

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Амурский государственный университет»

На правах рукописи



Дубов Виктор Леонидович

ФОРМИРОВАНИЕ, СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ И
ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК
BaSi₂ НА Si(111) И ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ

Специальность 01.04.10 – Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:

к.ф.-м.н., доцент

Д.В. Фомин

Благовещенск - 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИСИЛИЦИДА БАРИЯ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ	11
1.1 Получение дисилицида бария и его основные физико-химические свойства. Основные проблемы при работе с соединениями бария и кремния	11
1.2 Теоретическое изучение физических свойств $BaSi_2$	17
1.3 Основные методы формирования тонких пленок силицида бария на различных подложках	21
1.4 Формирование p-n и n-p переходов на основе гетероструктуры $BaSi_2/Si$	25
1.5 Исследование структуры и поверхности тонких пленок $BaSi_2$	26
1.6 Изучение оптических свойств пленок дисилицида бария на кремнии	30
1.7 Исследование фотоэлектрических свойств гетероструктуры $BaSi_2/Si$	32
Выводы к главе 1	35
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ	37
2.1 Технология тонких пленок: основные аспекты	37
2.2 Электронная оже-спектроскопия и спектроскопия характеристических потерь энергии электронами	44
2.3 Атомно-силовая микроскопия	49
2.4 Оптическая спектроскопия	55
2.5 Основные моменты рентгеновского дифракционного анализа	58

2.6 Анализ рентгенограмм	60
2.7 Методики подготовки образцов и источников	62
2.8 Оборудование, используемое при формировании тонких пленок дисилицида бария на кремнии (111) и исследовании их свойств	63
2.9 Методика расчета состава тонкой пленки $BaSi_2$ на кремнии	65
Выводы к главе 2	66
ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ ЗАТРАВОЧНОГО СЛОЯ $BaSi_2$ НА $Si(111)$ И РАЗРАБОТКА ОСНОВ СОЗДАНИЯ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК $BaSi_2$ МЕТОДАМИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ	67
3.1 Формирование затравочного слоя $BaSi_2$ на кремнии методом реактивной эпитаксии, его состав, шероховатость и оптические спектры в видимом диапазоне	67
3.2 Формирование тонких пленок дисилицида бария на кремнии методом послойной твердофазной эпитаксии и исследование их структуры и оптических свойств	72
3.3 Формирование, состав и структура тонких пленок $BaSi_2$ на кремнии методом твердофазной эпитаксии при соосаждении	79
3.4 Формирование тонких пленок $BaSi_2$ на $Si(111)$ методом твердофазной эпитаксии при соосаждении с использованием затравочного слоя, их структура и морфология поверхности	84
Выводы к главе 3	91
ГЛАВА 4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИСИЛИЦИДА БАРИЯ НА $Si(111)$ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ	92
4.1 Оптические свойства тонких пленок $BaSi_2$ на $Si(111)$, сформированных методом твердофазной эпитаксии при соосаждении	92

4.2 Оптические свойства тонких текстурированных пленок BaSi_2 на $\text{Si}(111)$, сформированных методом соосаждения с использованием затравочного слоя.	96
4.3 Контроль устойчивости пленок BaSi_2 на $\text{Si}(111)$ к лазерному зондирующему излучению	100
4.4 Фотоэлектрические свойства изотипной гетероструктуры $n\text{-BaSi}_2/n\text{-Si}(111)$	103
Выводы к главе 4	114
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	115
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	117

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Ba	барий
BaSi ₂	дисилицид бария
Si	кремний
АСМ	атомно-силовая микроскопия
ВАХ	вольтамперная характеристика
КПД	коэффициент полезного действия
КРС	комбинационное рассеивание света
МЛЭ	молекулярно-лучевая эпитаксия
РФА	рентгенофазный анализ
РЭ	реактивная эпитаксия
РЭМ	растрово-электронная спектроскопия
СБОМ	сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия
СВВ-камера	сверхвысоковакуумная камера
СТМ	сканирующая туннельная микроскопия
СХПЭЭ	спектроскопия характеристических потерь энергии электронами
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТФЭ	твердофазная эпитаксия
ХОГФ	химическое осаждение из газовой фазы
ЭОС	электронная Оже-спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время активно ведутся исследования в области электроники, основанной на наноразмерных структурах. Это связано, в первую очередь, с наличием размерных эффектов, которых нет в объемных материалах [1]. Использование размерных эффектов перспективно с точки зрения уменьшения размеров приборов. Однако существует ряд сложностей, первая из которых связана с трудоемкостью формирования таких структур, вторая - со сложностью управления их свойствами [1]. Современные исследования в физике полупроводников проводятся с целью разработки эффективных методов формирования наноразмерных структур с возможностью управления их свойствами. Одной из основных задач физики полупроводников является повышение эффективности солнечных батарей [2]. Увеличение КПД достигается двумя путями: создание концентраторов солнечной энергии и поиск новых материалов, и исследование их фотовольтаических свойств [2]. Одним из таких материалов является тонкая пленка BaSi_2 на Si подложке, КПД которой может достигать 10% [3].

Одной из особенностей бария и большинства соединений бария (в том числе и силицидов) является быстрое их окисление на воздухе [4]. Однако дисилицид бария является устойчивым к окислению в атмосфере [5-7] и это позволяет не только исследовать его свойства в лабораторных условиях, но и использовать как основу для формирования на его основе наноразмерных структур и пленок. При этом наилучшие результаты были достигнуты для пленок BaSi_2 при их росте методом молекулярно-лучевой эпитаксии [8], являющимся очень трудоемким и дорогостоящим. Поэтому исследования в направлении эпитаксиального или ориентированного роста BaSi_2 на кремнии методом сверхвысоковакуумного осаждения являются актуальными.

Обоснование выбора материала. Тонкие пленки BaSi_2 на кремнии проявляют фотовольтаические свойства, перспективные с точки зрения его использования в фотовольтаике. Так край собственного поглощения составляет ~ 1.25 эВ, а максимум внешней квантовой эффективности

находится в области 500-600 нм [3]. С помощью легирования можно увеличить концентрацию носителей заряда до 10^{20} см⁻³ и уменьшить их длину свободного пробега до значений меньше 1 мкм [8].

Целью диссертационной работы является определение оптимальных условий формирования текстурированных пленок полупроводникового дисилицида бария на подложках кремния с ориентацией (111), обладающих хорошей адгезией к подложке, расширенным спектральным фотоответом и стабильностью при облучении световым пучком.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

1) Сформировать текстурированные пленки дисилицида бария в условиях сверхвысокого вакуума на подложках кремния методами реактивной эпитаксии и твердофазной эпитаксии при послойном осаждении и соосаждении.

2) Определить кристаллическую структуру, размеры и ориентацию кристаллитов в пленках дисилицида бария на кремнии, а также – порог устойчивости пленок дисилицида бария к облучению световым потоком большой мощности.

3) Исследовать фононную структуру и фотоэлектрические свойства текстурированных пленок дисилицида бария на кремнии и диодных структур на их основе.

Научная новизна работы:

1) Показано, что в пленках дисилицида бария, сформированных методом твердофазной эпитаксии с использованием затравочного слоя, элементарная ячейка дисилицида бария находится под деформацией сжатия до 5 %.

2) Обнаружены преимущественные ориентации сформированных кристаллитов BaSi₂ на Si(111): (211) и (301), обладающих характерными размерами 200-300 нм.

3) Впервые зарегистрированы пики отражения при энергиях фотонов 1,55, 2,26, 2,66, 3,50 и 4,78 эВ, связанные с межзонными переходами в текстурированных пленках BaSi_2 и обнаружены длинноволновые сдвиги пиков в спектрах КРС и ИК спектрах на $2\text{-}4\text{ см}^{-1}$.

4) Изготовлены изотипные меза-диоды на основе тонких пленок дисилицида бария на кремнии с фотооткликом от 1,0 до 2,2 эВ при $T=300\text{ К}$ и расширением фотоотклика до 0,7 эВ при 80 К.

Практическая ценность:

1) Разработана оптимальная методика формирования тонких пленок дисилицида бария на кремнии, выражающаяся в соосаждении бария и кремния с предварительным нанесением затравочного слоя и последующей двухэтапной рекристаллизацией при $600\text{ }^\circ\text{C}$ и $800\text{ }^\circ\text{C}$ и медленным охлаждением. Данная методика позволяет формировать текстурированные пленки BaSi_2 на Si, которые устойчивы к растрескиванию.

2) При исследовании спектров комбинационного рассеяния света с изменяемой мощностью лазерного излучения установлено, что наибольшей устойчивостью обладают текстурированные пленки BaSi_2 с максимальным временем охлаждения (30 мин), которые перспективны для создания солнечных элементов на кремнии. Определена максимальная плотность мощности лазерного излучения ($3 \cdot 10^9\text{ Вт/м}^2$), которая не приводит на воздухе к разрушению данных пленок.

3) На основе текстурированных пленок дисилицида бария на кремнии изготовлены фоторезисторы и изотипные меза-диоды с расширенным спектральным фотооткликом.

Положения диссертации, выносимые на защиту:

1) Устойчивые к внешним воздействиям тонкие пленки BaSi_2 выращены на предварительно сформированном затравочном слое BaSi_2 методом твердофазного соосаждения Ba и Si с соотношением скоростей осаждения 3:2, двумя этапами рекристаллизации при $600\text{ }^\circ\text{C}$ и $800\text{ }^\circ\text{C}$ и охлаждении не менее 30 минут.

2) Кристаллиты BaSi_2 на $\text{Si}(111)$, сформированные оптимальной методикой, имеют две преимущественных ориентации (301) и (211), что свидетельствует о наличии текстуры в пленке.

3) Элементарная ячейка пленки BaSi_2 , сформированной на $\text{Si}(111)$ оптимальной методикой, находится под объемной деформацией сжатия до 5%, что коррелирует с длинноволновым сдвигом пиков КРС и дальнего ИК на $2\text{-}4\text{ см}^{-1}$.

4) Фотоотклик изотипной гетероструктуры $n\text{-BaSi}_2/n\text{-Si}$ при комнатной температуре имеет два максимума при 1,2 эВ и 1,5-1,6 эВ и красную границу при 1,04 эВ. При охлаждении до 80К наблюдается расширение границы фотоотклика до 0,7 эВ.

Обоснованность и достоверность полученных результатов заключается в применении современных методов формирования и исследования тонкопленочных структур на кремнии, а также в их непротиворечивости с результатами других исследователей.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на различных конференциях, симпозиумах, научных школах и семинарах международного, всероссийского и регионального уровня: Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials 2016-2018 (г. Владивосток), Emerging Trends in Applied and Computational Physics 2019 (г. Санкт-Петербург), The 5th Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials, 2019 (Miyazaki, Japan), Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование 2014-2018 (г. Благовещенск и г. Хабаровск), Энергетика: управление, качество и эффективность использования энергоресурсов 2015 (г. Благовещенск), XIV Королёвские чтения 2017 (г. Самара), Энергетика: управление, качество и эффективность использования энергоресурсов Благовещенск 2015 (г. Благовещенск), Региональной научно-практической конференции «Молодежь XXI века: шаг в будущее» 2014-2018 (г. Благовещенск)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 работ, в том числе 4 статьи – в ведущих рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 2 статьи, входящих в базу Scopus, 1 статья, входящая в базу Web of Science, 13 – в журналах, входящих в перечень РИНЦ.

Личный вклад автора. Автор сформировал все образцы, которые исследовались в данной работе. Автором получены и проанализированы Оже-электронные спектры и спектры характеристических потерь энергии электронами. Он участвовал в исследованиях образцов методами рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии и обработке их результатов. Также автор принимал участие в обсуждении данных полученных методами атомно-силовой микроскопии, оптической спектроскопии и фотоотклика и написании всех статей.

Структура и объем диссертации. Кандидатская диссертация состоит из введения, 4 глав и списка цитируемой литературы. Общий объем составляет 124 страницы, 57 рисунков, 5 таблиц и 83 источников цитируемой литературы.

1 ГЛАВА. МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИСИЛИЦИДА БАРИЯ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ

1.1 Получение дисилицида бария и его основные физико-химические свойства. Основные проблемы при работе с соединениями бария и кремния

Дисилицид бария при условиях до давления $3 \cdot 10^7$ Тор и температуры 1000°C существует в трех различных полиморфных модификациях. Так в кремнии и подрешетке его полиморфных модификаций обнаружены основные структурные механизмы, которые встречаются в дисилицидах двухвалентных металлов MSi_2 и дигерманидах MGe_2 ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Ca}, \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Металлоидные атомы в этих полианионных соединениях, всегда связанные с тремя другими атомами металлоида, образуют изолированные тетраэдры, слои и трехмерные сети. Модификация при комнатной температуре BaSi_2I является орторомбической с пространственной группой $D_{2h}^{16} - Pnma$. Наиболее заметной особенностью этой структуры являются выделенные Si-тетраэдры, отделенные друг от друга более, чем в полтора раза расстоянием связи Si-Si. Эти тетраэдры слабо искажены от идеальных. Углы связи Si^iSi^j равны $60^\circ \pm 1^\circ$, а расстояния связи Si-Si лежат между 2,395 и 2,435 ангстрем [9-11].

