

06:07

Особенности электронного строения и фазового состава аморфных пленок композитов $(\text{SiO}_2)_x(\text{a-Si:H})_{x-1}$ по данным рентгеноспектральных исследований

© В.А. Терехов¹, Е.В. Парина¹, Э.П. Домашевская¹,
А.С. Садчиков¹, Е.И. Теруков², Ю.К. Ундалов²,
Б.В. Сеньковский³, С.Ю. Турищев¹

¹ Воронежский государственный университет

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

³ Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: tsu@phys.vsu.ru

Поступило в Редакцию 2 июня 2015 г.

Аморфные пленки композитов $(\text{SiO}_2)_x(\text{a-Si:H})_{x-1}$ были получены с применением плазмы на постоянном токе путем изменения времени включения и выключения ее разряда. Электронное строение и фазовый состав приповерхностных слоев пленок были изучены с применением метода ультрамягкой рентгеновской спектроскопии и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения с использованием синхротронного излучения. Качественный и полуколичественный анализ фазового состава, проведенный при помощи специальной методики компьютерного моделирования, показал, что содержание кластеров a-Si:H в пленке SiO_2 с помощью изменения времени включения плазмы на постоянном токе можно регулировать в широких пределах. Замечено, что появление большого количества нанокластеров кремния в пленке $(\text{SiO}_2)_x(\text{a-Si:H})_{x-1}$ приводит к аномальному поведению спектров поглощения в результате взаимодействия синхротронного излучения с нанокластерами, размеры которых сопоставимы с длиной волны в области этого края.

Аморфные пленки SiO_2 являются одними из ключевых диэлектрических материалов в современных микро- и наноэлектронике. В настоящее время помимо технологий получения стехиометрических оксидов SiO_2 разрабатываются и технологии создания нестехиометрических субоксидов кремния SiO_x . Изменение химического состава таких соединений позволяет в широких диапазонах менять их опти-

ческие и электрические свойства. Наличие избыточного кремния при $x < 2$ в матрице субоксида, например, в результате естественного диспропорционирования, приводит к появлению кластеров кремния, содержание которых зависит от степени отклонения от стехиометрии оксидной пленки SiO_2 . Размеры этих кластеров могут быть порядка нескольких нанометров, и поэтому подобные пленки могут обладать фотолюминесценцией в видимом диапазоне, что представляет интерес для создания светоизлучающих структур в рамках кремниевой технологии и при достаточно низких температурах синтеза. Так как пленки аморфные, то для анализа их фазового состава представляют интерес рентгеноспектральные методы диагностики, чувствительные к локальному окружению атомов заданного сорта, в нашем случае кремния, который имеет в пленке различные степени окисления [1–6]. Задача данной работы состояла в исследовании электронного строения и фазового состава аморфных пленок композитов $(\text{SiO}_2)_x(a - \text{Si} : \text{H})_{x-1}$ с помощью методов рентгеновской спектроскопии.

Исследуемые пленки $(\text{SiO}_2)_x(a - \text{Si} : \text{H})_{x-1}$ при $0 < x < 2$ были получены в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе с применением многократно (до 180 раз) включаемой и выключаемой катушки магнита dc-магнетрона (магнетрона на постоянном токе) при вариации времени включения (t_{on}) и выключения. Причем для изучаемых образцов $\sum t_{on} = 1800$ s. Толщина исследуемых пленок, сформированных на кремниевой подложке, составляла порядка 400 nm. В деталях методика получения образцов приведена в [7]. Для образцов с номерами 1007, 1009 и 1003 времена включения разряда плазмы были $t_{on} = 5, 10$ и 15 s соответственно.

Анализ особенностей электронно-энергетического строения и фазового состава проводился методами ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (USXES-Ultrashort X-ray emission spectroscopy) и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES — X-ray absorption near edge structure) с использованием синхротронного излучения (СИ). В случае метода USXES можно получить информацию о локальной парциальной плотности электронных состояний в валентной зоне исследуемого материала с достаточно высоким энергетическим разрешением [1,2]. Таким образом, USXES является эффективным методом неразрушающего анализа электронной структуры и фазового состава поверхностных слоев твердого тела в диапазоне толщин от единиц до сотен нанометров [8]. Эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры были получены на лабораторном ультрамягком

спектрометре-монокроматоре РСМ-500 при анодном напряжении 3 кV, что соответствовало глубине анализа около 60 нм. Рабочий вакуум в рентгеновской трубке и в объеме спектрометра составлял $\sim 10^{-4}$ Па. Энергетическое разрешение составляло ~ 0.3 эВ.

