы с образованием фазы чистого алюминия и нанокристаллического кремния. При этом нанокристаллы кремния образуют два массива: один со средним размером кристаллитов кремния ~ 100 нм и нормальным параметром решетки, и второй - со средним размером кристаллитов $\sim 30-40$ нм и уменьшенным параметром решетки.

4. При магнетронном напылении композитных пленок $Al_{0.55}Si_{0.45}$, $Al_{0.70}Si_{0.30}$ и $Al_{0.73}Si_{0.27}$ основными фазами, входящими в состав пленки, являются поликристаллический алюминий и нанокристаллический кремний. Кроме того, в композитах всех составов присутствует фаза Al_3Si .

5. При образовании метастабильной фазы энергетическое распределение $Si3s$ -состояний становится подобным их распределению в низших силицидах металлов с формулой Me_3Si .

6. Образование фазы упорядоченного твердого раствора Al_3Si сопровождается уменьшением плотности $Al3s$ -состояний на уровне Ферми и в центре валентной зоны по сравнению с металлическим алюминием.

Список литературы

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т.1. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
2. Бережной, А.С. Кремний и его бинарные системы / А.С. Бережной. – Киев: изд-во Академии наук УССР, 1985. – 250 с.
3. Арзамасов, Б.Н. Материаловедение / Б.Н. Арзамасов, И.И. Сидорин, Г.Ф. Косолапов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин, Н.М. Рыжов, В.И. Силаева, Н.В. Ульянова. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.
4. Гуляев, А.П. Металловедение / А.П. Гуляев. – М.: Metallurgy, 1986. – 544 с.
5. Торопов, Н.А. Элементарный кремний / Н.А. Торопов, И.Ф. Андреев. – Л.: изд-во ЛТИ, 1963. – 97 с.
6. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1978. – 392с.
7. Лахтин, Ю.М. Материаловедение / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. – М.: Машиностроение, 1980. – 493 с.
8. Колесникова, И.Г. Влияние скорости охлаждения на характеристики сплава Si-10%Al для мишеней магнетронного распыления / И.Г. Колесникова, В.И. Серба, Ю.В. Кузьмич, Б.М. Фрейдин, В.Г. Коротков, С.И. Ворончук // Металлы. – 2006. – № 4. – С. 91-95.
9. Nikitin, K.V. Influence of the Structure of the AlSi20 Foundry Alloy on the Microstructure and Viscosity of the Al-6% Si Model Silumin in Solid and Liquid States / K.V. Nikitin, A.B. Finkel'shtein, O.A. Chikova, I.Yu. Timoshkin // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2013. – Vol. 54, № 4. – P. 314-319.
10. Kolesnikova, I.G. Effect of cooling rate on the properties of a Si-10% Al alloy for magnetron sputtering targets / I.G. Kolesnikova, V.I. Serba, Yu.V. Kuzmich, B.M. Freidin, V.G. Korotkov, S.I. Voronchuk // Russian Metallurgy (Metally). – 2006. – № 4. – P. 354-357.

11. Stancek, L. Structure and properties of silumin castings solidified under pressure after heat treatment / L. Stancek, B. Vanko, A.I. Batyshev // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2014. – Vol. 56, № 3. – P. 197-202.
12. Иванов, А.В. Электротоковая обработка жидких и кристаллизующихся сплавов в литейных технологиях / А.В. Иванов, А.В. Синчук, В.Н. Цуркин // *Электронная обработка материалов*. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 89-98.
13. Szaraz, A. The influence of electrical current on Al-Si alloys crystallization / A. Szaraz, R. Pastircak, A. Sladek // *Archives of Foundry Engineering*. – 2008. – Vol. 8, № 2. – P. 133-136.
14. Hongsheng, D. Influences of pulse electric current treatment on solidification micro structures and mechanical properties of Al-Si piston alloys / D. Hongsheng, Z. Yong, J. Sanyong, Ch. Ruirun, Zh. Zhilong, G. Jingjie, X. Daming, F. Hengzhi // *China Foundry*. – 2009. – Vol. 6, № 1. – P. 24-31.
15. Lijia, H. Influences of electric pulse on solidification structure of LM-29 Al-Si alloy / H. Lijia, W. Jianzhong, Q. Jingang, D. Huiling, Zh. Zuofu // *China Foundry*. – 2010. – Vol. 7, № 2. – P. 153-156.
16. Garcia-Cordovilla, C. Thermal Analysis of Aluminum Alloys / C. Garcia-Cordovilla, E. Louis, D.S. MacKenzie, G.E. Totten // *Analytical Characterization of Aluminum, Steel and Superalloys*. – 2006. – P. 293-338.
17. Boettinger, W.J. On differential thermal analyzer curves for the melting and freezing of alloys / W.J. Boettinger, U.R. Kattner // *Metall. Mater. Trans. A*. – 2002. – Vol. 33, № 6. – P. 1779-1794.
18. Piątkowski, J. Testing phase changes in Al-Si alloys with application of thermal analysis and differential calorimetric analysis / J. Piątkowski, B. Galdzik // *Metalurgija*. – 2013. – Vol. 52, № 4. – P. 469-472.
19. Пригунова, А.Г. Термический анализ и структура заэвтектических силуминов при модифицировании расплавов электрическим током / А.Г. Пригунова, М.В. Кошелев, С.С. Петров, С.В. Пригунов // *Процессы литья*. – 2015. – № 3. – С. 27-36.