С ростом температуры и давления BaSi_2 происходит интересное полиморфное преобразование. Модификация BaSi_2II с пространственной группой $B_{3c}^3 - P\bar{3}m1$, является тригональной со структурным типом EuGe_2 . В кремниевой подрешетке этих полиморфных гофрированных слоев существуют трехсвязные атомы Si с эквидистантными связями (2,43 ангстрем) и равными углами связи (112°). Кубическая модификация BaSi_2III , имеющая пространственную группу $O^6 - P4_332$ со структурой SrSi_2 , стабильна при более низких температурах и давлениях, чем BaSi_2II . Кремниевая подрешетка этого типа структуры оказывается лишь слегка искаженной от ее идеальной конфигурации. Элементарная ячейка из четырех

эквидистантных (2.446 Å) трехсвязных атомов Si в BaSi₂III состоит из очень плоских тригональных пирамид с равными углами связи 118° вместо копланарной группы с углами связи 120°. На Рис. 1.1.1 (a) показаны Si тетраэдры BaSi₂I; на рис. 1.1.1(b) гофрированные слои Si BaSi₂II и на Рис.1.1.1 (c) Si кубическая сетка BaSi₂III [9-11].

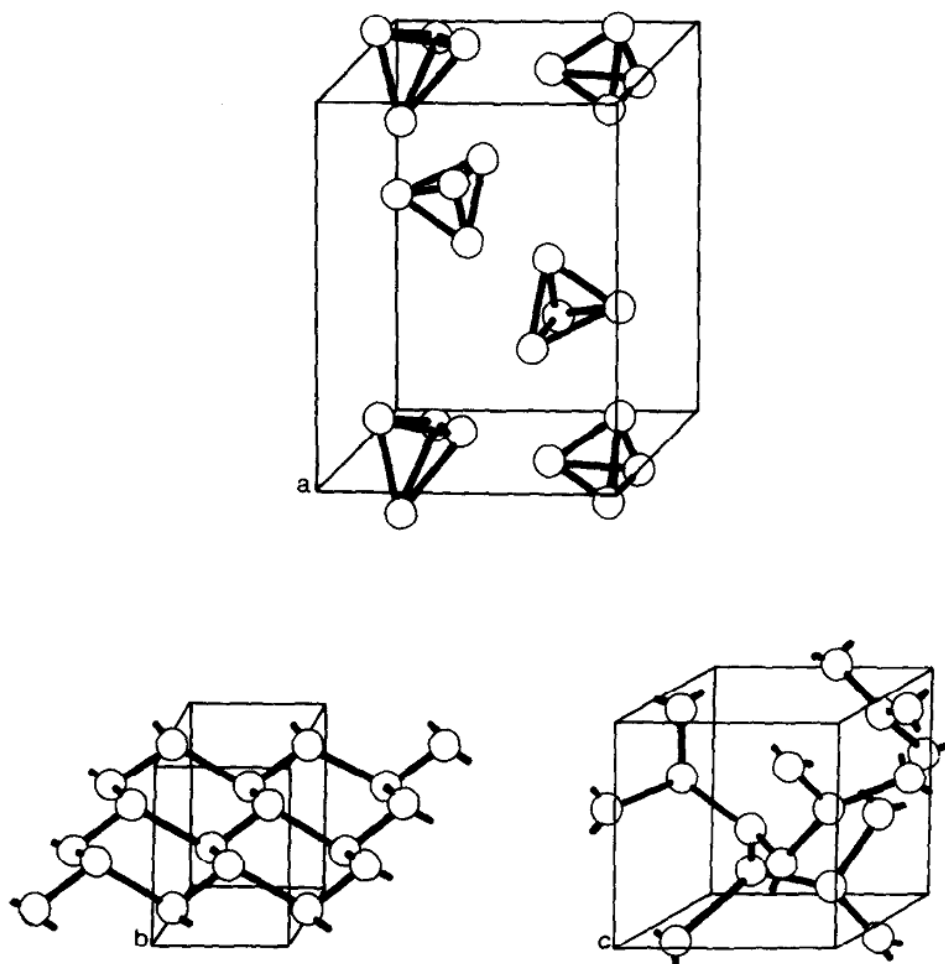


Рисунок 1.1.1 - Полиморфные формы дисилицида бария [9]

Таблица 1.1.1 Параметры разных фаз дисилицида бария [9]

давление	Низкое давление(I)	Высокое давление(II)	Высокое давление(III)
сингония	Орторомбическая	тригональная	кубическая
Пространственная группа	$D_{2h}^{16} - Pnma$	$D_{3d}^3 - P\bar{3}m1$	$O^6 - P4_332$

Параметры решетки (А)	$a = 8.942(4)$ $b = 6.733(3)$ $c = 11.555(5)$	$a = 4.047(3)$ $c = 5.330(5)$	$a = 6.715(3)$
Объем ячейки (А ³)	$695.7 = 8 \cdot 86.96$	75,60	$302.8 = 4 \cdot 75.70$
плотность (g/cm ³)			
измеренная	3,54	4,2 ₆	4,2 ₇
рассчитанная	3,696	4,251	4,246
Молярный объем (cm ³ /mole)	52.37	45,53	45,58
Формульные единицы	8	1	4
Позиции атомов	4 Ba _I in 4c 4 Ba _{II} in 4c 4 Si _I in 4c 4 Si _{II} in 4c 8 Si _{III} in 8d	1 Ba in 1a 2 Si in 2d	4 Ba in 4a 8 Si in 8c

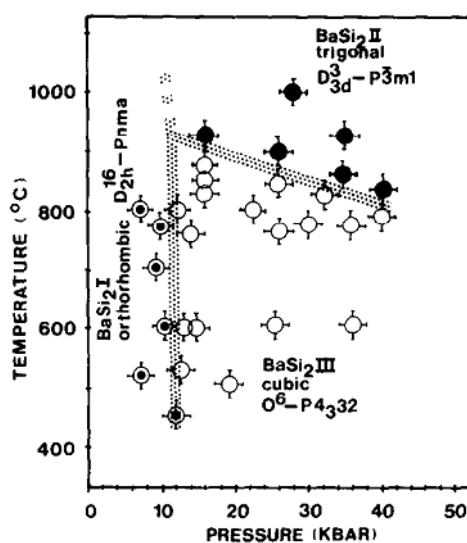


Рисунок 1.1.2 - Фазовая диаграмма полиморфных форм дисилицида бария [9]

Дисилицид бария является наиболее устойчивым соединением из семейства силицидов бария [5-6]. На Рис. 1.1.3 приведена фазовая диаграмма для силицидов бария. Из данной диаграммы заметно, что чем выше содержание бария, тем меньшая температура требуется для образования силицида. А как указано в [5-6], изучение силицидов бария с большим содержанием Ba возможно только в инертной атмосфере из гелия или неона, так как барий активно реагирует с атмосферным кислородом и силициды быстро разлагаются на оксиды бария и кремния. Основная трудность в исследовании для стабильного на воздухе дисилицида бария заключается в возможном содержании свободных атомов бария или его силицидов с большим его содержанием [6-7]. Наиболее стабильные образцы формировались с избыточным содержанием кремния, что приводило к образованию зерен кристаллического кремния в слитках $BaSi_2$.

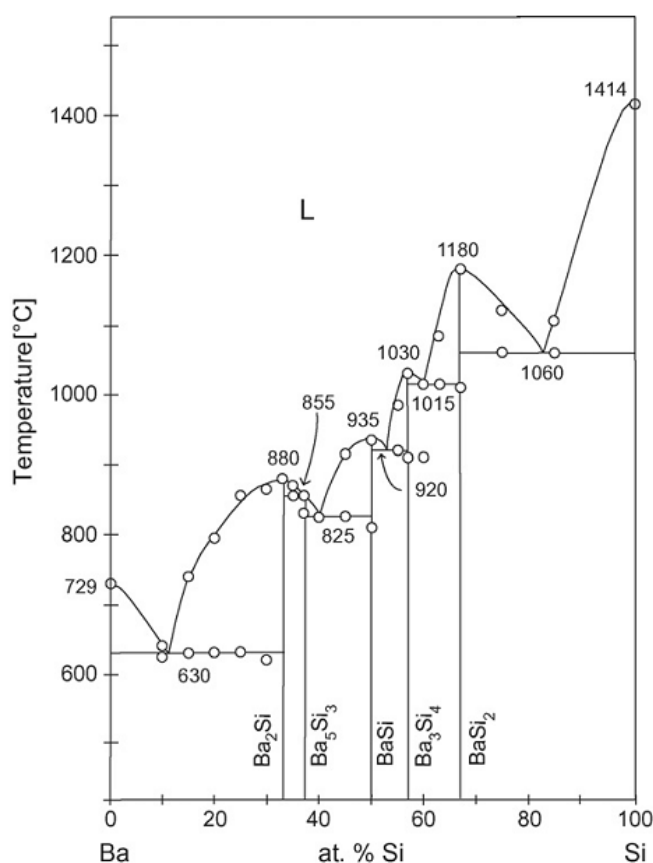


Рисунок 1.1.3 - Фазовая диаграмма силицидов бария [5]

На Рис. 1.1.4 приведены фотографии слитка дисилицида бария, полученного вертикальным методом Бриджмэна (Bridgman). Сформированный дисилицид бария имеет зернистую структуру (Рис 1.1.5), и не прямой и прямой межзонный переходы с энергиями 1,13 эВ и 1,23 эВ, соответственно (Рис 1.1.6). Температурное измерение проводимости дает похожие данные для значений ширины запрещенной зоны (1,1 эВ) и энергий активации донорных уровней (0,13 и 0,26 эВ) [12]. Как видно из приведенных спектральных зависимостей дисилицида бария, он обладает полупроводниковыми свойствами, а значения непрямого и прямого межзонных переходов больше, чем у кремния, что может быть использовано для получения полупроводниковых приборов на основе $BaSi_2$ со свойствами, отличающимися от свойств приборов на основе кремния.

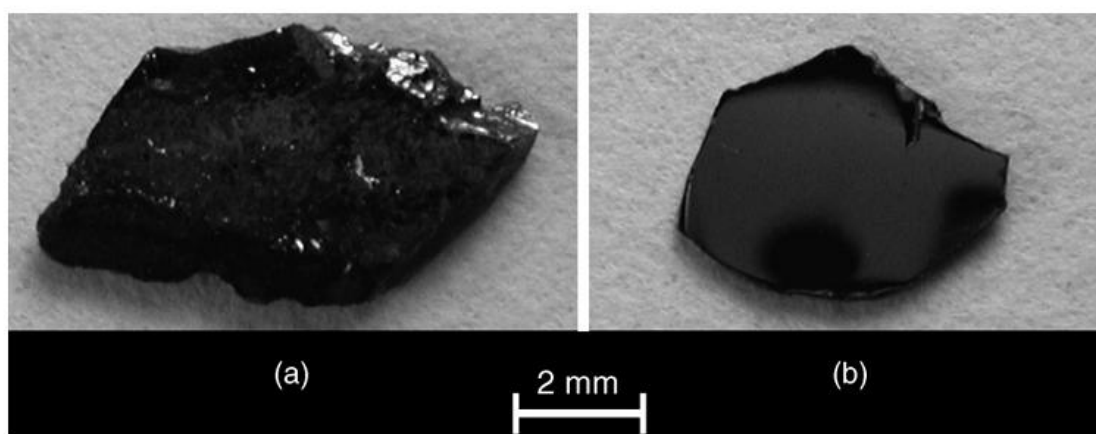


Рисунок 1.1.4 - Слиток дисилицида бария, полученный вертикальным методом Бриджмэна: а) из печи б) после шлифовки [6]

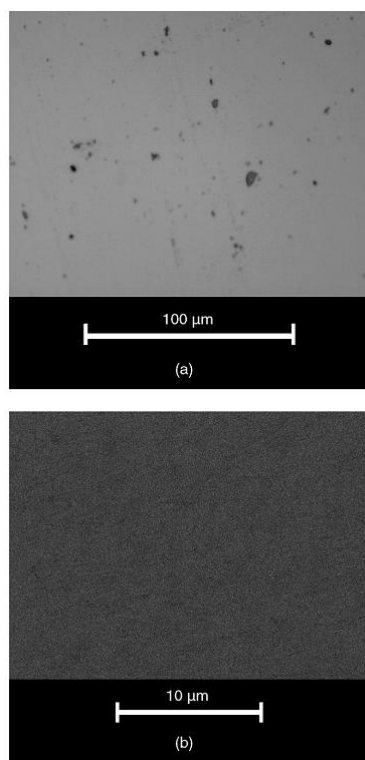


Рисунок 1.1.5 - РЭМ изображение поверхности слитка дилицида бария [6]

