

Фазово-структурные превращения в пленках SiO_x в процессе вакуумных термообработок

© И.П. Лисовский, И.З. Индутный[†], Б.Н. Гненный, П.М. Литвин,
Д.О. Мазунов, А.С. Оберемок, Н.В. Сопинский, П.Е. Шепелявый

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

(Получена 25 марта 2002 г. Принята к печати 15 мая 2002 г.)

С использованием методов гравиметрии, инфракрасной спектроскопии, многоугловой эллипсометрии и микроскопии атомных сил проведено исследование термостимулированной трансформации структуры кремний-кислородной фазы в слоях SiO_x , приводящей к образованию нановключений кремния. Показано, что вакуумная термообработка приводит к увеличению концентрации кислородных мостиков в структурной сетке оксида, окисел уплотняется, сглаживается рельеф его поверхности. Выделение фаз кремния и диоксида кремния происходит в результате процесса перехода кислорода от слабо окисленных молекулярных кластеров (SiOSi_3) к сильно окисленным (SiO_3Si). Анализ эллипсометрических данных в рамках модели эффективной среды позволил оценить доли выделившихся фаз кремния и диоксида кремния.

1. Введение

Исследования диэлектрических и оптических свойств аморфных пленок оксидов кремния (SiO_x), которые интенсивно проводились на протяжении последних трех десятилетий (см., например, [1–5]), были обусловлены в основном широким использованием таких слоев в качестве пассивирующих, изолирующих и антиотражательных покрытий. В настоящее время интерес к изучению этого материала возрождается в связи с возможностью получения нановключений кремния в матрице SiO_x в результате термообработок. В последние годы, в частности, обнаружены полосы фотолюминесценции, обусловленные образованием нанокристаллитов Si в отожженных пленках SiO_x , полученных методом плазмохимического осаждения [6,7].

Недавно в работе [8] наблюдалась фотолюминесценция (полосы 650 и 730 нм) в отожженных пленках оксида кремния, полученных с использованием технологии вакуумного термического распыления SiO, которая является весьма перспективной для производства дисплеев на основе кремния с большой площадью свечения. Указанный эффект объяснялся созданием в результате термообработок нановключений кремния, структура которых (аморфная или кристаллическая) зависит от температуры отжига. Появление подобных кремниевых включений в принципе хорошо согласуется с известным явлением расслоения SiO_x на фазы кремния и двуокиси кремния при повышенных температурах [1,4]: $2\text{SiO}_x \rightarrow x\text{SiO}_2 + (2-x)\text{Si}$. Поэтому изучение фазово-структурных трансформаций оксидов кремния при нагревании имеет принципиальный характер с точки зрения понимания механизмов формирования нановключений кремния в матрице оксида.

Поведение при отжигах характеристик слоев SiO_x , полученных с использованием технологии вакуумного термического распыления SiO, исследовалось ранее достаточно детально в ряде работ [3,5,8–10]. При этом, как

правило, термообработки проводились в окислительной среде (обычно в воздухе), в частности, с целью получения широкого спектра пленок с различными значениями индекса стехиометрии. Однако подобный подход не позволяет проследить фазовое расслоение собственно материала пленки при тепловом воздействии из-за притока постороннего кислорода и связанного с этим процесса доокисления пленки. В случае проведения отжигов в вакууме [8,10] основное внимание уделялось проявлению и характеристике включений кремния. В то же время важную дополнительную информацию о механизме образования этих включений должен дать анализ термостимулированных изменений структуры и состава кремний-кислородной фазы. В связи с этим в настоящей работе были проведены комплексные исследования изменения структурных свойств пленок SiO_x в результате вакуумных термообработок, приводящих, как было показано ранее [8], к образованию кремниевых нановключений.

2. Методика эксперимента

Слои SiO_x получались путем термического распыления в вакууме при остаточном давлении $(1-2) \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. монооксида кремния чистотой 99.9% производства фирмы Cegac Inc. В качестве подложки использовались двусторонние полированные пластины кремния. В процессе напыления температура подложки составляла 150°C . Толщина пленок, изменявшаяся в диапазоне $d = 1-3$ мкм, и скорость напыления определялись первоначально методом кварцевого осциллятора (с точностью 3%). Скорость напыления составляла обычно величину $8-10$ нм/с. В дальнейшем значения толщины пленки уточнялись (до 5 нм) с помощью профилометра Dektak 3030. Часть образцов подвергалась термообработке в вакууме при остаточном давлении $(1-2) \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. при температуре 700°C в течение 20 мин.