Для качественного и полуколичественного анализа фазового состава образцов по рентгеновским эмиссионным спектрам был применен метод компьютерного моделирования с использованием ранее снятых эталонных спектров соединений, наличие фаз которых в исследуемых образцах мы изначально предполагали [9]. В данной работе мы использовали в качестве эталонов Si $L_{2,3}$ -спектры аморфного кремния (a -Si:H), диоксида кремния (SiO_2), оксидов кремния различной стехиометрии ($\text{SiO}_{1.3}$, $\text{SiO}_{0.47}$) [10].

Метод XANES позволяет получить информацию о распределении локальной парциальной плотности свободных электронных состояний вблизи дна зоны проводимости [8,11]. Экспериментальные рентгеновские спектры XANES вблизи $L_{2,3}$ -края поглощения Si были получены на Российско-Германском канале RGBL синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Германия). Спектры XANES регистрировались методом измерения компенсационного тока с образца [12,13]. Вакуум в рабочих камерах станций RGBL составлял $\sim 10^{-7}$ Па, аппаратурное уширение 0.1 эВ. Для данного метода глубина информативного слоя ~ 5 нм [12] в области $L_{2,3}$ -краев кремния.

На рис. 1 представлены эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры трех образцов, которые существенно отличаются друг от друга по форме спектральной кривой, а также эталонные SiO_2 и a -Si:H. Из рисунка видно, что в зависимости от времени включения dc-плазмы (плазмы на постоянном токе) характер распределения валентных электронов сильно меняется. При малом времени t_{on} форма спектра приближается к спектру SiO_2 с наличием двух хорошо выраженных максимумов при 89 эВ (B) и 95 эВ (A) (рис. 1, образец 1007), что свидетельствует о малом содержании нанокластеров кремния (ncl -Si) в пленке [7]. В пленках, полученных при большем времени включения dc-плазмы, в Si $L_{2,3}$ -спектрах явно увеличивается интенсивность в области 90–92 эВ, что соответствует увеличению вклада спектра a -Si:H (рис. 1) и, следовательно, росту содержания нанокластеров кремния в образце. Используя компьютерное моделирование спектров [9], результаты которого приведены на тех же спектрах тонкой линией, была проведена оценка содержания в этих пленках оксидной фазы a – SiO_x :H и включений кластеров аморфного кремния ncl -Si в виде отдельной фазы.

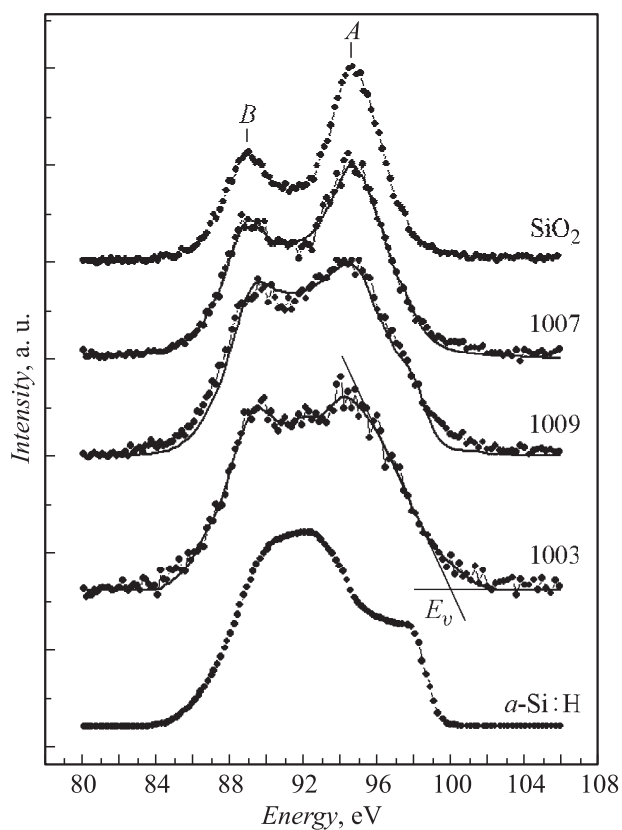


Рис. 1. Ультрафиолетовые рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры образцов $(\text{SiO}_2)_x(\text{a-Si:H})_{x-1}$ и эталонных образцов SiO_2 и a-Si:H . Точками обозначены экспериментальные спектры, сплошной линией — смоделированные спектры.