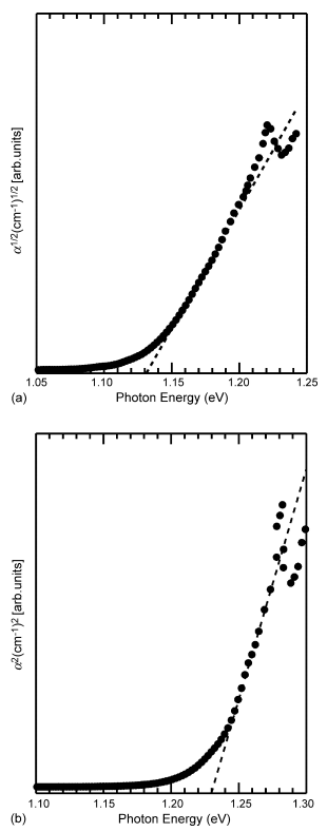


Рисунок 1.1.5 - Спектральные зависимости коэффициента поглощения дилицида бария [6]

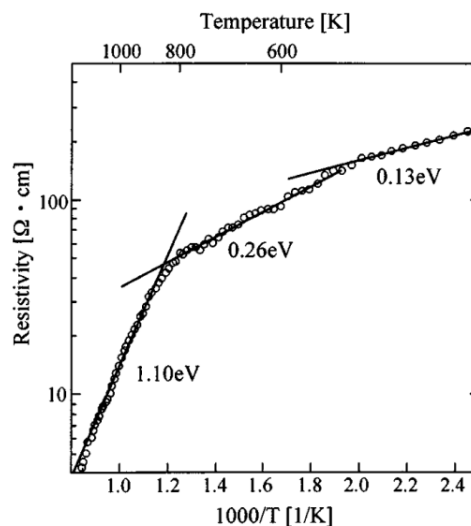


Рисунок 1.1.6 - Зависимость сопротивления дисилицида бария от температуры [12]

1.2 Теоретическое изучение физических свойств BaSi_2

Теоретическое изучение также проводилось в работах [12-15]. Методом потенциалов линейризованной расширенной плоской волны были рассчитаны структура зоны Бриллюэна (Рис. 1.2.1), плотность электронных (Рис. 1.2.2) состояний, диэлектрическая проницаемость (Рис. 1.2.3) и оптические функции (Рис. 1.2.4) орторомбического дисилицида бария. Согласно рассчитанным данным дисилицид бария является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,1 эВ [12-15].

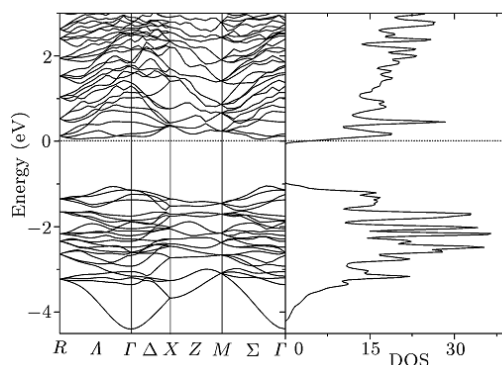


Рисунок 1.2.1 - Структура зон Бриллюэна и плотность электронных состояний орторомбического дисилицида бария [14]

На Рис. 1.2.2 показана плотность электронных состояний BaSi_2 . Существует несколько одиночных полос вокруг $-6,8$ эВ, которые состоят из $\text{Ba}(1, 2) 5p$ и $\text{Si}(1, 2) 3s$, показывающих гибридизацию между $\text{Ba}(1, 2) 5p$ и $\text{Si}(1, 2) 3s$ орбиталями. Очень малая дисперсия этих полос подразумевает ее локализованный характер. Следующие более высокие полосы от $-4,0$ эВ до -1 эВ, состоят в основном из $4d$ -состояний атома $\text{Ba}(1,2)$ и $3p$ -состояний атома $\text{Si}(1, 2, 3)$, который показывает p - d гибридизацию. Полосы проводимости состоят в основном из $4d$ -состояний атомов $\text{Ba}(1, 2)$ и $3p$ -состояний атомов $\text{Si}(1, 2, 3)$, что также показывает, что гибридизация между Ba и Si наблюдается выше уровня Ферми. Кроме того, связи между Ba и Si получаются валентными [14].

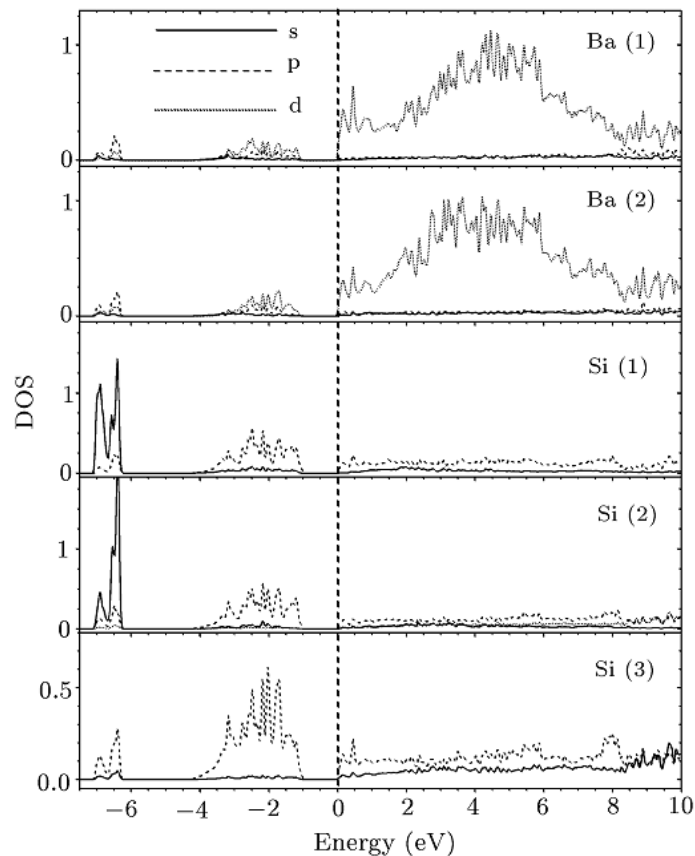


Рисунок 1.2.2 - Плотность электронных состояний орторомбического дисилицида бария [14]

Поскольку оптические спектры получены из межзонных переходов, пиковые структуры на Рис. 1.2.3 могут быть объяснены зонной структурой. На Рис. 1.2.3 показана рассчитанная диэлектрическая функция с энергией фотонов до 13 эВ. Анизотропные особенности этих функций демонстрируются разностью вдоль кристаллографических осей x, y и z, соответственно. Общие черты диэлектрической функции BaSi_2 оказываются одинаковыми по трем направлениям, но можно выделить тонкие различия в структуре. Наблюдается, что анизотропия в мнимой части оптического диэлектрического тензора $\epsilon_2(\omega)$ происходит главным образом на самых высоких пиках, а положения первых пиков различны для $\epsilon_{2x}(\omega)$ (1,920 эВ), $\epsilon_{2y}(\omega)$ (2.194 эВ) и $\epsilon_{2z}(\omega)$ (1.985 эВ), соответственно. Для вещественной части оптического диэлектрического тензора $\epsilon_1(\omega)$: $\epsilon_{1x}(0)$, $\epsilon_{1y}(0)$ и $\epsilon_{1z}(0)$ равны 14.165, 12.98 и 13.57, соответственно. Кроме того, наблюдается, что положения наивысших пиков $\epsilon_{1x}(\omega)$, $\epsilon_{1y}(\omega)$ и $\epsilon_{1z}(\omega)$ равны 1,153 эВ, 1,455 эВ и 1,642 эВ. На Рис. 1.2.3 разница в основном возникает ниже 7 эВ. По мере увеличения энергии разность вещественной части оптического диэлектрического тензора постепенно уменьшается [14].

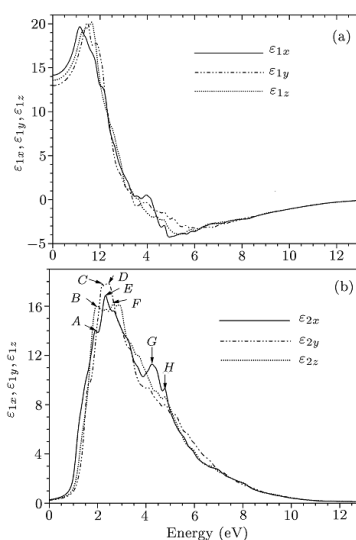


Рисунок 1.2.3 - Диэлектрические функции орторомбического дилицида бария [14]

Спектры коэффициента поглощения $I(\omega)$, коэффициента отражения $R(\omega)$, показателя преломления $n(\omega)$, коэффициента экстинкции $K(\omega)$ и функции потери энергии электронами $L(\omega)$ приведены на Рис. 1.2.4. На спектре потерь энергии, мы не видим каких-либо отдельных максимумов при низких энергиях. При увеличении энергии $\varepsilon_2(\omega)$ уменьшается. Однако при больших энергиях $\varepsilon_2(\omega)$ уменьшается плавнее, и, таким образом, амплитуда потерь энергии становится большой. Около 13 эВ в спектрах потерь энергии имеется большой пик. Интересно, что профили обоих $K(\omega)$ и $I(\omega)$ весьма схожи по форме. Для $K(\omega)$ и $I(\omega)$ есть также и быстрое увеличение на уровне 1 эВ.

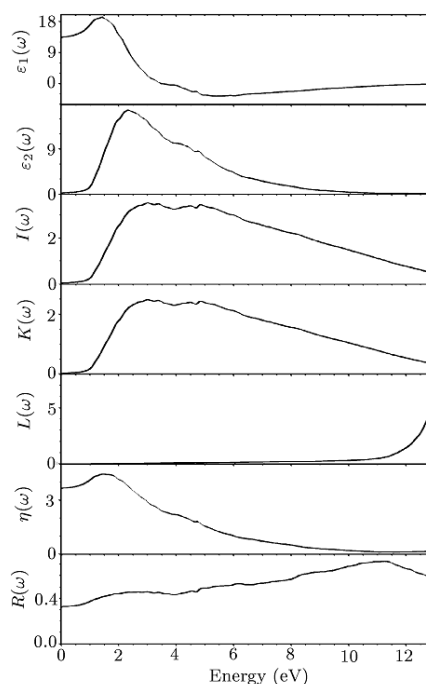


Рисунок 1.2.4 - Спектры коэффициента поглощения $I(\omega)$, коэффициента отражения $R(\omega)$, показателя преломления $n(\omega)$, коэффициента экстинкции $K(\omega)$ и функции потери энергии электронами $L(\omega)$ для орторомбического дисилицида бария [14]

Теоретические исследования в работах [12-15] указывают на возможное применение дисилицида бария в качестве материала для

фотоэлектрических преобразователей из-за большей ширины запрещенной зоны, чем у кремния, и максимального поглощения в области зеленой части видимого спектра.

1.3 Основные методы формирования тонких пленок силицида бария на различных подложках

На данный момент существуют два основных метода формирования тонких пленок дисилицида бария на различных подложках: химическое осаждение из паровой фазы [16-17] и метод молекулярно-лучевой эпитаксии [18-19].

Успешный синтез из паровой фазы BaSi_2 проводился внутри установки CVD с использованием трубчатой печи Lindberg Blue, как показано на Рис. 1.3.1. В типичной реакции синтеза ~ 58 мг гранулы Ba (размер частиц 2,0 мм, с чистотой 99%) помещали в тигль с объемом 1 мл (CoorsTek) внутри заполненного азотом перчаточного бокса. Тигль был затем запечатан в стеклянный флакон объемом 15 мл, выведен из перчаточного бокса и быстро перенесен в центр трубной печи ХОГФ реактора, в которой Si подложки уже были размещены примерно на 4,5 см ниже по течению от центра печи. Затем пробирку быстро герметизировали, вакуумировали до базового давления, потом под давлением потока He до 700 Торр нагревали до 1000°C и выдерживали в течение 2 часов. Различные подложки были расположены в разных положениях вдоль трубчатой печи, но оптимальная конверсия проводилась, когда температура Si подложки составляла приблизительно 930°C , а шарики Ba находились при температуре 1000°C в центре печи. После завершения реакции трубчатую печь естественно охлаждали до комнатной температуры под потоком газа He , и продукты собирали из печи для дальнейшего изучения [16].

Успешное формирование пленок дисилицида бария было выполнено внутри установки ХОГФ (Рис. 1.3.1 (а)). В данной работе, как основа для

формирования пленок, использовались электрохимически вытравленные, плотные, хорошо упорядоченные массивы кремниевых наноразмерных нитей (Si NW-матрицы), прикрепленные к Si-подложке (Рис. 1.3.1 (b)), длиной примерно 5 мкм (Рис. 1.3.1 (d)) и средним диаметром 123 ± 34 нм [16].