[†] E-mail: indutnyy@isp.kiev.ua

Вес пленок измерялся непосредственно после процессов напыления и отжига с использованием аналитических весов Oertling NA164 с точностью 10^{-4} г. Это позволяло нам рассчитать плотность (ρ) исследовавшихся слоев SiO_x.

Показатели преломления (n) и поглощения (k) пленок определялись с помощью многоугловых измерений на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М (длина волны 632.8 нм). При расчете значений n и k для пленки окисла в качестве оптических констант подложки использовались известные значения для монокристаллического кремния [11].

Спектры инфракрасного (ИК) пропускания измерялись в диапазоне $800-1400$ см⁻¹ с использованием автоматизированного спектрометра ИКС-25М. В качестве образца сравнения использовалась кремниевая подложка без напыленной пленки окисла. Как известно, в указанном диапазоне располагается основная полоса поглощения SiO_x (положение максимума ν_M изменяется в пределах волновых чисел $1000-1100$ см⁻¹). Эта полоса разлагалась на гауссовы профили, основные характеристики которых (положение максимумов и интенсивность) анализировались в рамках модели случайных связей с целью определения содержания молекулярных комплексов Si-O_y-Si_{4-y} ($1 \leq y \leq 4$) в структурной сетке SiO_x согласно подходу, предложенному нами ранее [12–14]. Точность разложения характеризовалась величиной среднеквадратичного отклонения суммы гауссианов от экспериментальной кривой, которая в наших экспериментах не превышала 10^{-2} .

Морфология поверхности пленок окисла исследовалась с использованием атомно-силового микроскопа DI NanoScope IIIa. Измерения проводились в режиме периодического контакта, использовались кремниевые зонды фирмы NT-MDT марки CSG10 с золотым отражающим покрытием. Номинальный радиус кривизны острия зонда составлял 10 нм. Некоторые образцы перед измерениями выдерживались до 5 мин в 1%-м растворе плавиковой кислоты с целью вытравливания фазы SiO₂.

3. Результаты и обсуждение

Исходные пленки SiO_x обладали характеристиками (см. табл. 1), достаточно хорошо коррелирующими с полученными для данного материала в других работах [2,3,15]. Последующая термообработка в вакууме существенно повлияла на все характеристики материала. Уменьшилась (на 7–9%) толщина отожженных пленок, причем их вес остался неизменным. Достигнутое в результате отжига значение плотности (2.09 г/см³) практически совпадает с результатами расчета (2.1 г/см³) для SiO [16], а также с величиной 2.16 г/см³ [3] для пленок, напылявшихся в достаточно высоком выкуме ($5 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст.).

На рис. 1 представлены спектры пропускания исходной и отожженной пленок SiO_x. Видно, что в ре-

Таблица 1. Характеристики исследованных пленок SiO_x

Характеристики	Исходная пленка	Отожженная пленка
Плотность, г/см ³	1.90 ± 0.07	2.09 ± 0.10
Показатель преломления	1.99 ± 0.03	1.90 ± 0.01
Показатель поглощения	$(6.9 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$(9 \pm 1) \cdot 10^{-3}$
Положение максимума полосы поглощения, см ⁻¹	1023	1053

зультате отжига основная полоса поглощения окисла заметно сдвигается в высокочастотную область (см. табл. 1) и ее площадь существенно возрастает. Первый факт обычно связывают с изменением фазового состава пленки окисла [1,3]. Более того, используя положение максимума полосы пропускания ν_M и известные данные по зависимости x от ν_M , полученные для окислов, выраженных по той же технологии [3,17], можно оценить состав окисла. Подобная оценка показала, что в исследовавшихся пленках SiO_x до и после отжига $x \approx 1.25$ и 1.54 соответственно. Таким образом, в процессе термического нанесения пленок SiO_x происходит частичное окисление распыляющихся кластеров SiO в атмосфере остаточных газов. Дальнейшее изменение фазового состава пленки в процессе вакуумной термообработки протекает в результате частичного разложения оксида кремния на фазы кремния и диоксида кремния [1,8], что и приводит к увеличению эффективного значения индекса стехиометрии.