Связывая значения содержания аморфного кремния в образцах с технологическими особенностями получения, нами отмечено, что для трех исследованных пленок содержание ncl-Si коррелирует с временем включения разряда dc-плазмы. Для образца 1007 время включения t_{on} составляло 5 s при содержании кремния 14 mol.%, для 1009 — 10 s (45 mol.%), а для 1003 — 15 s (53 mol.%). По нашему мнению, это

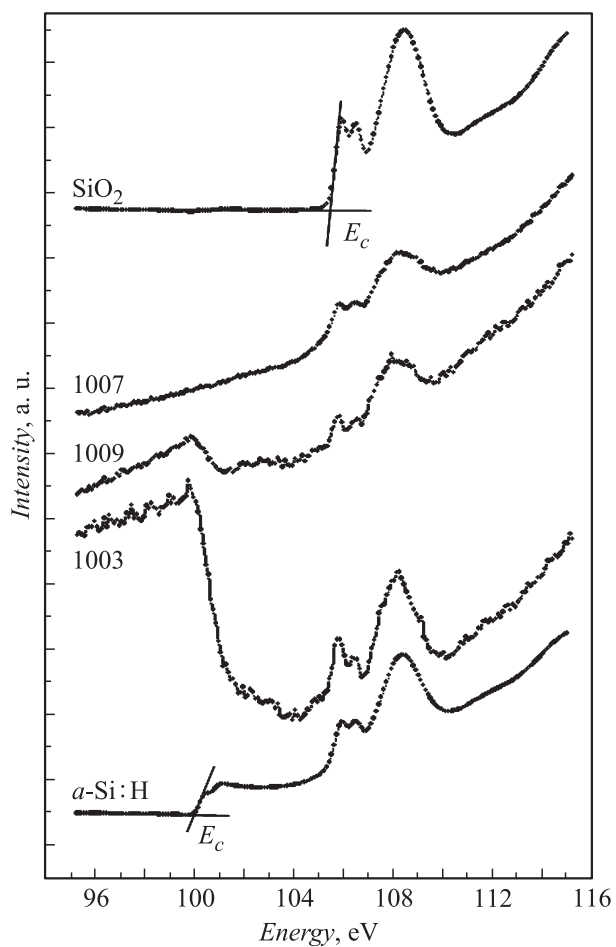


Рис. 2. $\text{Si } L_{2,3}$ XANES-спектры исследуемых образцов $(\text{SiO}_2)_x(\text{a-Si:H})_{x-1}$ и эталонных образцов SiO_2 и a-Si:H .

является закономерным результатом, ведь образование зародышей нанокластеров кремния происходит при непосредственной диссоциации силана (SiH_4) в активной плазме. Следовательно, содержание $ncl\text{-Si}$ должно быть тем выше, чем дольше было время включения разряда.

Спектры ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения кремния, полученные для тех же образцов, имеют ряд особенностей по сравнению с эталонными спектрами $a\text{-Si:H}$ и SiO_2 (рис. 2).

Для образца 1007 с минимальным содержанием $nc\text{-l-Si}$ ($\sim 14 \text{ mol.}\%$) характер спектра XANES соответствует оксиду кремния SiO_2 , ($h\nu \geq 105 \text{ eV}$) с тремя хорошо выраженными особенностями. При этом в спектрах этого образца отсутствует структура в области элементарного кремния, что обусловлено его малой концентрацией в пленке.

Для образцов 1009 и 1003, содержащих большое количество $nc\text{-l-Si}$, в области 100 eV , что соответствует краю рентгеновского поглощения элементарного кремния, наблюдается резкий провал интенсивности спектров. Сопоставляя характер спектров XANES с данными USXES о содержании аморфного кремния, можно заметить, что глубина провала растет с увеличением содержания $nc\text{-l-Si}$ в образце. Появление такого провала в интенсивности спектров может быть связано с особенностями взаимодействия синхротронного излучения нанометрового диапазона с содержащим нанокластеры образцом. Подобные провалы наблюдались ранее в $\text{Si } L_{2,3}$ -спектрах пленок SiO_2 с нанокристаллами кремния [14] и связывались с проявлением эффекта аномального упругого рассеяния рентгеновских фотонов на нанокристаллах [15], размеры которых сопоставимы с длиной волны. Поэтому по аналогии можно предположить, что наличие этого провала в спектре пленки обусловлено тем, что аморфный кремний содержится в виде малых кластеров.

Методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии проведен качественный и полуколичественный анализ состава исследуемых пленок, определен фазовый состав. Показано, что содержание $nc\text{-l-Si}$ в пленке $(\text{SiO}_2)_x(a\text{-Si:H})_{x-1}$ с помощью изменения времени включения dc-плазмы можно регулировать в широких пределах. Методом XANES показано, что появление большого количества нанокластеров кремния в пленке $(\text{SiO}_2)_x(a\text{-Si:H})_{x-1}$ приводит к аномальному поведению спектра в области края рентгеновского поглощения элементарного кремния в результате взаимодействия СИ с нанокластерами, размеры которых сопоставимы с длиной волны в области этого края.

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

Список литературы

- [1] *Domashevskaya E.P., Golikova O.A., Terekhov V.A., Trostyanskii S.N.* // J. Non-Cryst. Solids. 1987. V. 90. P. 135–138.
- [2] *Shulakov A.S.* // Cryst. Res. Technol. 1988. V. 23. N 6. P. 835–838.
- [3] *Terekhov V.A., Kashkarov V.M., Turishchev S.Yu., Pankov K.N., Volodin V.A., Efremov M.D., Marin D.V., Cherkov A.G., Goryainov S.V., Korchagin A.I., Cherepkov V.V., Lavrukhin A.V., Fadeev S.N., Salimov R.A., Bardakhanov S.P.* // J. Mater. Sci. Eng. B. 2008. V. 147. N 2–3. P. 222–225.
- [4] *Zatsepin D.A., Kaschieva S., Zier M., Schmidt B., Fitting H.-J.* // Phys. Status Solidi A. 2010. V. 207. N 3. P. 743–747.
- [5] *Terekhov V.A., Turishchev S.Yu., Pankov K.N., Zanin I.E., Domashevskaya E.P., Tetelbaum D.I., Mikhailov A.N., Belov A.I., Nikolichev D.E., Zubkov S.Yu.* // Surf. Interface Anal. 2010. V. 42. P. 891–896.
- [6] *Турищев С.Ю., Терехов В.А., Нестеров Д.Н., Колтыгина К.Г., Сиваков В.А., Домашевская Э.П.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 7. С. 81–88.
- [7] *Гусев О.Б., Вайнштейн Ю.С., Ундалов Ю.К., Ельцина О.С., Трапезникова И.Н., Теруков Е.И., Сресели О.М.* // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94. В. 5. С. 402–405.
- [8] *Зимкина Т.М., Фомичев В.А.* Ультратонкая рентгеновская спектроскопия. Л.: ЛГУ, 1971. 132 с.
- [9] *Terekhov V.A., Kashkarov V.M., Manukovskii E.Yu., Schukarev A.V., Domashevskaya E.P.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2001. V. 114–116. P. 895–900.
- [10] *Wiech G., Feldhutter H.-O., Simunek A.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. N 12. P. 6981–6989.
- [11] *Руми М.А., Лукирский А.П., Щемелев В.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1961. Т. 25. N 8. С. 1060.
- [12] *Kasrai M., Lennard W.N., Brunner R.W., Bancroft G.M., Bardwell J.A., Tan K.H.* // Appl. Surf. Sci. 1996. V. 99. P. 303–312.
- [13] *Stohr J.* NEXAFS spectroscopy. Berlin: Springer, 1996. P. 403.
- [14] *Терехов В.А., Турищев С.Ю., Панков К.Н., Занин И.Е., Домашевская Э.П., Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н., Белов А.И., Николчев Д.Е.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 10. С. 46–55.
- [15] *Terekhov V.A., Tetelbaum D.I., Spirin D.E., Pankov K.N., Mikhailov A.N., Belov A.I., Ershov A.V., Turishchev S.Yu.* // J. Synchrotron Rad. 2014. V. 21. P. 209–214.