Морфологию конвертированных NW-матриц и пленок исследовали с помощью СЭМ (Рис. 1.3.1 (b), (c), (d),). Преобразованные NWs (рис. 1.3.1c) оказались очень похожими на исходные наноструктуры с длиной приблизительно 5 мкм (Рис. 1.3.1 (e)) и средним диаметром 130 ± 52 нм. Некоторое сращивание наноструктурных нитей наблюдалось в образцах, но по большей части преобразованные наноструктуры выглядели вертикальными и разделенными. Сформированные пленки имеют толщину примерно 10 мкм (Рис. 1.3.1 (g)), которые равномерно покрывают всю кремниевую подложку (Рис. 1.3.1 (f)) [16].

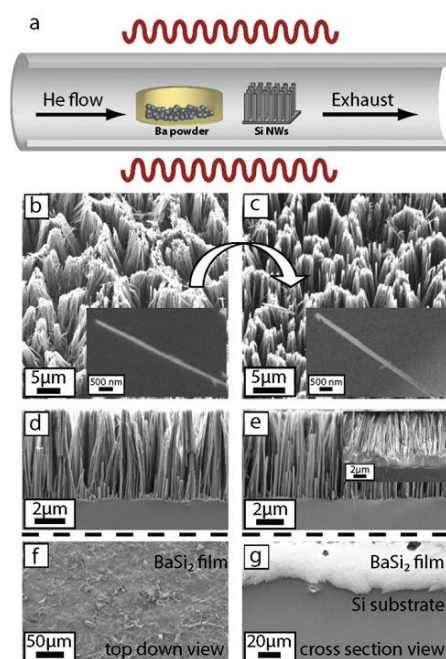


Рисунок 1.3.1 - а) схема установки ХОГФ и b-g) сформированные тонкие пленки дисилицида бария на кремниевой подложке [16]

Метод химического осаждения из паровой фазы позволяет получить пленки дисилицида бария со структурой наноразмерных нитей, однако

наличие оксида в сформированных образцах согласно данным рентгенофазного анализа, возможно, окажет влияние на фотовольтаические свойства данных пленок [16]. Дальнейшего исследования по формированию тонких пленок дисилицида бария методом химического осаждения из паровой фазы не проводилось.

Чаще всего для роста кристаллов использовалась система молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), оснащенная стандартной ячейкой Кнудсена (К-ячейкой) для Ва и Si (Рис. 1.3.2). К примеру, в работе [18] в качестве подложки использовался n-тип Si(111), а Ва и Si с чистотой 99% и 99,999 % использовались в качестве исходных материалов. Скорость осаждения Si и Ва контролировали с использованием кварцевого датчика. Базовое давление системы МЛЭ уменьшалось менее, чем до 10^{-8} Торр с использованием турбомолекулярного насоса и кожуха охлаждения с жидким азотом. Во время роста давление поддерживалось ниже 10^{-7} Торр. На первом этапе, скорость осаждения Ва фиксировалась равным 10 нм/мин; затем эпитаксиальную пленку BaSi_2 толщиной 30 нм выращивали при 550°C с помощью метода реактивной эпитаксии, и эта пленка использовалась в качестве затравочного слоя для контроля ориентации кристалла BaSi_2 для последующего ориентированного роста. Затем Si и Ва соосаждали на сформированный затравочный слой BaSi_2 в течение 20-минут при температурах от 450°C до 700°C . Толщина пленки была пропорциональна времени роста для выращенных образцов. Установлено, что при 600°C не происходит ухудшения качества поверхностей пленки или кристалла. Скорости осаждения Ва и Si фиксировались 1,2 нм/мин для Ва и 0,8 нм/мин для Si, соответственно, так что была выполнена стехиометрия BaSi_2 . Сформированные пленки показаны на Рис. 1.3.3 [18].

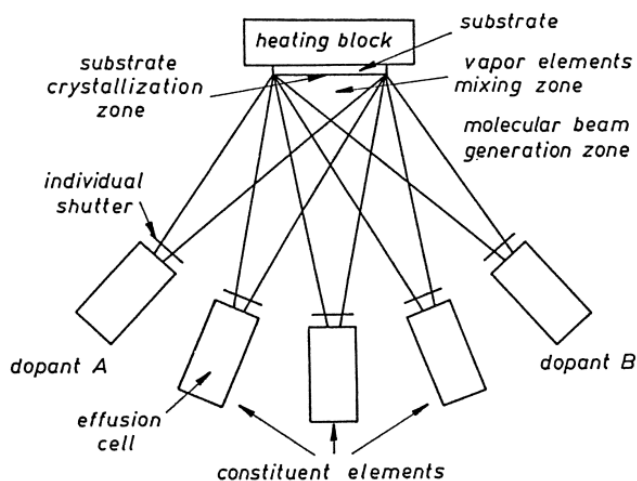


Рисунок 1.3.2 - Схема установки молекулярно-лучевой эпитаксии для получения тонких пленок на различных подложках [20]

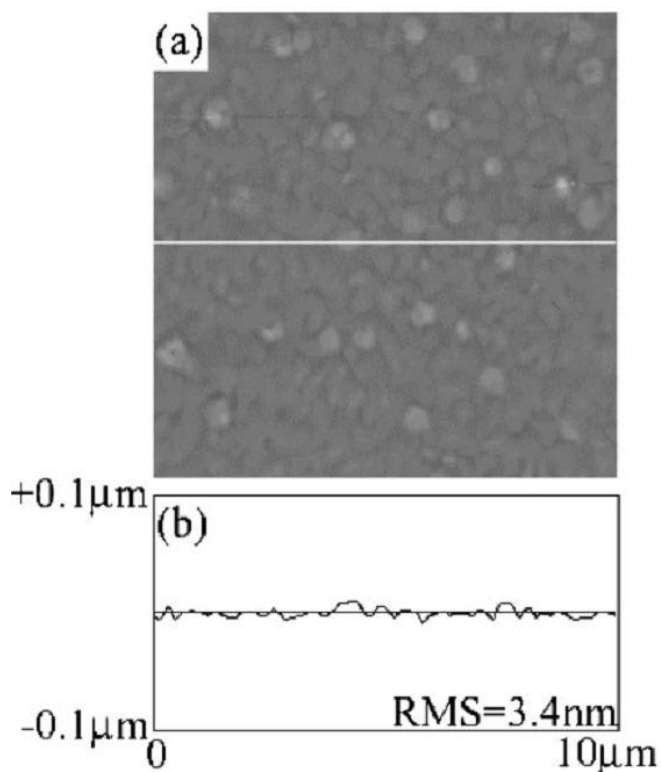


Рисунок 1.3.3 - АСМ-изображения и профиль тонкой пленки дихлорида бария на кремнии, сформированной методом молекулярно-лучевой эпитаксии [18]

1.4 Формирование p-n и n-p переходов на основе гетероструктуры BaSi₂/Si

Для получения p-n перехода на основе гетероструктуры BaSi₂/Si необходимо использовать различные примеси. Так в работах [3, 21-23] с помощью системы МЛЭ с ионной откачкой, снабженной электронно-лучевым испарителем Si, а также стандартными ячейками Кнудсена для Ba и B (бора), сформировали p-n переход на основе гетероструктуры p-BaSi₂/n-BaSi₂ (Рис. 1.4.1) [3, 21-22]. Для исследования степени активации атомов B, встроенных в BaSi₂ [3, 21-22], были выращены при 600-650°C эпитаксиальные пленки p-BaSi₂ толщиной до 200 нм на подложках n-Si. Защитные слои из аморфного Si (a-Si) с толщиной в несколько нанометров были сформированы на всех образцах при T < 200°C, чтобы предотвратить окисление поверхности BaSi₂ и пассивировать поверхность BaSi₂. Наконец, на поверхность пленки напылялись электроды из оксида индия и олова (ИТО) диаметром 1 мм и толщиной 70 нм, а на обратной стороне подложки n-Si осаждались электроды Al. [21]

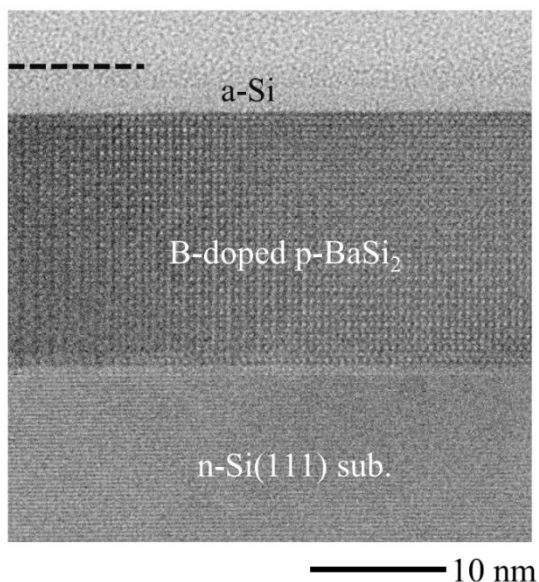


Рисунок 1.4.1 - Профиль гетероструктуры BaSi₂/Si [21]

В работе [23] формировалась p-n-p гетероструктура из пленок легированной бором BaSi_2 (0.7 мкм)/ нелегированной n- BaSi_2 (1.7 мкм)/ легированная бором подложка Si. Исследования методом вторичной ионной масс-спектрометрии показали, что атомы бора практически не диффундируют из p- BaSi_2 в n- BaSi_2 .

Во всех случаях из работ [3, 21-23] легирование бором позволило получить концентрацию дырок в диапазоне от 10^{16} до 10^{21} , этого значения концентрации достаточно для создания на основе таких гетероструктур фотоэлектрических преобразователей.

На кремнии p-типа формировали как нелегированные пленки n- BaSi_2 , так и легированные сурьмой [8, 24-25] для получения n-p гетероперехода. Методика формирования аналогична методике [3, 21-23]. Легирование сурьмой позволило увеличить концентрацию носителей заряда с 10^{15} у нелегированного BaSi_2 до 10^{21} у легированного.

В [8] проводится сравнение подвижности электронов и дырок для разного типа легирования пленок дисилицида бария: подвижность электронов всегда выше, чем подвижность дырок. Это связано, скорее всего, с меньшей эффективной массой электронов.

В литературе нами не найдены данные о формировании изотипных гетеропереходов на основе BaSi_2/Si и исследовании их свойств.

1.5 Исследование структуры и поверхности тонких пленок BaSi_2

В работе [18] сравниваются спектры рентгеновской дифракции объемного дисилицида бария, теоретически рассчитанного из кристаллической структуры, и тонких пленок BaSi_2 на различных подложках. На Рис. 1.5.1 РФА-спектр экспериментального образца объемного порошкообразного BaSi_2 сравнивается с вычисленным спектром из кристаллической структуры орторомбического BaSi_2 . Положение и интенсивность дифракционных пиков образца порошкообразного BaSi_2

совпадают с теоретически рассчитанными. Интенсивность дифракционных пиков тонкой пленки дисилицида бария с температурой рекристаллизации 400°C является низкой. При температуре рекристаллизации выше 500°C образуется орторомбический BaSi_2 . Однако, с увеличением температуры рекристаллизации до 800°C и 900°C, появляются пики Si (220) и (311), что свидетельствует о начале процесса формирования поликристаллического Si. На основании этих результатов было обнаружено, что температуры в интервале от 600 °C до 700°C были пригодны для твердофазной кристаллизации орторомбического BaSi_2 . Также обнаружено влияние поверхности Si(111) и покрывающего слоя Si_3N_4 на ориентацию кристаллитов BaSi_2 . Дифракционная картина для BaSi_2 , образованного на поверхности аморфного Si_3N_4 (образец *J*), является почти такой же, как для BaSi_2 , сформированного на поверхности Si(111) (образец *E*). В работах [3, 26-8] показано, что монокристаллическая поверхность оказывает большее влияние на кристаллическую ориентацию выращиваемого BaSi_2 , чем затравочный аморфный слой.

Сканирование с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) образца в работе [29-30] позволило установить, что температура рекристаллизации 400°C слишком низка для образования кристалла. Когда температура рекристаллизации достигает 500°C, образец Ba/Si начинает кристаллизоваться. Поверхность покрыта кристаллическими зернами в образце *B*. А в образцах *C*, *D* и *E* имеется много кристаллических зерен. Средние размеры зерна составляют 100 нм в образце *C*, 200 нм - в образце *D* и 1000 нм - в образце *E*. Показано, что размер зерна минимален при температуре рекристаллизации ниже 500°C, а при увеличении температуры отжига от 600°C до 800°C размер зерна увеличивается [29].