Характеристики элементарных составляющих гауссовой формы, полученных в результате математического разложения спектральных кривых оптической плотности соответствующих полос пропускания, представлены в табл. 2. Основные параметры составляющих (их число,

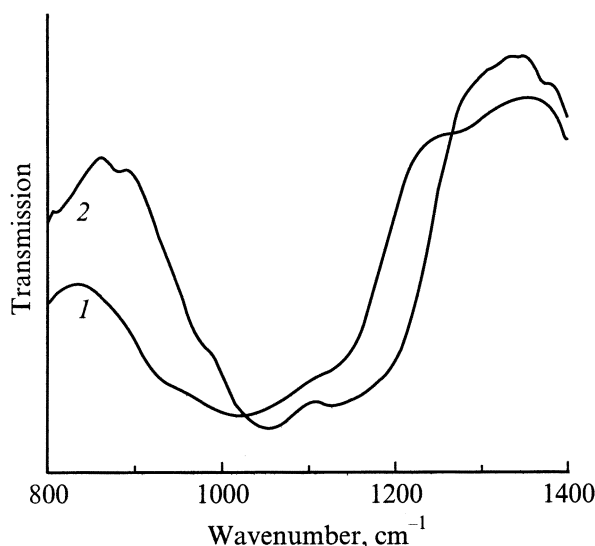


Рис. 1. Спектры оптического пропускания исходной (1) и отожженной (2) пленок SiO_x.

Таблица 2. Характеристики элементарных полос поглощения пленок SiO_x

Полоса	Положение максимума, см^{-1}	Угол связи Si–O–Si, град	Тип колебаний	Природа	Площадь, отн.ед.	
					до отжига	после отжига
0	940			SiOH	18.0	6.7
1	995	115	TO	SiOSi ₃	21.6	19.2
2	1033	127	TO	SiO ₂ Si ₂	12.0	16.1
3	1067	136	TO	SiO ₃ Si	14.0	20.0
4	1100	145	TO	SiO ₄	10.1	16.8
5	1145	115	LO	SiOSi ₃	19.8	28.2
6	1205	126	LO	SiO ₂ Si ₂	–	24.0

положение максимума и полуширина) практически совпадают с полученными ранее для пленок SiO_x , нанесенных по CVD-технологии [12,13], слоев SiO_x , полученных при ионной модификации SiO_2 [18], а также для пленок SIPOS (поликристаллический кремний, легированный кислородом) [19]. Этот факт наряду с проведенным в указанных работах детальным анализом однозначности результатов операции математического разложения спектров поглощения позволяет заключить, что приведенные данные достаточно надежны. Из представленных результатов видно, что основная полоса поглощения окисла является в основном суммой 4 профилей, обусловленных поперечными валентными колебаниями мостикового кислорода, входящего в состав молекулярных комплексов $\text{Si-O}_y\text{-Si}_{4-y}$ ($1 \leq y \leq 4$). Полосы, связанные с продольными валентными колебаниями связи Si–O (5 и 6), обусловлены движением атомов мостикового кислорода, входящего в состав тех же структурных элементов, что и полосы поперечных оптических фононов (TO) 1 и 2 соответственно. Термообработка слоев SiO_x приводит к существенному перераспределению интенсивностей элементарных полос (как следствие, к изменению площадей, охватываемых полосами) (см. табл. 2). В частности, снижается вклад полосы, связанной с комплексами SiOSi_3 , и, напротив, возрастает доля колебаний, обусловленных мостиковым кислородом, входящим в состав комплексов SiO_3Si и SiO_4 . Отметим, что этот факт и приводит к отмеченному выше смещению суммарной полосы поглощения в высокочастотную область. Это может означать, что в результате отжига SiO_x происходит распад молекулярных комплексов слабо окисленного кремния и образование как кластеров кремния, так и кластеров содержащих сильно окисленный кремний. Подобный эффект наблюдался ранее для пленок SiO_x , нанесенных по CVD-технологии [12,13], а также для пленок SIPOS [19] и является, по-видимому, родственным процессу образования кислородных преципитатов при отжигах образцов монокристаллического кремния [20]. Существенное увеличение интенсивности полос продольных оптических фононов (LO) в результате отжига, наблюдавшееся ранее и в работах [9,10], также может быть связано с гетерогенностью отожженной пленки за счет образования фаз различного состава.