20. Li, J.H. Nucleation kinetics of entrained eutectic Si in Al–5Si alloys / J.H. Li, M.Z. Zarif, M. Albu, B.J. McKay, F. Hofer, P. Schumacher // *Acta Mater.* – 2014. – Vol. 72. – P. 80-98.
21. Ludwig, T.H. Influence of Phosphorus on the Nucleation of Eutectic Silicon in Al-Si Alloys / T.H. Ludwig, P.L. Schaffer, L. Arnberg // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2013. – Vol. 44, № 8. – P. 5796-5805.
22. Zarif, M. Study of Heterogeneous Nucleation of Eutectic Si in High-Purity Al-Si Alloys with Sr Addition / M. Zarif, B. McKay, P. Schumacher // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2011. – Vol. 42, № 6. – P. 1684-1691.
23. Cho, Y.H. Effect of Strontium and Phosphorus on Eutectic Al-Si Nucleation and Formation of β -Al₅FeSi in Hypoeutectic Al-Si Foundry Alloys / Y.H. Cho, H.-C. Lee, K.H. Oh, A.K. Dahle // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2008. – Vol. 39, № 10. – P. 2435-2448.
24. Campbell, J. Discussion of "Effect of Strontium and Phosphorus on Eutectic Al-Si Nucleation and Formation of β -Al₅FeSi in Hypoeutectic Al-Si Foundry Alloys" / J. Campbell // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2009. – Vol. 40, № 5. – P. 1009-1010.
25. Cho, Y.H. Authors' Reply to Discussion of "The Structure of Al-Si Alloys" / Y.H. Cho, A.K. Dahle // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2009. – Vol. 40, № 5. – P. 1011-1012.
26. Liang, S.M. Phosphorus in Al–Si cast alloys: Thermodynamic prediction of the AlP and eutectic (Si) solidification sequence validated by microstructure and nucleation undercooling data / S. M. Liang, R. Schmid-Fetzer // *Acta Mater.* – 2014. – Vol. 72. – P. 41-56.
27. Shankar, S. Nucleation mechanism of the eutectic phases in aluminum–silicon hypoeutectic alloys / S. Shankar, Y.W. Riddle, M.M. Makhlof // *Acta Mater.* – 2004. – Vol. 52, № 15. – P. 4447-4460.
28. Shankar, S. Eutectic solidification of aluminum-silicon alloys / S. Shankar, Y.W. Riddle, M.M. Makhlof // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2004. – Vol. 35, № 9. – P. 3038–3043.