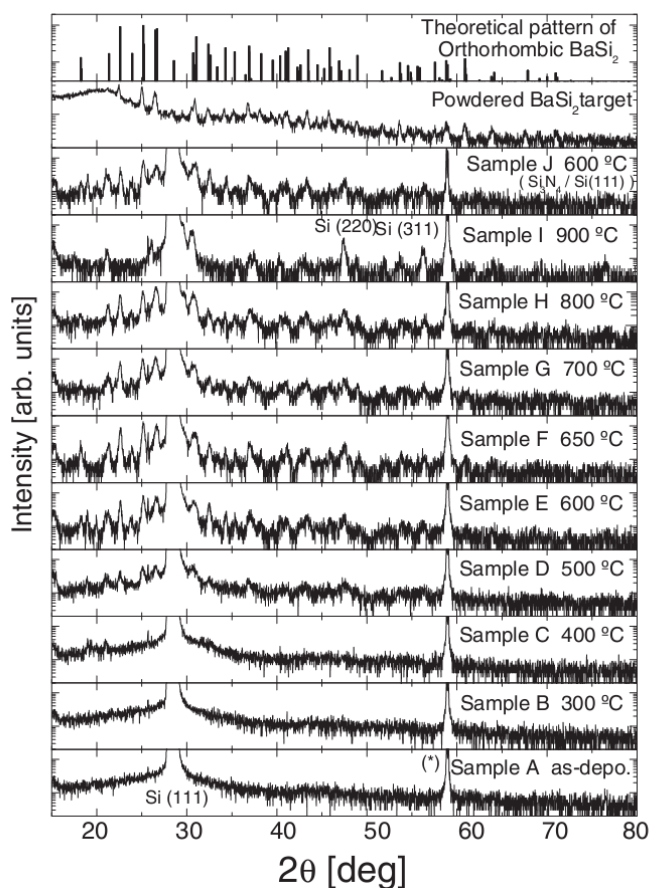


Рисунок 1.5.1 - Теоретически рассчитанные, экспериментальные спектры рентгеновской дифракции для объемного дисицида бария и тонких пленок, сформированных на Si(111) (образцы A-I) и Si₃N₄/Si(111) (образец J) [26]

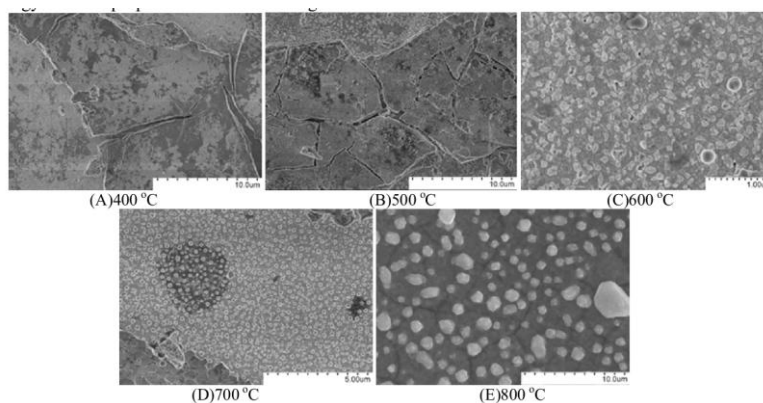


Рисунок 1.5.2 - РЭМ изображения тонких пленок дисицида бария, сформированных методом магнетронного распыления с различными температурами рекристаллизации [29]

Образцы, сформированные методом реактивной эпитаксии плюс молекулярно-лучевой эпитаксией в работах [30-33], обладают низкой шероховатостью (Рис. 1.5.3). Так на Рис. 1.5.4 показаны карты ориентации на площади $12 \times 12 \text{ мкм}^2$, полученные методом дифракции обратно-рассеянных (быстрых) электронов, и гистограммы распределения фракции площади зерен в образцах *A-F*. Также представлены средние площади зерен, рассчитанные на гистограммах. Можно видеть три цвета (красный, синий и зеленый), представленные на картах ориентации, что указывает на то, что на Si(111) существуют три варианта ориентации кристаллитов BaSi_2 . Средняя площадь зерен BaSi_2 варьировалась от примерно 2,6 до 23,3 мкм^2 , в зависимости от условий роста. Можно предположить, что плотность зерен BaSi_2 уменьшается с увеличением их средней площади [31].

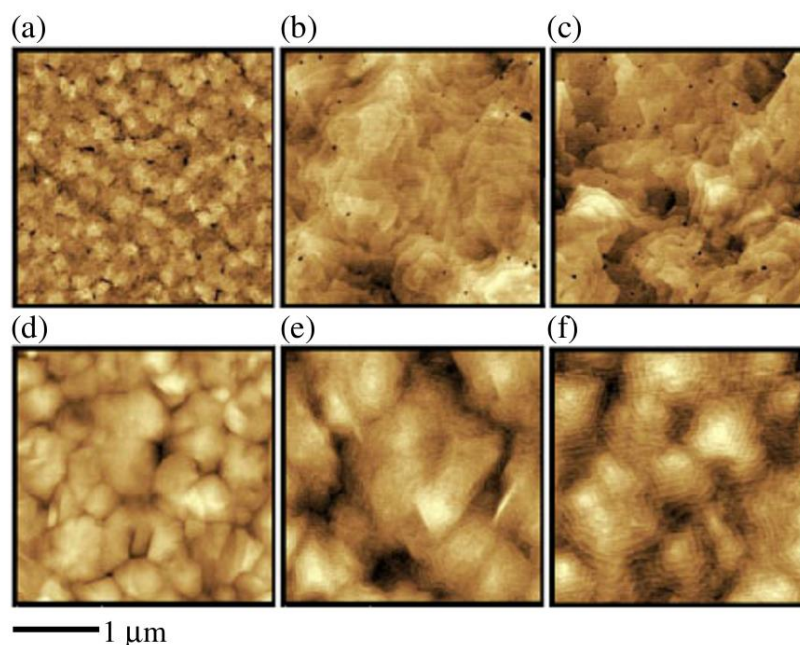


Рисунок 1.5.3 - АСМ-изображения тонких пленок дисилицида бария полученных с помощью методов (а-с) реактивная эпитаксия (d-e) реактивная эпитаксия плюс молекулярно-лучевая эпитаксия [31]

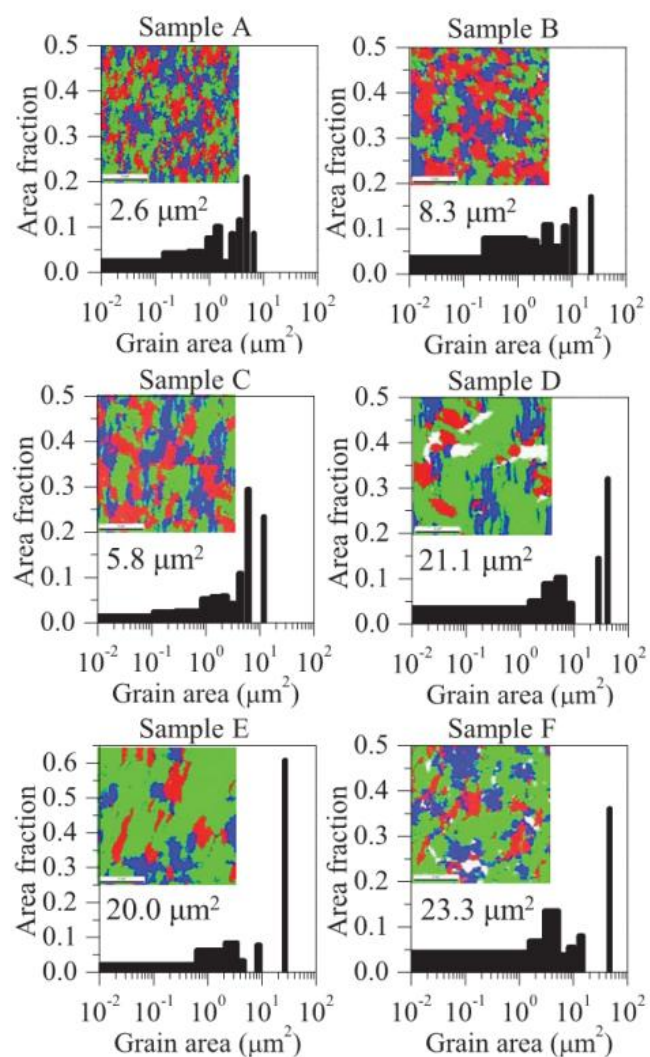


Рисунок 1.5.3 - Карты ориентации кристаллитов полученные методом дифракции обратно-рассеянных электронов и гистограммы распределения размеров зерен в тонких пленках дисилицида бария, сформированных с помощью методов реактивной эпитаксии (образцы А-С) и реактивной эпитаксии плюс молекулярно-лучевой эпитаксии (образцы D-E) [32]

1.6 Изучение оптических свойств пленок дисилицида бария на кремнии

В работе [30] проведены исследования оптических спектров поглощения и отражения (Рис. 1.6.1), из которых при анализе спектра поглощения и зависимости $(adh\nu)^{1/2}$ от энергии фотонов было получено значение энергии непрямого межзонного перехода для BaSi₂ на Si, которое оказалось равным 1,21 эВ. В работах этим же методом [34-35] показывается,

что значение энергии непрямого межзонного перехода 1,35 эВ (Рис. 1.6.2) и уточняется, что более низкое значение энергии фундаментального перехода для пленок дिसилицида бария, возможно, маскируется высокой плотностью уровней дефектов, образовавшихся при недостаточной кристаллизации пленки.

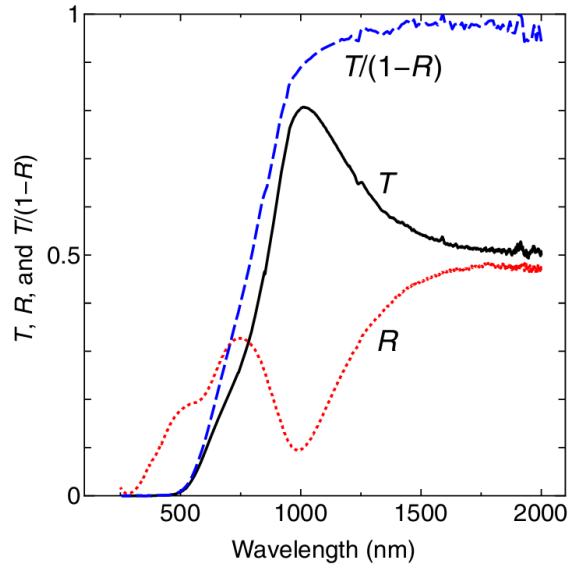


Рисунок 1.6.1 - Оптические спектры отражения и поглощения 200 нм тонких пленок дисилицида бария на кремнии [30]

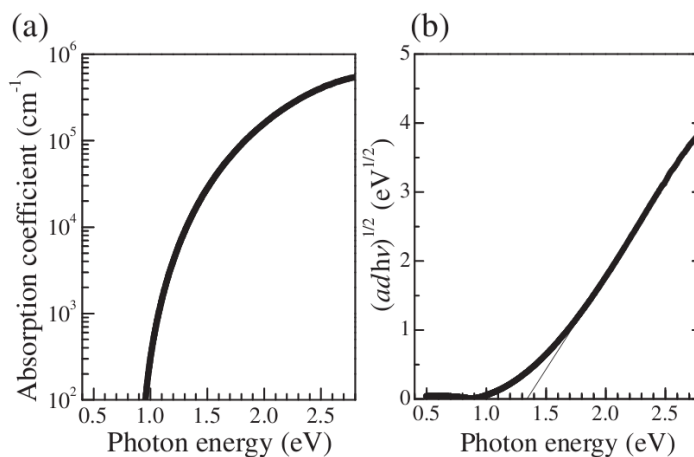


Рисунок 1.6.2 - Коэффициент поглощения α (a) и величина $(\alpha d h\nu)^{1/2}$ (b) в зависимости от энергии падающего излучения для тонких пленок BaSi_2 на Si [34]

Отдельно следует упомянуть об изучении спектров комбинационного рассеивания света (КРС) для пленок BaSi_2 на Si , так как они позволяют косвенно подтвердить количество сформированного вещества в пленке. Так исследование спектров КРС в работах [36-38] позволило качественно обозначить наличие BaSi_2 в пленках. В работе [36] экспериментально найдены 5 линий поглощения равные 98, 108, 118, 136 и 147 cm^{-1} , которые четко идентифицируют дисилицид бария.