Отмеченных полос, связанных с валентными колебаниями атомов мостикового кислорода в осциллирующей „молекуле“ Si–O–Si, однако, оказалось недостаточно для описания низкочастотного крыла основной полосы поглощения. Элементарная полоса 0 (ее параметры совпадают с приведенными в [21]) обусловлена комплексами SiOH. Их появление в исходной пленке SiO_x объясняется, по-видимому, наличием паров воды (или водорода) в остаточных газах (или в порошке SiO). Существенное уменьшение вклада соответствующего профиля в спектры отожженных пленок коррелирует с результатами [21] — там исчезновение полосы $\sim 940 \text{ см}^{-1}$, связанное с распадом групп SiOH, наблюдалось в результате отжига слоев оксида кремния при 800°C в течение 1 ч.

Отмеченное выше существенное ($\sim 30\%$) возрастание общей площади основной полосы поглощения пленок SiO_x в результате термообработки свидетельствует об увеличении общего числа осцилляторов, т.е. концентрации атомов мостикового кислорода. Подобный эффект может возникнуть вследствие образования мостиков Si–O–Si в результате залечивания оборванных связей кремния и кислорода, как изначально существовавших в свежеприготовленной пленке окисла, так и образовавшихся при распаде комплексов SiOH. Этот вывод хорошо согласуется, в частности, с результатами измерений механических характеристик исследованных пленок. Согласно им, исходный слой SiO_x характеризуется достаточно рыхлой структурой, т.е. обладает большим количеством оборванных связей кремния и кислорода. Действительно, измерения электронного парамагнитного резонанса показали наличие высокой концентрации P_b -центров в аналогичных образцах [8].

Трансформация рельефа поверхности пленок SiO_x при отжиге показана на рис. 2. Видно, что в результате термообработки шероховатость поверхности уменьшается.

Образование в отожженной пленке SiO_x кластеров сильно окисленного кремния, проявившееся при анализе формы ИК спектров, можно видеть при обработке поверхности образцов в плавиковой кислоте, подобно тому, как это наблюдалось ранее [13] для слоев SiO_x , полученных по CVD-технологии. С этой целью мы использовали травление поверхности некоторых пленок