29. Liang, S.-M. Nucleants of Eutectic Silicon in Al-Si Hypoeutectic Alloys: β -(Al, Fe, Si) or AlP Phase / S.-M. Liang, R. Schmid-Fetzer // Metall. Mater. Trans. A. – 2014. – Vol. 45, № 12. – P. 5308-5312.
30. Gromov, V.E. Increasing the Fatigue Life of Steel and Alloys by Electron-Beam Treatment / V.E. Gromov, S.V. Vorob'ev, V.V. Sizov, S.V. Konovalov, Yu.F. Ivanov // Steel in Translation. – 2015. – Vol. 45, № 5. – P. 322-325.
31. Громов, В.Е. Эволюция структуры силумина, подвергнутого обработке высокоинтенсивным импульсным электронным пучком и последующему усталостному нагружению до разрушения / В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, А.М. Глезер, С.В. Коновалов, К.В. Алсараева // Известия РАН. Сер. физ. – 2015. – Т. 79, № 9. – С. 1318-1321.
32. Кушнерева, А.К. Об образовании пересыщенных первичных твердых растворов в системах Al-Si и Al-Ge / А.К. Кушнерева, И.В. Салли // Неорганические материалы. - 1970. - Т. VI, №10. - С. 1867-1868.
33. JCPDS - International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN v. 2.2. card № 24-0035.
34. JCPDS - International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN v. 2.2. card № 41-1222.
35. Гизенко, Н.В. Энтальпия образования жидких сплавов алюминия с кремнием / Н.В. Гизенко, Б.И. Емлин, С.Н. Килессо, М.И. Гасик, Завьялов А.Л. // Известия Академии наук СССР. Сер.: Металлы. - 1983. - №1. - С. 33-36.
36. Мазур, А.В. Влияние термовременной обработки расплава на фазовый состав Al-21,5% Si сплава / А.В. Мазур // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2010. – №. 2. - 15-20.
37. Энциклопедия технологии полупроводниковых материалов. Технологические процессы. Т.2. / Под ред. К.А. Джексона, В. Шретера. - Воронеж: Водолей, 2011. - 919 с.
38. Черняев, В.Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров / В.Н. Черняев. - М.: Радио и связь. - 464 с.

39. Данилин, Б.С. Магнетронные распылительные системы / Б.С. Данилин, В.К. Сырчин. – М.: Радио и связь, 1982. – 72с.
40. Лазарук, С.К. Электролюминесценция наноструктурированного кремния в матрице анодного оксида алюминия / С.К. Лазарук, Д.А. Сасинович, П.С. Кацуба, В.А. Лабунов, А.А. Лешок, В.Е. Борисенко // ФТП. – 2007. – Т. 41, № 9. – С. 1126-1129.
41. Лазарук, С.К. Физические явления в лавинных светодиодах на основе пористого кремния / С.К. Лазарук, П.В. Жагиро, А.А. Лешок, В.Е. Борисенко// Изв. АН. Сер. Физ. - 2002. - Т. 66, №2. - С. 179-182.
42. Лазарук, С.К. Светоизлучающие диоды на основе пористого кремния / С.К. Лазарук, С.К. Лазарук, П.В. Жагиро, А.А. Лешок, В.Е. Борисенко // Доклады БГУИР. - 2004. - №3. - С.27-37.
43. Lazarouk, S. Stable electroluminescence from reverse biased n-type porous silicon-aluminum Schottky junction device / S. Lazarouk, P. Jaguiro, S. Katsouba, G. Masini, S. La Monica, G. Maiello, A. Ferrari // Applied physics letters. - 1996. - Vol. 68, №15. - P. 2108-2110.
44. Лазарук, С.К. Низкотемпературный метод формирования аморфного пористого кремния / С.К. Лазарук, А.А. Лешок, П.С. Кацуба // Сборник трудов VIII Международной конференции “Аморфные и микрокристаллические полупроводники”. - 2012. - С.124-125.
45. Huang, T.M. Aluminum induced crystallization of strongly (111) oriented polycrystalline silicon thin film and nucleation analysis / T.M. Huang, N.F. Chen, X.W. Zhang, Y.M. Bai, Zh.G. Yin, H.W. Shi, H. Zhang, Yu Wang, Y.Sh. Wang, X.L. Yang // Science China. Technological Sciences. – 2010. – Vol. 53, №11. – P. 3002-3005.
46. Gall, S. Aluminum-induced crystallization of amorphous silicon / S Gall, M Muske, I Sieber, O Nast, W Fuhs // Journal of Non-Crystalline Solids. - 2002. - Vol. 299. - P. 741-745.