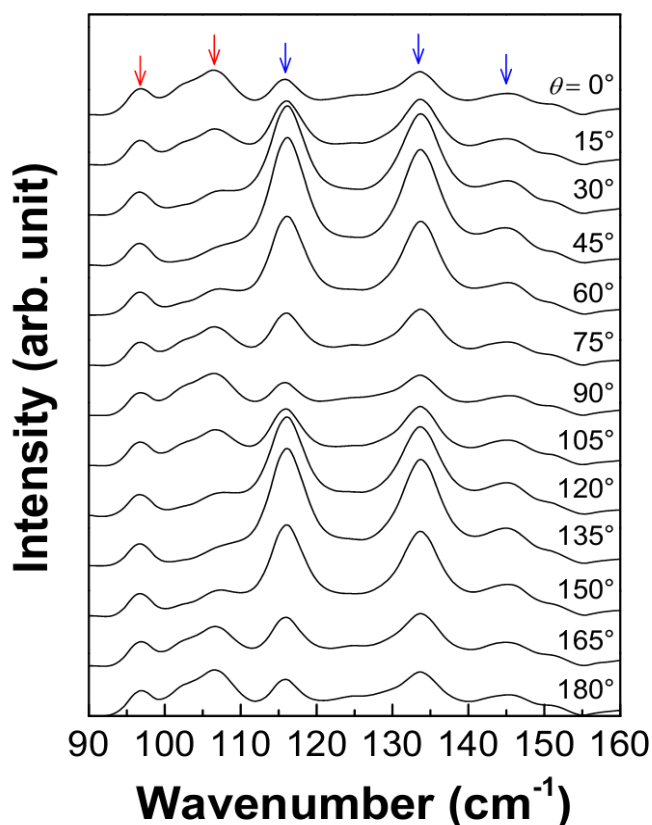


Рисунок 1.6.3 - Поляризованные спектры комбинационного рассеивания тонких пленок дисилицида бария [36]

1.7 Исследование фотоэлектрических свойств гетероструктуры BaSi_2/Si

Изучение фотоэлектрических свойств необходимо для материалов, которые могут служить основой для создания фотоэлектрических

преобразователей. Так дисилицид бария с примесью бора имеет КПД до 9.9%, что выше показателей таких же тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) на основе кремния [38-39]. Главной причиной более высокой эффективности является большая ширина запрещенной зоны дисилицида бария (1.35 эВ [34]) по сравнению с обычным кристаллическим кремнием (1.1 эВ [15]) (Рис. 1.7.1).

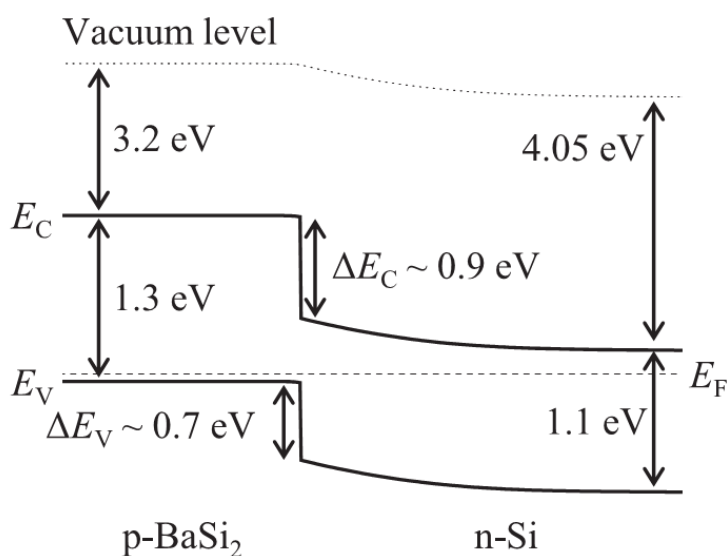


Рисунок 1.7.1 - Зонная диаграмма гетероструктуры BaSi₂/Si [40]

Гетероструктуры на основе нелегированного n-BaSi₂/p-Si, легированного n-BaSi₂/p-Si, и легированного p-BaSi₂/n-Si незначительно отличаются друг от друга фотооткликом. Так для гетероструктуры на основе нелегированной пленки дисилицида бария на кремнии фотоотклик начинает возрастать при энергии квантов света ~1,25 эВ и достигает максимума при 1,6 эВ. КПД фотопреобразователей на такой гетероструктуре меньше 2% при напряжении 1 В на электродах [41]. Гетеропереход n-p типа на основе легированной пленки BaSi₂ показывает такое же поведение, но дает значение максимума фототока 0.0225 А/Вт при напряжении 1 В [42] (рис 1.7.3), что больше для такого же значения для нелегированной (0,01 А/Вт) [41]. Для p-n гетероструктуры p-BaSi₂/n-Si проводили измерения внешней квантовой эффективности (Рис. 1.7.4) [3], которая соотносится с фотооткликом по

формуле $S = e\eta/h\nu = e\eta\lambda/(hc)$, где S - фотоотклик, η – внешняя квантовая эффективность, e - заряд электрона, λ и ν – длина и волна падающего света, c – скорость света. Максимум фототока для данной гетероструктуры при энергии фотонов 1,6 эВ равен 0,03 А/Вт. Данное значение выше, чем у p-p гетероперехода, а КПД фотоэлектрического преобразователя на основе p-BaSi₂/n-Si может достигать 10% [3].

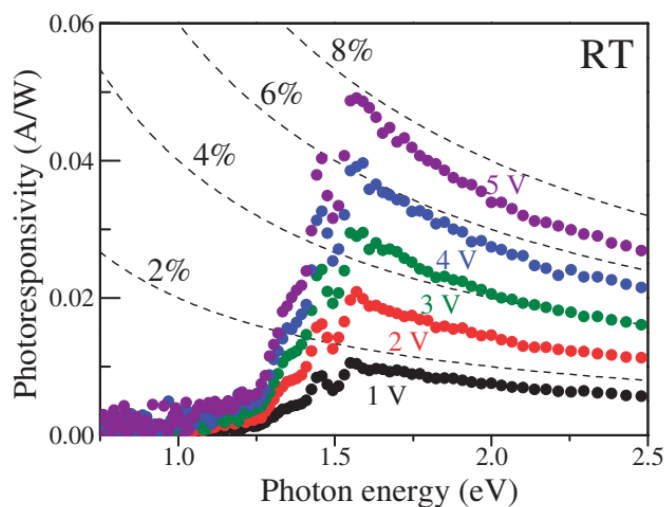


Рисунок 1.7.2 - Фотоотклик гетероструктуры на основе нелегированной пленки дисилицида бария на кремнии [41]

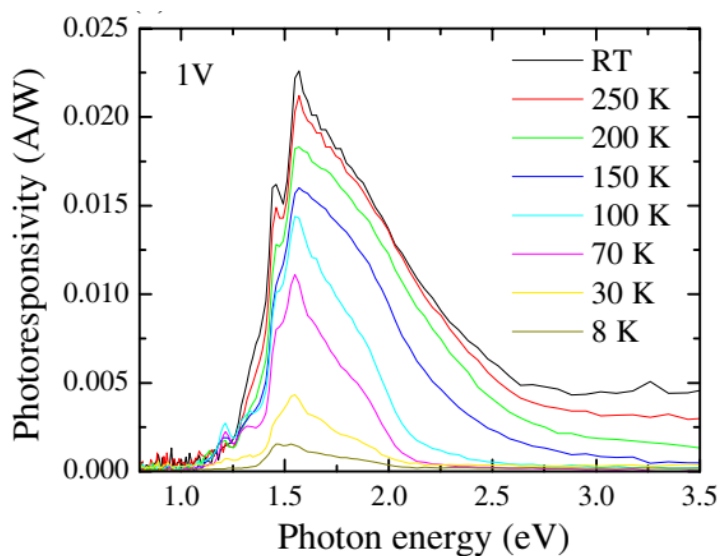


Рисунок 1.7.3 - Фотоотклик гетероструктуры на основе легированной пленки n-типа дисилицида бария на кремнии [42]

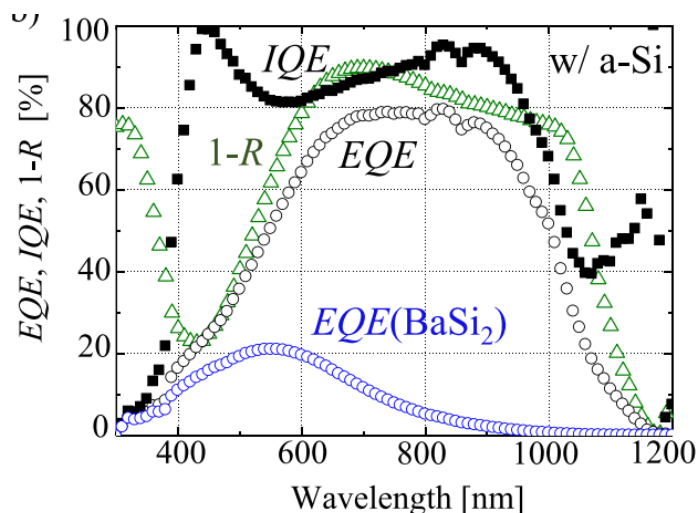


Рисунок 1.7.4 - Внешняя квантовая эффективность гетероструктуры на основе пленки р-типа дисилицида бария на кремнии (синим) [3]

Выводы к главе 1

Согласно многочисленным теоретическим и экспериментальным работам дисилицид бария является перспективным материалом для фотоэлектрических преобразователей по сравнению с кремнием из-за большей ширины запрещенной зоны. Однако существуют ряд трудностей при формировании тонких пленок BaSi_2 :

1) Барий является химически активным веществом, при пребывании на воздухе он окисляется кислородом воздуха за считанные минуты, что накладывает требования на подготовку источника бария для высоковакуумных камер и методику работы с ним для формирования пленок дисилицида бария.

2) Из силицидов бария достаточно устойчивым на воздухе является только дисилицид бария с избыточным содержанием кремния [7-9]. Однако осталась не исследованной устойчивость пленок дисилицида бария к сильным внешним воздействиям, включая облучение мощным световым потоком.

3) Для роста эпитаксиальных пленок дисилицида бария на кремнии хорошо развит метод молекулярно-лучевой эпитаксии на предварительно сформированном затравочном слое дисилицида бария. Данный метод является достаточно трудоемким, требующим дорогостоящего оборудования с несколькими источниками кремния, бария и легирующих элементов.

4) Работы по росту дисилицида бария на кремнии в условиях высокого вакуума, но методом твердофазной эпитаксии отсутствуют. Однако такой подход может снизить технологические затраты и быть привлекательным для роста тонких ориентированных пленок дисилицида бария на кремнии с контролем температурного режима остывания для уменьшения растрескивания пленок.

5) Остался неисследованным вопрос о влиянии технологических режимов роста и остывания пленок дисилицида бария на кремнии на изменения параметров его кристаллической решетки и изменения оптических свойств и фононной структуры.

6) Активно исследовались анизотипные гетеропереходы p-BaSi₂/n-Si и n-BaSi₂/p-Si как на основе как легированных, так и нелегированных пленок дисилицида бария, с краем поглощения 1,1-1,25 эВ и максимумом при 1,6 эВ. Однако совсем не исследовались фотоэлектрические свойства изотипных гетеропереходов и их спектральная фоточувствительность.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ

2.1 Технология тонких пленок: основные аспекты

Наблюдение минерологами уникальной ориентации двух сформировавшихся рядом в природе минералах, является первым известным феноменом эпитаксии. Франкенхайн (1836) выращивал нитрит натрия из водного раствора на поверхности кристалла кальцита, что является первым экспериментальным применением эпитаксии [43]. Ориентированный рост одного кристаллического материала на поверхности монокристалла другого материала называется эпитаксией [44]. При эпитаксиальном росте тонкой пленки на подложке кристалл подложки используется в качестве матрицы роста, и материал пленки осаждается на подложку при достаточно высокой температуре и достаточно медленным образом, чтобы позволить атомам находить наиболее благоприятные позиции, соответствующие узлами решетки на участках подложки. Поверхность между пленкой и подложкой называется эпитаксиальной, если атомы материала пленки на границе раздела занимают положения атомов подложки и наоборот. По мере роста пленка становится идеальным кристаллом, который продолжает структуру подложки. Способность выращивать тонкие пленки имеет решающее значение для планарной технологии, которая может использовать технологии производства, позволяющие экономить материалы [45-46]. Рост гетероструктур, квантовых ям, сверхрешеток, квантовых точек и нанотрубок необходимо контролировать с точностью до одного монослоя. С промышленной точки зрения все полупроводниковые и другие типы электронных, магнитных и оптических устройств, как правило, используют монокристаллические эпитаксиальные пленки. Искусственно подобранные

материалы специально адаптируют к фотонным технологиям в широком диапазоне электромагнитного спектра [43].