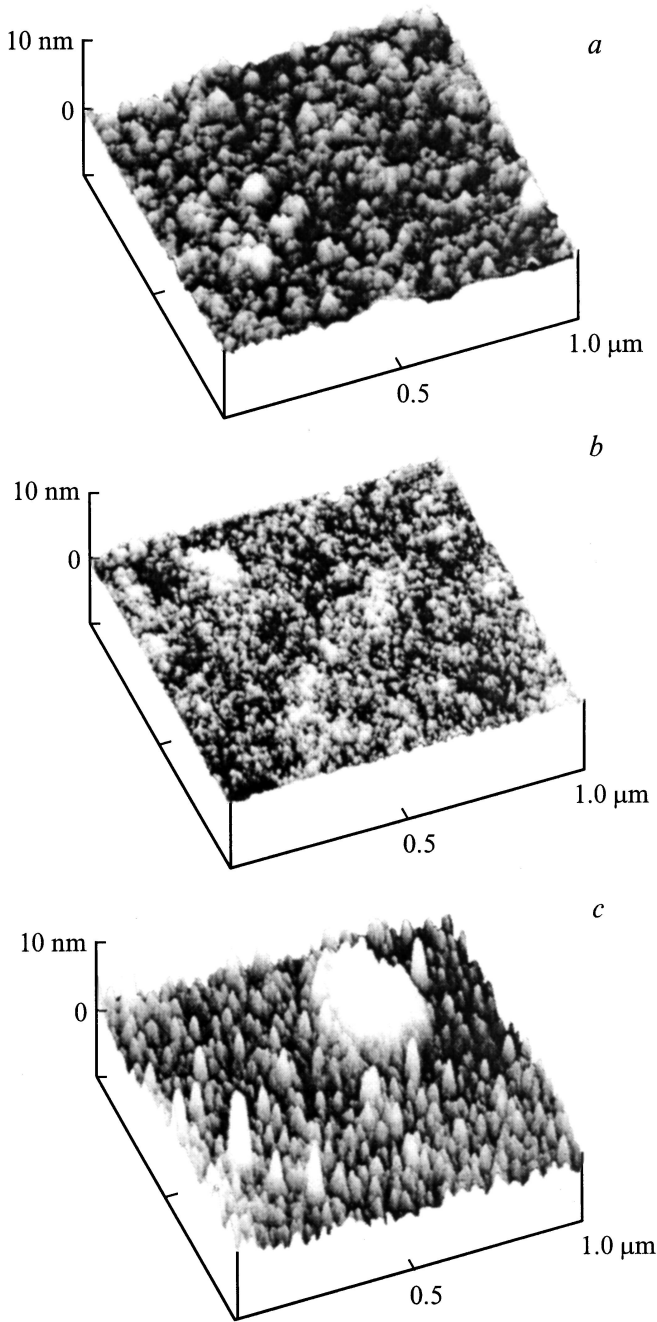


Рис. 2. Трехмерные изображения поверхности пленок SiO_x в атомно-силовом микроскопе. *a* — исходная поверхность, *b* — поверхность после отжига, *c* — поверхность после отжига и последующего травления в течение 5 мин.

в 1%-м растворе HF. Изменение нанорельефа поверхности отожженного образца вследствие последующего травления иллюстрирует рис. 2, *c*. Видно, что после воздействия травителя на поверхности отожженного образца ее шероховатость существенно возрастает и даже превышает таковую в случае исходной пленки. Учитывая известный факт, что раствор плавиковой кислоты не травит кремний, слабо травит оксид ($x < 2$) и хорошо

травит диоксид кремния, представленные результаты наглядно свидетельствуют о фазовых перестройках, протекающих по крайней мере на поверхности пленок SiO_x при термообработке в вакууме и приводящих к возникновению включений SiO₂.

Таким образом, суммируя полученные результаты, можно заключить, что свеженапыленные пленки SiO_{1.25} характеризовались достаточно рыхлой структурой с большим числом оборванных связей, частично насыщенных гидроксильными комплексами и сравнительно высоким содержанием молекулярных кластеров SiOSi₃. Последующая вакуумная термообработка вызывает уход гидроксидов и замыкание оборванных связей кремния и кислорода, что приводит, в частности, к увеличению концентрации кислородных мостиков в структурной сетке окисла, окисел уплотняются, сглаживается рельеф его поверхности. Одновременно слабо окисленные молекулярные кластеры (в основном SiOSi₃) начинают терять кислород, трансформируясь в тетраэдры SiSi₄ за счет образования новых кремний-кремниевых связей. Освободившийся кислород, взаимодействуя с сильно окисленными молекулярными кластерами (например, SiO₃Si), приводит к их трансформации в кремний-кислородные тетраэдры SiO₄, увеличивая число „молекул“ диоксида кремния в пленке окисла. Результатом обоих процессов становится локальное выделение фаз элементарного кремния и диоксида кремния в матрице SiO_x.

Используя модель эффективной среды, мы провели расчеты оптических постоянных (n и k) отожженных пленок SiO_x. При этом предполагалось, что отожженные пленки состояли из трех фаз: матрицы SiO_x и локализованных в ней включений SiO₂ и Si. Для этого случая формулу Максвелла–Гарнетта можно представить в виде [22]

$$(\epsilon - \epsilon_1)/(\epsilon + 2\epsilon_1) = f_2(\epsilon_2 - \epsilon_1)/(\epsilon_2 + 2\epsilon_1) + f_3(\epsilon_3 - \epsilon_1)/(\epsilon_3 + 2\epsilon_1), \quad (1)$$

где ϵ , ϵ_1 , ϵ_2 и ϵ_3 — комплексные диэлектрические проницаемости ($\epsilon_i = (n_i + ik_i)^2$) композита SiO_x/SiO₂/Si, матрицы SiO_x, включений SiO₂ и Si соответственно, f_1 , f_2 и f_3 — объемные доли этих же фаз.

После несложных преобразований можно получить

$$\epsilon = \epsilon_1(1 + 2A)/(1 - A), \quad (2)$$

где $A = f_3[a(\epsilon_2 - \epsilon_1)/(\epsilon_2 + 2\epsilon_1) + (\epsilon_3 - \epsilon_1)/(\epsilon_3 + 2\epsilon_1)]$, $a = f_2/f_3$.

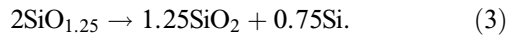
Выражение (2) было использовано для расчета зависимостей показателей преломления и поглощения трехфазного композита от объемной доли образовавшихся кремниевых включений. При выполнении расчетов принимались во внимание следующие обстоятельства.