47. Nast, O. Influence of interface and Al structure on layer exchange during aluminum-induced crystallization of amorphous silicon / O. Nast, A.J. Hartmann // *Journal of Applied Physics*. - 2000. - Vol. 88, №2. - P. 716-724.
48. Ивановский, Г.Ф. Ионно-плазменная обработка материалов / Г.Ф. Ивановский, В.И. Петров. – М.: Радио и связь, 1986. – 232 с.
49. Кузьмичев, А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления / Кузьмичев, А.И. – Киев: Аверс, 2008. – 244 с.
50. Старостин, В.В. Материалы и методы нанотехнологий / В.В. Старостин. – М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2012. – 431 с.
51. Качурин, Г.А. Отжиг радиационных дефектов импульсным лазерным облучением / Г.А. Качурин, Н.Б. Придачин, Л.С. Смирнов // *ФТП*. – 1975. – Т. 9, № 7. – С. 1428-1429.
52. Абакумов, В.Н. К вопросу о механизмах лазерного отжига полупроводников / В.Н. Абакумов, Ж.И. Алферов, Ю.В. Ковальчук, Е.Л. Портной // *ФТП*. – 1983. – Т. 17, № 12. – С. 2224-2228.
53. Van Vecten, J.A. Reasons to believe pulsed laser annealing of Si does not involve simple thermal melting / J.A. Van Vecten, R. Tsu, F.W. Saris, D. Hoonhout // *Phys. Lett. A*. – 1979. – Vol. 74, № 6. – P. 417-421.
54. Van Vecten, J.A. Nonthermal pulsed laser annealing of Si: Plasma annealing / J.A. Van Vecten, R. Tsu, F.W. Saris // *Phys. Lett. A*. – 1979. – Vol. 74, № 6. – P. 422-426.
55. Маркевич, М.И. Особенности быстрого термического отжига при импульсной световой обработке / М.И. Маркевич, А.М. Чапланов // *Физика и химия обработки материалов*. – 2002. – № 4. – С. 90-93.
56. Ernst, H.-J. Interband electronic excitation-assisted atomic-scale restructuring of metal surfaces by nanosecond pulsed laser light / H.-J. Ernst, F. Charra, L. Douillard // *Science*. – 1998. – Vol. 279. – P. 679-681.
57. Шульман, А.Р. Вторично-эмиссионные методы исследования твёрдого тела / А.Р. Шульман, С.А. Фридрихов. – М.: Наука, 1977. – 551 с.

58. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. В 2-х кн. / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Э. Лифшин. – М.: Мир, 1984.
59. Малви, Т. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Т. Малви, В.Д. Скотт, С.Дж.Б. Рид, М.Дж.К. Кокс, Г. Лав. – М.: Мир, 1986. – 352 с.
60. Синдо, Д. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия / Д. Синдо, Т. Оикава. – М.: Техносфера, 2006. – 256 с.
61. Горелик, С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: Metallurgy, 1970. – 366с.
62. Амелинкс, С. Дифракционные и микроскопические методы в материаловедении / С. Амелинкс, Р. Геверса, Дж. ВанЛанде. – М.: Metallurgy, 1984. – 504 с.
63. Бокий, Г.Б. Практический курс рентгеноструктурного анализа / Г.Б. Бокий, М.А. Порай-Кошиц. – М.: Изд-во Московского университета, 1951. – 430 с.
64. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. Т.1. 1964. 490 с.
65. Курлов, А.С. Определение размеров частиц, микронапряжений и степени неомогенности в наноструктурированных веществах методом рентгеновской дифракции / А.С. Курлов, А.И. Гусев // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33, №3. – С. 383-392.
66. Ормонт, Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт. – М.: Высшая школа, 1982. – 528 с.
67. JCPDS - International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN v. 2.2. card № 05-0565.
68. JCPDS - International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN v. 2.2. card № 04-0787.