На данный момент разработаны технологии в электронике для частот, приближающихся к частоте 100 ГГц [47]. Металлические магнитные слои с вкрапленными немагнитными слоями используют сильную зависимость сопротивления от магнитного поля даже в умеренных полях и используются для записи в жестких дисках [48]. Широкозонные полупроводниковые резонаторы нашли важное применение в качестве переключателей для силовой электроники и синих светоизлучающих диодов или лазеров [49]. Несмотря на то, что возможные свойства пленок представляют большой интерес, важно осознать, как получить эти пленки и что влияет на их свойства? Систематическое исследование роста щелочных галогенидов привело к тому, что Баркер (1906) предположил, что эпитаксия будет более вероятной, если молекулярный объем двух взаимозависимых щелочных галогенидов будет равен. Именно в 1928 году Руайе придумал термин эпитаксия. Идея здесь заключается в том, что рост кристалла на кристаллической подложке определяет их ориентацию. Во многих отношениях эпитаксиальный рост аналогичен выращиванию монокристалла, причем подложка служит основой. В кристаллографических терминах одна конкретная плоскость гостевого кристалла входит в контакт с частичной плоскостью кристалла хозяина и параллельна ей, и что одно конкретное кристаллографическое направление гостя-кристалла в плоскости контакта параллельно некоторому кристаллографическому направлению в плоскости контакта кристалла-хозяина [43].

Руайе исследовал несколько эпитаксиальных структур и пришел к выводу, что эпитаксия возникает только в том случае, если несоответствие решетки между подложкой и осаждаемым веществом невелико (менее 15%). Он также заявил, что и подложка, и осаждаемое вещество должны иметь одинаковый характер химических связей [43].

Кроме того, если ионные кристаллы растут один на другом, необходимо сохранить чередование ионов с противоположными знаками на границе раздела. В более общих терминах можно признать, что эпитаксиальное соотношение возможно, когда ориентация подложки и осаждаемого вещества образует плоскость с сильно совпадающей атомной структурой, имеющей малую энергию взаимодействия по сравнению со случайным расположением атомов. Эпитаксиальная ориентация определяется условием минимальной свободной энергии Гиббса системы. Следовательно, в ситуациях, когда химические потенциалы атомов в подложке и в пленке различаются, низкая межфазная энергия в плоскости может перекомпенсировать разницу решеток, так что характер взаимодействия играет большую роль в эпитаксии. Идеи геометрического соответствия атомному масштабу были использованы в эпитаксии множеством новых способов. Например, между некоторыми кристаллами, возможно, существуют более одного набора эпитаксиальных соотношений. Когда адгезия между пленкой и подложкой слабая, на одной подложке, возможно образование нескольких эпитаксиальных связей. В некоторых случаях совпадение самых сильных связей в подложке и пленке определяет влияние на эпитаксию. Важно понимать разницу между эпитаксией и ростом кристаллов. В эпитаксии встречаются кристаллы, которые отличаются друг от друга по характеру и силе химических связей, как подложки, так и осаждаемого вещества, а также структуры кристаллической решетки и расстояния между атомами. Если кристалл и растущая пленка одинаковы во всех аспектах (их термодинамические потенциалы одинаковы), то обычно говорят, что это рост кристаллов. Если кристаллическая пленка и подложка отличаются друг от друга энергетически или геометрическим расположением атомов, то мы рассматриваем эпитаксиальный рост. Поэтому в научных дискуссиях и промышленных приложениях широко распространены два типа эпитаксии. В гомоэпитаксии сила и природа химических связей остаются неизменными, но постоянные решетки различны. Например, рост кремния на

легированном кристалле кремния считается гомоэпитаксией. Этот тип роста позволяет выращивать пленки с контролируемой толщиной и чистотой (например, свободной от углерода и кислорода). Эпитаксиальный рост дает возможность адаптировать профили легирования, которые важны при изготовлении электронных устройств. В гетероэпитаксии существует разница в химическом потенциале между подложкой и осаждаемым веществом. Например, в $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, осажденном на $\text{InP}(100)$, постоянные решетки идеально согласуются, но химические потенциалы атомов различны. В нормальной ситуации существует как различие в параметре решетки, так и различие в химическом потенциале атомов, так что гетероэпитаксия является более распространенной. Возможность выравнивания уровней энергетических диапазонов различных материалов обеспечивает уникальные возможности при проектировании множества различных типов электронных устройств. Например, лазеры изготовлены из составных полупроводников, где используется слоистая эпитаксиальная структура двух разных материалов III-V. В эпитаксиальном росте предпринимаются попытки получить идеальные монокристаллы с гладкой морфологией поверхности и плоскую и атомарно-резкую границу между эпитаксиальной пленкой и подложкой. При эпитаксиальном росте полупроводников также добавляются атомы легирующей примеси, чтобы сформировать слой с контролируемыми и желаемыми свойствами. Разнообразные материалы, выращенные эпитаксиально друг от друга, значительно расширяют потенциал для создания новых структур с уникальными характеристиками [43].

Многие уникальные структуры также изготавливаются с помощью контроля толщины эпитаксиальных слоев с точностью до одного атомного слоя. Диапазон применений для эпитаксиальных структур продолжает расширяться, так как в новых комбинациях материалов проявляются новые свойства, которые можно использовать в новых ситуациях. Можно рассматривать эти комбинации материалов в четырех основных категориях.

В первой категории мы имеем подложку и пленку с одинаковой кристаллической структурой и параметрами решетки. InGaAsP, выращенной на подложках InP, является примером этой структуры. Устройства, изготовленные из этих материалов, служат в качестве источников света и фотодетекторов для связи оптических волокон и демонстрируют высокую скорость для транзисторов с высокой электронной подвижностью и гетеропереходных биполярных транзисторов. Вторая категория материалов включает подложку и пленку с одинаковой кристаллической структурой, но разными параметрами решетки. Рост кремний-германиевых сплавов на кремнии представляет собой этот класс материалов. Возможность эпитаксиального использования высококачественных кремниево-германиевых сплавов на кремнии позволяет получить новую степень свободы для управления устройствами на основе кремния и позволяет создать новые и улучшенные электронные устройства и схемы. В третьей категории материалов параметры решетки почти одинаковы, но кристаллические структуры различны. Это иллюстрируется ростом силицида никеля на кремнии. В этих системах можно эффективно управлять свойствами контактов металл-полупроводник. В четвертой категории параметр решетки и кристаллическая структура различаются между подложкой и пленкой. Эта система иллюстрирует рост кремния на сапфире. Устройства, изготовленные на основе этой системы, показывают высокую скорость переключения между 2 состояниями, большую плотность упаковки, увеличенные возможности упрочнения и несколько других полезных свойств. Ограничения, ожидаемые в настоящих двумерных схемах, предполагают, что многоуровневое формирование может стать необходимым для дальнейшего уплотнения количества устройств на единицу объема и увеличения их функций. Однако для решения этой проблемы необходимо развивать рост монокристаллических пленок на различных подложках [43].

Также существуют идеи для подготовки упорядоченных пленок на аморфных подложках. Однако также существуют и ряд сложностей для

реализации. Возможность создания ряда устройств зависит от успеха в выращивании тонкопленочных эпитаксиальных слоев с совершенным контролем на границе раздела между двумя материалами (особенно полупроводниками). Кроме того, нужно иметь возможность контролировать одно свойство, такое как концентрация легирующей примеси, по крайней мере, в одном измерении. Можно изменять ширину запрещенной зоны, показатель преломления или концентрацию носителей путем изменения состава или упругой деформации слоев и достижения ограничения или направления носителей заряда и/или фотонов. Конструктивные особенности, обеспечиваемые строгим контролем слоев роста, называются системами с зонной инженерией. Обширные исследования и разработки были проведены в области роста полупроводникового соединения III-V, их тройных и четверных сплавов с акцентом на GaAs, (AlGa)As и (GaIn)As. Условий для эпитаксиального роста пленок несколько. Подвижность атомов на поверхности должна быть высокой, чтобы высокие температуры подложки благоприятствовали эпитаксиальному росту. Времени должно быть достаточно для того, чтобы атомы переместились в положения равновесия. Поверхность подложки должна быть гладкой, чистой и инертной, так чтобы было единственное взаимодействие между подложкой и эпитаксиальной пленкой. Эпитаксиальная пленка и подложка должны обладать кристаллографической совместимостью, так что монокристаллические подложки являются наиболее распространенными для осуществления эпитаксиального роста [43].

В твердофазной эпитаксии аморфная пленка кристаллизуется при температурах ниже температуры плавления [50]. Аморфный кремний, осажденный на монокристаллическом кремнии, можно выращивать в виде эпитаксиальной пленки путем кристаллизации. Например, кремний может быть имплантирован в кристаллический кремний, превращающий кристаллический кремний в аморфный слой. Последующий отжиг может превращать аморфный слой в кристаллический слой. Аморфная фаза

представляет собой метастабильную фазу, имеющую свободную энергию выше соответствующей кристаллической фазы. Единственная причина, по которой может существовать метастабильная фаза, заключается в том, что энергия активации зарождения не может быть преодолена в данных условиях. Ионная имплантация и/или быстрое охлаждение - способы формирования метастабильных фаз [51]. Другим примером является имплантация ионов Ge в монокристалл кремния (Рис. 2.1.1), преобразующий область германия-кремния в аморфный слой на глубину, определяемую энергией имплантата. При последующем отжиге на подложке Si образуется эпитаксиальный слой SiGe с профилем концентрации германия, определяемым профилем ионного имплантата. Также можно получить твердофазную эпитаксию через промежуточный слой. Рассмотрим осаждение эпитаксиального слоя Pd₂Si на кремнии. Если на этот слой наносят аморфный кремний и система впоследствии будет отожжена, кремний из аморфного слоя будет диффундировать через слой Pd₂Si и расти в виде эпитаксиального слоя на подложке из кристаллического кремния. Можно наблюдать рост эпитаксиального слоя в твердофазной эпитаксии с помощью спектроскопии обратного рассеяния Резерфорда. Если направлять падающий ионный пучок в направлении канала, то можно провести различие между кристаллической и аморфной областью того же вещества. Скорость восстановления может определяться как функция времени и температуры, позволяющая определять энергию активации для процесса [43].

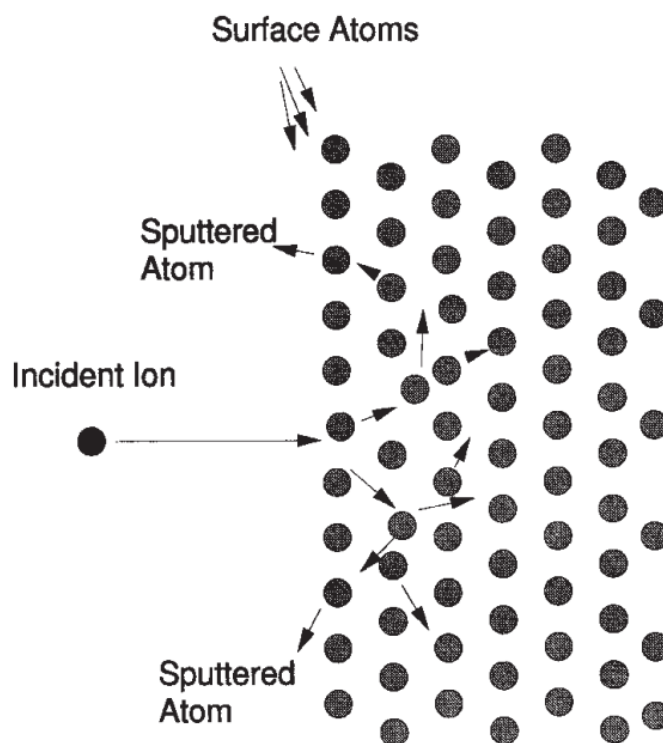


Рисунок 2.1.1 - Схематическое изображение импакции иона германия в подложку кремния [52]

2.2 Электронная оже-спектроскопия и спектроскопия характеристических потерь энергии электронами

Существуют множество методов исследования поверхности. Одним из распространенных является электронная спектроскопия неупруго отраженных электронов. Подвиды которой - электронная оже-спектроскопия (ЭОС) и спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ).

Электронная оже-спектроскопия исследует электронные уровни энергии ионов, подвергающихся автоионизации, и является частью более широкого поля энергетической спектроскопии вторичных электронов, которая посвящена анализу всего энергетического спектра вторичных электронов. Вторичные электроны, созданные путем бомбардировки поверхности электронным пучком, анализируются по энергии для получения

распределения энергии $N(E)$. Эта кривая $N(E)$ в принципе может быть рассчитана, так как большинство взаимодействий и приближенных волновых функций известны. ЭОС способна однозначно идентифицировать каждый элемент и, по существу, является поверхностным методом определения состава, поскольку данные поступают из приблизительно пяти верхних монослоев атомов, в зависимости от материала и ионизирующей энергии. В идеальных условиях были обнаружены минимальные количества поверхностных загрязняющих веществ, вплоть до уровня объемных концентрациям в диапазоне 10^{18} см^{-3} . Кроме того, расчеты показывают, что должны обнаруживаться концентрации более 10^{16} см^{-3} , что было бы достаточной чувствительностью для большинства целей. Такой сигнал будет поступать из всего около 10^8 атомов, находящихся под пучком первичных электронов. Как следует из этого, абсолютные калибровки были получены в нескольких конкретных приложениях, хотя абсолютная калибровка общей применимости еще не разработана [53-55].