Во-первых, величина $a = f_2/f_3$ зависит от состава исходной пленки SiO_x (т.е. от значения x), однако в каждом конкретном случае ее несложно оценить.

Таблица 3. Значения оптических постоянных кремниевых включений

Вид Si-фазы	n_3	k_3	Литература
<i>c</i> -Si	3.88	0.019	[11]
<i>a</i> -Si, пленка ~ 60 нм	4.20	0.41	[24]
<i>a</i> -Si, пленка ~ 1 нм	2.50	0.30	[25]

В частности, в нашем случае ($x \approx 1.25$) полный распад окисла на фазы SiO_2 и Si описывается выражением



Так как плотности SiO_2 и Si (2.217 и 2.328 г/см³ соответственно [16]) различаются слабо (в пределах 10%), можно считать, что образовавшиеся объемы фаз пропорциональны соотношению их масс. Используя известные значения молекулярных весов созданных компонент и принимая во внимание коэффициенты в схеме реакции (3), нетрудно найти соотношение объемов образовавшихся фаз SiO_2 и Si: $a \approx 3.75$.

Во-вторых, если с выбором оптических констант стеклообразной фазы SiO_2 проблем не возникает и были использованы данные [23] ($n_2 \approx 1.46$, $k_2 \approx 0$ при длине волны 632.8 нм), то значения оптических констант для кремниевых включений существенно зависят как от структурного состояния Si, так и от размеров указанных включений. Поэтому расчет зависимостей $n(f_3)$ и $k(f_3)$ проводился для трех случаев: 1) включения кристаллического Si (использованы оптические постоянные для монокристаллов кремния [11]), 2) включения аморфного Si (использованы оптические постоянные пленок аморфного кремния толщиной десятки нанометров [24]), 3) нановключения аморфного Si (использованы оптические постоянные пленки аморфного кремния толщиной 1 нм [25]). Использованные значения оптических постоянных n_3 , k_3 кремниевой фазы приведены в табл. 3. В качестве оптических констант матрицы $\text{SiO}_{1.25}$ были использованы результаты эллипсометрических измерений, проведенных на исходных (неотожженных) образцах (табл. 1).

Полученные результаты представлены на рис. 3. Из рисунка следует, что полученное при эллипсометрических измерениях значение показателя преломления для отожденного образца ($n = 1.9$) ни при каких возможных значениях f_3 ($0 \leq f_3 \leq 21.1$) не удовлетворяет расчетным зависимостям $n(f_3)$ для пленок с включениями аморфного кремния (рис. 3, *a*, кривая 2). Согласно эксперимента с расчетами возможно для композита с включениями кристаллического (рис. 3, *a*, кривая 1) и нановключениями аморфного кремния (рис. 3, *a*, кривая 3). Для кристаллических включений значение $n = 1.9$ достигается при объемной доле включений $f_3 = 18.2\%$, при этом объемные доли SiO_2 и $\text{SiO}_{1.25}$ составляют 68 и 13.8% соответственно. Усредненному составу матрицы в таком композите Si/SiO_y соответствует $y = (1.84 \pm 0.09)$. Это значение существенно

выше содержания кислорода, полученного из зависимости положения максимума ИК полосы поглощения ($y = 1.54$). Кроме того, при образовании кристаллических включений эффективный показатель поглощения композита должен уменьшаться (рис. 3, *b*, кривая 1), в то время как экспериментально наблюдается его некоторое увеличение (табл. 1).

В случае нановключений аморфного кремния согласие с экспериментом достигается при объемных долях фаз Si, SiO_2 и $\text{SiO}_{1.25}$ в отожденном образце, равных 6.8, 25.3 и 67.9% соответственно. При этом усредненная концентрация кислорода в матрице $\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1.25}$ составляет $y = (1.43 \pm 0.06)$, что достаточно близко к оценке состава матрицы по положению ИК полосы. Эффективный показатель поглощения композита такого состава составляет $2.2 \cdot 10^{-2}$, т.е. в 2.4 раза превышает экспериментально наблюдаемую величину (табл. 1). Такое отличие может быть объяснено тем обстоятельством, что в расчете эффективного показателя поглощения использовались оптические характеристики тонких слоев Si. Вместе с тем включения, которые формируются в процессе отжига, представляют собой мелкие кластеры, удельный вес поверхностных атомов в которых значительно превышает долю таких атомов в пленке. Образование Si-O-связей на поверхности кластера приводит к уменьшению эффективного показателя поглощения таких кластеров по сравнению с пленкой. Аналогичные эффекты наблюдались и на других структурах. Напри-