69. Рентгеновские лучи. Под. ред. Блохина М.А. М.: Изд-во иностранной литературы. 1960. 456 с.
70. Немошкаленко, В.В. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии / В.В. Немошкаленко, В.Г. Алешин. – Киев: Наукова думка, 1974. – 383 с.
71. Шулаков, А.С. Глубина генерации ультрамягкого излучения в SiO_2 / А.С. Шулаков, А.П. Степанов // Поверхность. Физ. Хим. Мех. – 1988. – №10. – С. 146-148.
72. Терехов, В.А. Изменение плотности локализованных состояний в поверхностных слоях аморфного гидрированного кремния при вакуумметрических отжигах / В.А. Терехов, С.Н. Тростянский, А.Е. Селезнев, Э.П. Домашевская // Поверхность. Физ. Хим. Мех. - 1988. - №5. - 74-78.
73. Гриценко, В.А. Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП структурах / В.А. Гриценко. – Новосибирск : Изд-во Наука, 1993. – 280 с.
74. Румш, М.А. К вопросу о применении вторичноэлектронных умножителей для изучения мягких рентгеновских спектров / М.А. Румш, А.П. Лукирский, В.Н. Щемелев // Изв. АН СССР. Сер. Физ. – 1961. – Т. 25, № 8. – С. 1060-1065.
75. Kasrai, M. Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L - and K-edge absorption spectroscopy / M. Kasrai, W.N. Lennard, R.W. Brunner, G.M. Bancroft, J.A. Bardwell, K.H. Tan // Appl. Surf. Sci. – 1996. – Vol. 99, № 4. – P. 303-312.
76. Brown, F.C. Extreme Ultraviolet Transmission of Crystalline and Amorphous Silicon / F.C. Brown, O.P. Rustgi // Phys. Rev. Lett. – 1972. – Vol. 28, №8. – P. 497-500.
77. Kane, O.E. Band structure of silicon from an adjusted Heine-Abarenkov calculation / O.E. Kane // Phys. Rev. – 1966. – Vol.146, № 2. – P. 558-567.

78. Terekhov, V.A. X-ray spectroscopy as the method of investigation of the electron structure in disordered semiconductors / V.A. Terekhov // Journal of electron spectroscopy and related phenomena. – 1998. – Vol. 96. – P. 19-22.
79. Terekhov, V.A. Density of states and photoconductivity of hydrogenated amorphous silicon / V.A. Terekhov, S.N. Trostyanskii, E.P. Domashevskaya, O.A. Golikova, M.M. Mezdrogina, K.L. Sorokina, M.M. Kazanin // Phys. stat. sol. (b). – 1986. – Vol. 138, № 2. – P. 647-653.
80. Klima, J. Calculation of the soft X-ray emission spectra of silicon and germanium / J. Klima // J. Phys. C: Solid St. Phys. – 1970. – Vol. 3, № 1. – P. 70-85.
81. Terekhov, V.A. X-Ray spectroscopy as the method of investigation of the electron structure in disordered semiconductors / V.A. Terekhov // Journal of electron spectroscopy and related phenomena. – 1998. – Vol. 96, №1-3. – P. 19-22.
82. Ley, L. Evidence for covalent bonding in crystalline and amorphous As, Sb, and Bi from valence-band electron spectra / L. Ley, R.A. Pollak, S.R. Kowalczyk, R. McFeely, D. Shirley // Phys. Rev. B. - 1973. - Vol. 8, №2. - P. 641-646.
83. Rooke, G.A. Interpretation of Aluminum X-Ray band spectra II. Determination of effective potentials from experimental L_{23} emission spectra / G.A. Rooke // J. of Phys. C: Solid State Phys. – 1968. – Vol. 1, №3. – P. 776-783.
84. Карлсон, Т. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия / Т. Карлсон. – Л.: Машиностроение, 1981. – 432 с.
85. Мотт, Н.Ф. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т.1. / Н.Ф. Мотт, Э.А. Дэвис. – М.: Мир, 1982. – 368 с.
86. Балагуров, С.К. Исследование энергетического спектра локализованных Д-состояний в объеме и на поверхности а-Si:H методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии / С.К. Балагуров, Н.Ю. Карпова, В.А. Терехов, С.Н. Тростянский, Э.П. Домашевская // ФТТ. – 1991. – № 33. – С. 3033-3038.
87. Terekhov, V.A. Investigations of local states in semiconductors by USXES / V.A. Terekhov // Surface Investigation. – 1998. – Vol. 1. – P. 579-586.