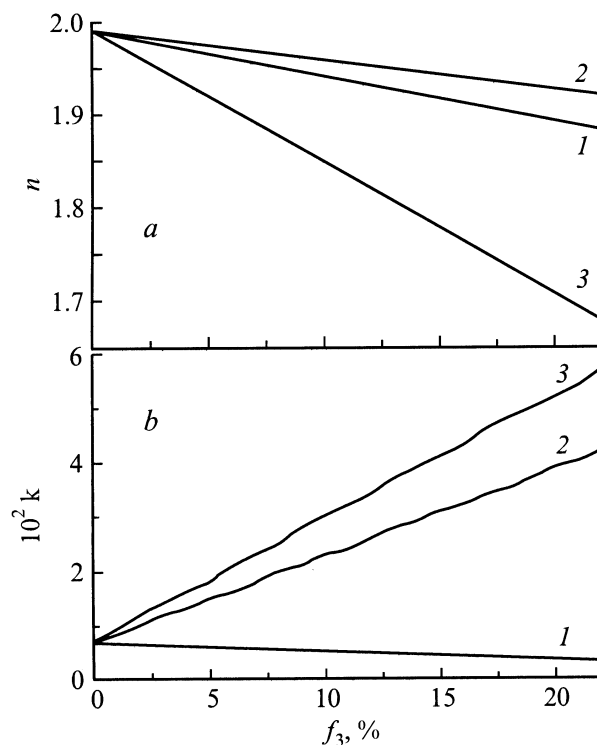


Рис. 3. Рассчитанные зависимости показателей преломления n (*a*) и поглощения k (*b*) для длины волны 632.8 нм трехфазного композита $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ от объемной доли кремниевых включений различного типа. Пояснения в тексте.

мер, в наночастицах халькогенидного стекла размером ~ 1–2 нм коэффициент поглощения в области края межзонных переходов существенно уменьшался (в 2–4 раза) по сравнению с пленкой того же стекла [26].

Таким образом, наилучшее согласие рассчитанных значений эффективных оптических параметров отожженной пленки с измеренными характеристиками удается достичь при использовании в качестве оптических постоянных кремниевых включений значений для нанометровой аморфной пленки. Это обстоятельство согласуется с полученными ранее экспериментальными данными [8], свидетельствующими об аморфной структуре нановключений кремния, образованных в результате термообработки при аналогичном режиме.

4. Заключение

В результате отжига нанесенной термическим испарением пленки SiO_x происходят существенные изменения ее физических свойств, связанные с изменением структуры. В частности, увеличивается плотность, показатель поглощения, в то же время уменьшается показатель преломления. Анализ особенностей термостимулированных изменений ИК спектров и моделирование эффективных оптических постоянных отожженных пленок позволяют заключить, что в результате отжига происходит заживление оборванных связей кремния и кислорода, как изначально существовавших в свежеприготовленной пленке окисла, так и образовавшихся при распаде комплексов SiOH, что приводит к уплотнению слоя. Кроме того, происходит распад молекулярных комплексов слабо окисленного кремния и образование фаз, содержащих сильно окисленный кремний и нанокластеры аморфного кремния.

Авторы выражают благодарность В.Г. Литовченко за плодотворное участие в обсуждении результатов работы.

Список литературы

- [1] K. Hubner. Phys. St. Sol. (a), **61** 665 (1980).
- [2] A.L. Shabalov, M.S. Feldman. Thin Sol. Films, **110**, 215 (1983).
- [3] M. Nakamura, Y. Mochizuki, K. Usami, Y. Itoh, T. Nozaki. Sol. St. Commun., **50**, 1079 (1984).
- [4] F. Rochet, G. Dudour, H. Roulet, B. Pelloie, J. Perriere, E. Fogarassy, A. Slaoui, M. Froment. Phys. Rev. B, **37**, 6468 (1988).
- [5] G. Hollinger, Y. Jugnet, T.M. Duc. Sol. St. Commun., **22**, 277 (1977).
- [6] Ф.Н. Тимофеев, А. Айдинли, Ш. Сюзар, Р. Эллиолтиоглы, М. Гюре, К. Тюркоглы, В.Н. Михайлов, И.Н. Тимофеев. Письма ЖТФ, **20**, 79 (1994).
- [7] T. Inokuma, Y. Wakayama, T. Muramoto, R. Aoki, Y. Kurata, S. Hasegawa. J. Appl. Phys., **83**, 2228 (1998).
- [8] В.Я. Братусь, В.А. Юхимчук, Л.И. Бережинский, М.Я. Валах, И.П. Ворона, И.З. Индутный, Т.Т. Петренко, П.Е. Шепелявый, И.Б. Янчук. ФТП, **35**, 854 (2001).
- [9] Л.И. Бережинский, Н.В. Сопинский, В.С. Хомченко. ЖПС, **68**, 103 (2001).