88. Terekhov, V.A. Silicon nanocrystals in SiO₂ matrix obtained by ion implantation under cyclic dose accumulation / V.A. Terekhov, S.Yu. Turishchev, V.M. Kashkarov, E.P. Domashevskaya, A.N. Mikhailov, D.I. Tetel'baum // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2007. – Vol. 38, № 1-2. – P. 16-20.
89. 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, A.N. Mikhailov D.I. Tetelbaum, A.N. Mikhailov, A.I. Belov, D.E. Nikolichev, S.Yu. Zubkov // *Surface and Interface Analysis*. – 2010. – Vol. 42, № 6-7. – P. 891-896.
90. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник / В.И. Нефедов. – М.: Химия, 1984. – 256 с.
91. Bagus, P.S. Surface core-level spectroscopy of Cu(100) and Al (100) / P.S. Bagus, G. Pacchioni, F. Parmigiani // *Phys. Rev. B*. – 1991. – Vol. 43, № 6. – P. 5172-5175.
92. Шулаков, А.С. Свойства межфазовой границы Al₂O₃/Si / А.С. Шулаков, А.П. Брайко, С.В. Букин, В.Е. Дрозд // *ФТТ*. – 2002. – Т. 46, № 10. – С. 1868-1872.
93. Kalinin, Yu.E. Electrical properties and giant magnetoresistance of CoFeB-SiO₂ amorphous granular composites / Yu.E. Kalinin, A.V. Sitnikov, O.V. Stognei, I.V. Zolotukhin, P.V. Neretin // *Mat. Scien. and Engin.: A* – 2001. – Vol. 304. – P. 941-945.
94. Золотухин, И.В. Электрическое сопротивление аморфных нанокомпозитов CoTaNb+SiO₂ / И.В. Золотухин, П.В. Неретин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней, А.В. Ситников // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2002. – № 2. – С. 7-14.
95. Терехов, В.А. Особенности электронной и атомной структуры нанокристаллов кремния в матрице алюминия / В.А. Терехов, С.К. Лазарук,

- Д.С. Усольцева, А.А. Лешок, П.С. Кацуба, И.Е. Занин, Д.Е. Спирин, А.А. Степанова, С.Ю. Турищев // ФТТ. – 2014. – Т. 56, № 12. – С. 2452-2456.
96. Зимкина, Т.М. Ультратягкая рентгеновская спектроскопия / Т.М. Зимкина, В.А. Фомичев. - Л.: ЛГУ, 1971. – 132 с.
97. Wiech, G. Electronic properties of aluminum and silicon intermetallic compounds from X-ray spectroscopy / G. Wiech, E. Zopf // Band Struct. Spectrosc. Metals and Alloys. - 1973. - P. 173-190.
98. Жураковский, Е.А. Электронная структура тугоплавких соединений / Е.А. Жураковский. - Киев: Наукова Думка, 1976. - 383 с.
99. Жураковский, Е.А. Рентгеновские спектры и электронная структура силицидов и германидов / Е.А. Жураковский, И.Н. Францевич // Киев: Наукова Думка, 1981. - 319 с.
100. Domashevskaya, E.P. Specific features of electron structures of some thin film d-silicides / E.P. Domashevskaya, Yu.A. Yurakov // Journal of electron spectroscopy and related phenomena. – 1998. – № 96, № 1-3. – P. 195-208.
101. Jia, J.J. Local partial densities of states in Ni and Co silicides studied by soft-x-ray-emission spectroscopy / J.J. Jia, T.A. Callcott, W.L. O'Brien, Q.Y. Dong, J.-E. Rubensson, D.R. Mueller, D.L. Ederer, J.E. Rowe // Phys. Rev. B. – 1991. – Vol. 43, № 6. – P. 4863-4870.
102. Ievlev, V.M. Formation of thin foil of the ordered Pd-Cu solid solution with a CsCl-type lattice during magnetron sputtering / V.M. Ievlev, A.A. Maksimenko, S.V. Kannykin, A.I. Dontsov, K.A. Solntsev, E.K. Belonogov, N.R. Roshan // Doklady Physical Chemistry. – 2014. – Vol. 457, № 2. – P. 127-130.
103. Терехов, В.А. Синхротронные исследования особенностей электронной и атомной структуры поверхностных слоев пленок оксида кремния, содержащих нанокристаллы кремния / В.А. Терехов, С.Ю. Турищев, К.Н. Панков, И.Е. Занин, Э.П. Домашевская, Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Д.Е. Николичев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 10. – С. 46-55.
104. http://altamisoft.ru/products/altami_studio/