- [10] H. Rinnert, M. Vergant, A. Burneau. J. Appl. Phys., **89**, 237 (2001).
- [11] D.F. Edwards. In: *Handbook of optical constants of solids*, ed. by E.D. Palik (Academic Press Inc., 1985) p. 547.
- [12] L.P. Lisovskyy, V.G. Litovchenko, V.B. Lozinskii, S.I. Frolov, H. Flietner, W. Fussel, E.G. Schmidt. J. Non-Cryst. Sol., **187**, 91 (1995).
- [13] И.П. Лисовский. УФЖ, **43**, 949 (1998).
- [14] G.P. Romanova, V.G. Litovchenko, A.A. Efremov, I.P. Lisovskyy, P.I. Didenko, J. Liday, M. Vesely. Proc. 10th Int. Conf. SIMS-X (Münster, Germany, 1995) p. 701.
- [15] A. Cachard, J.A. Roger, J. Pivot, C.H.S. Dupuy. Phys. St. Sol. (a), **5**, 637 (1971).
- [16] W.Y. Ching. Phys. Rev. B, **26**, 6610 (1982).
- [17] А.Л. Шабалов, М.С. Фельдман, М.З. Баширов. Изв. АН АзССР, **3**, 78 (1986).
- [18] I.P. Lisovskyy, V.G. Litovchenko, V.B. Lozinskii, V.P. Melnik, S.I. Frolov. Thin Sol. Films, **247**, 264 (1994).
- [19] I.P. Lisovskyy, V.G. Litovchenko, B.M. Gnenny, D.O. Mazunov, W. Fussel, A.E. Kiv, T.I. Maximova, V.M. Soloviev. Phys. Low-Dim. Structur., **7/8**, 113 (2001).
- [20] A. Borghesi, B. Pivak, A. Sassella, A. Stella. J. Appl. Phys., **77**, 4169 (1995).
- [21] В.А. Скрышевский, В.П. Толстой. *Инфракрасная спектроскопия полупроводниковых структур* (Киев, Лыбидь, 1991).
- [22] R.J. Becker. J. Appl. Phys., **61**, 1123 (1987).
- [23] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников. Справочник* (Киев, Наук. думка, 1987).
- [24] H. Piller. In: *Handbook of optical constants of solids*, ed. by E.D. Palik (Academic Press Inc., 1985) p. 571.
- [25] I. Bloomer, J. Lam. Data Storage, **8**, 18 (2001).
- [26] И.З. Индутный, П.Е. Шепелявый, Ю.П. Доценко. УФЖ, **44**, 1261 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

Phase-structural transformations in SiO_x films throughout vacuum annealing

I.P. Lisovskyy, I.Z. Indutnyy, B.N. Gnenny, P.M. Lytvyn, D.O. Mazunov, A.S. Oberemok, N.V. Sopinskyy, P.E. Shepeliavi

Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

Abstract Using techniques of gravimetry, infrared spectroscopy, multiple-angle ellipsometry, and atomic force microscopy, a study has been made of thermostimulated structure transformation of silicon-oxygen phase and Si nanoinclusions occurrence in SiO_x films. Vacuum annealing led to an increase in Si–O–Si bridge concentration in the oxide lattice, toughening of the film, and smoothing of oxide surface. Segregation of Si and SiO₂ phases displayed due to oxygen transfer from slightly oxidized molecular clusters (SiOSi₃) to strongly oxidized (SiO₃Si) ones. Analysis of the ellipsometry data in the framework of an effective medium model enabled us to estimate the contribution of Si and SiO₂ phases.