Кривые $N(E)$ содержат химическую информацию, поскольку следы от одного и того же элемента в разных химических средах часто различаются. Например, было возможно «отпечатать» некоторые соединения или вывести валентное состояние атома. Те области энергетического спектра, происходящие из валентных зон твердых тел, отражают зонную структуру и плотность состояний внутри этой полосы. Детальные отображения «валентных спектров» могут приводить к точечной группе (симметрии) молекулярных орбиталей валентных электронов; это иногда достаточно, чтобы определить местоположение этого атома внутри элементарной ячейки. Глубина всего около пяти монослоев, из которых взяты данные, делает этот метод особенно подходящим для поверхностного анализа. Однако это ограничивает исследования поверхностей, которые являются почти атомарно чистыми, а иногда и теми случаями, когда возможна очистка на месте. Если вакуумная система не может достичь базового давления, ниже 10^{-7} Торр, большинство поверхностей не могут быть достаточно чистыми для

детального анализа. Обнаружение следовых количеств одного элемента на подложке, содержащей много других элементов, также затруднено из-за увеличения вероятности перекрывающихся спектров. На Рис. 2.2.1 приведена наиболее простая схема для измерения спектров Оже-электронов. Основой для такого измерения служит цилиндрическое зеркало, подавая на которое определенное значение напряжения можно отсеивать электроны с необходимой энергией. Для чувствительности метода часто к цилиндрическому зеркалу прикладывают переменное поле, что позволяет снимать спектры dN/dE , на которых более отчетливо можно различать пики различных химических элементов [53-55].

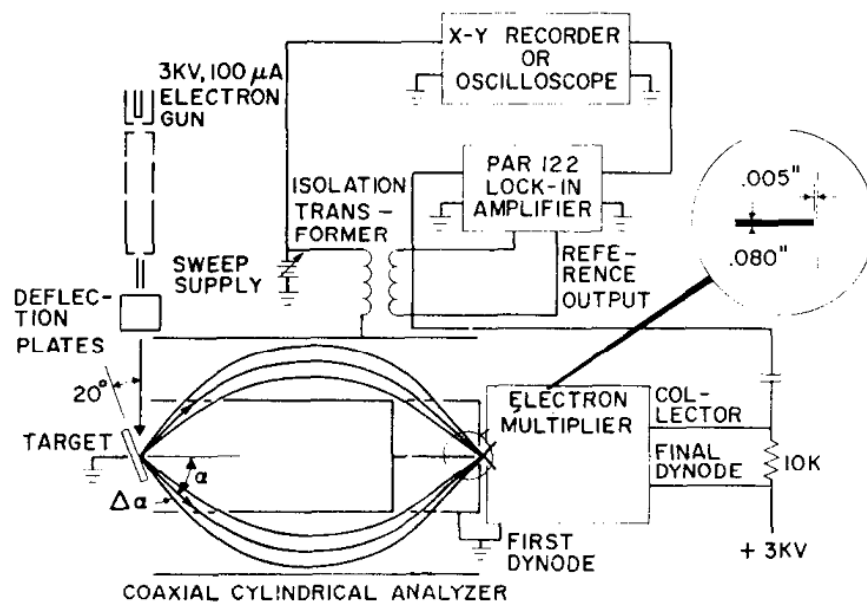


Рисунок 2.2.1 - Принципиальная схема установки Электронной оже-спектроскопии [53]

Физической основой ОЭС служит образование вакансий на внутренних электронных оболочках при облучении атомов быстрыми электронами. При этом возбужденные атомы релаксируют за счет испускания электронов. Так при облучении быстрыми электронами с энергиями больше потенциала ионизации уровня К, то в результате на нем образуется вакансия с некоторой вероятностью. Такое состояние энергетически невыгодно для атома и

уровень заполняется электроном с уровня L_1 , при этом выделяется энергия равная разности энергий связи электрона между уровнями K и L_1 . Далее процесс может пойти по двум путям, либо эта энергия будет испущена за счет фотона, либо передана другому электрону на уровне L_2 . Далее произойдет ионизация уровня L_2 , если этой энергии будет достаточно. При этом энергия этого электрона, регистрируемая при измерении ЭОС спектров будет в первом приближении равна разности потенциалов ионизации уровней, участвующих в Оже-процессе: $E(KL_1L_2)=E(K)-E(L_1)-E(L_2)$. Такой электрон называется принадлежащим к KLL-серии, короткая характерна для атомов с порядковым номером 1-16 в периодической системе элементов. Также более тяжелым атомам принадлежат серии LMM (12-45) и MNN (37-83). Для них вычисление энергии вышедшего электрона проводится аналогично [53-56].

Для количественного анализа ЭОС используют метод коэффициентов элементной чувствительности. Ток оже-электронов определенной серии конкретного вещества пропорционально коэффициенту элементной чувствительности S_x [56]:

$$I_x = aN_x S_x \quad (2.2.1)$$

где a – коэффициент, зависящий от геометрии Оже-электронного спектроскопа, N_x – концентрация атомов на поверхности определенного элемента. Полная концентрация всех атомов, входящих в состав образца, находится по формуле [56]:

$$N = \sum_{i=1}^n \frac{aI_i}{S_i} \quad (2.2.2)$$

Отсюда можно найти относительную концентрацию атомов в образце [56]:

$$C_x = \frac{N_x}{N} = \frac{I_x/S_x}{\sum_{i=1}^n \frac{I_i}{S_i}} \quad (2.2.3)$$

Данная формула хороша тем, что позволяет не учитывать геометрический коэффициент и позволяет рассчитать относительную концентрацию атомов, измеряя лишь ток и зная коэффициенты элементной чувствительности, которые были измерены для каждого чистого вещества и нормированы относительно серебра. Например, для кремния $S_{Si} = 0,35$ и бария $S_{Ba} = 0,15$ [56].

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами позволяет вдобавок к методу ЭОС оценить кристаллическую решетку исследуемого образца. После упругого отражения, некоторая часть электронов теряет энергию на возбуждение объемных и поверхностных плазмонов. При прохождении электрона через вещество за счет сил кулоновского отталкивания образуется область положительного пространственного заряда вдоль траектории движения электрона, в результате чего возникают объемные затухающие колебания, энергию которых можно оценить из модели почти свободных электронов [57]:

$$E = h\nu = \frac{h}{2\pi} \left[\frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \right]^{1/2} \quad (2.2.4)$$

где n – концентрация валентных электронов, e и m – заряд и эффективная масса электрона. Данная формула носит название Лэнгмюра. Так как концентрацию валентных электронов можно найти, разделив их количество в элементарной ячейке на объем этой ячейки, можно говорить, что эта энергия косвенно характеризует кристаллическую структуру исследуемого образца. И в дополнение к методу ЭОС позволяет отличить одну аллотропную форму исследуемого вещества от другой. Для кристаллического кремния эта

энергия равна 17 эВ, для Ва - 6 эВ, BaSi_2 - 13 эВ и ВаSi - 11 эВ. Так как электроны теряют дискретные порции энергии уже после упругого отражения, то на спектрах $N(E)$ пики неупруго рассеянных электронов за счет затрат на возбуждение плазмонов находятся левее упругого пика на величины кратные энергии данных плазмонов [57].

2.3 Атомно-силовая микроскопия

Нет необходимости подчеркивать огромную важность микроскопической визуализации в естественных науках, медицине и в различных инженерных дисциплинах. В последние десятилетия это значение неоднократно подтверждалось присуждением Нобелевской премии изобретателям ряда новых и улучшенных подходов в области микроскопии [58]. Сегодня движущая сила для дальнейших разработок связана с растущим спросом, связанным с ключевыми технологиями. Одной из ключевых технологий является, конечно же, микроэлектроника, где, вследствие уменьшения масштаба многих устройств, методы исследования высокого разрешения стали принципиально важными для дальнейшего развития в этой области. Другая дисциплина, в которой прогресс напрямую связан с наличием мощных методов микроскопии, безусловно, является развитием новых и функциональных материалов. Последнее сильно опирается на характеристики материалов. Структура, микроструктура и геометрия дефектов, а также химический состав и пространственное распределение являются важными параметрами, определяющими поведение материалов и практическое применение. Чтобы квалифицировать определенный подход в качестве микроскопии, метод должен дать пространственно локализованную информацию о микроструктуре и должен иметь потенциал для обеспечения увеличенного изображения образца в реальном пространстве. В 1980 Бинниг, Рорер и сотрудники исследовательских лабораторий ИВМ в Цюрихе изобрели новый тип микроскопа, который они назвали сканирующим туннельным

микроскопом (СТМ) [59]. Инструмент, который оказался способным отображать твердые поверхности с атомным разрешением. Оглядываясь назад, очевидно, что выдающийся успех СТМ связан не только со сверхвысоким разрешением, которое может быть достигнуто с помощью этой техники. Не менее важно, если не больше, то, что СТМ стимулирует развитие целого семейства методов сканирования, которые основаны на инструментальных принципах, очень похожих на инструментальные средства СТМ. Наиболее популярными потомками являются атомно-силовая микроскопия [60] и сканирующая ближнеполевая оптическая микроскопия [61] (СБОМ). СТМ, АСМ и СБОМ сегодня представляют собой набор микроскопических методов, которые могут применяться во многих различных и высокоспециализированных режимах работы, так что доступны различные физические и химические свойства материала. Эта универсальность СТМ в целом, помимо присущего высокого разрешения, является основной силой для анализа поверхности любого материала. Сегодня ни один научный сотрудник не сможет освоить несколько методов микроскопии, основанных на статических электрических и магнитных полях, пучках частиц, электромагнитном излучении, акустических волнах и т. д. С другой стороны, операционный принцип СТМ является однородным, и часто различные физические свойства могут быть получены даже при использовании только одной универсальной настройки [62].

Для всех методов, использующих сканирующий зонд, важны два основных аспекта: сканирование и управление сканирующим зондом на атомном уровне. Хотя сканирование хорошо известно в микроскопии довольно давно, например, в электронной микроскопии, последующие операции на атомном уровне являются относительно новым подходом в микроскопии. Это означает, что сканирующий зонд должен находиться достаточно близко к поверхности образца. Кроме того, принципиально важно рассмотреть сканирующую зондовую микроскопию не просто как метод, при котором локальный зонд точно отображает топографию или морфологию

поверхности с высоким разрешением, но как метод, в котором зонд используется для проведения локального эксперимента в любом положении во время растрового сканирования поверхности образца. Результаты всех последовательно выполняемых экспериментов собираются и визуализируются в зависимости от бокового положения зонда. Затем это дает изображение сканируемой площади поверхности с точки зрения особенно выбранных экспериментальных параметров. Следовательно, различные эксплуатационные параметры обычно приводят к совершенно различной информации о поверхности отсканированного образца. Если острый зонд, например, заканчивающийся расширенным твердотельным наконечником, находится в непосредственной близости от поверхности образца, может возникнуть множество взаимодействий. Если зонд находится на расстоянии нескольких нанометров, будут возникать силы Ван-дер-Ваальса между зондом и образцом. Если дополнительно внешняя разность потенциалов нарушена, возникают электростатические взаимодействия. Если зонд и образец будут ферромагнитными, это приведет к возникновению магнитостатических сил. Если расстояние между зондом и образцом уменьшается до менее 1 нм, возможно возникновение небольшой разности потенциалов, приводящей к локальному туннельному току между зондом и образцом, если оба они являются либо проводящими, либо полупроводниковыми. Это свойство используется в СТМ. Если зонд способен излучать или собирать свет в субволновом масштабе, поверхность образца может быть отображена ниже предела дифракции. Это используется в СБОМ. Подходящие зонды могут также работать при непосредственном механическом контакте с поверхностью образца, а затем предоставлять информацию о топографии поверхности, о трибологических свойствах, а также об упругом и/или неупругом отклике образца. Дальнейшие взаимодействия зонда-образца включают в себя акустику ближнего поля, тепловой и ионный перенос. Помимо детальной конфигурации зонда и образца и от применяемых внешних параметров на соответствующее

взаимодействие зонд-образец также влияют условия окружающей среды, которые могут включать как жидкости, так и газы. Операция на атомном масштабе являются предпосылкой для получения высокого пространственного разрешения путем нарушения дифракционных пределов. Однако для того, чтобы экспериментально использовать потенциал для высокого разрешения, зонд необходимо постоянно удерживать близко к образцу по отношению к его вертикальному положению, а боковое позиционирование должно быть достаточно точным [62].

Атомная и даже субатомная точность позиционирования достигается при использовании пьезоэлектрических исполнительных механизмов. Используя обратный пьезоэлектрический эффект, приводное напряжение, подаваемое на электроды исполнительного механизма, может быть преобразовано непосредственно в удлинения и сокращения. При подходящем расположении пьезоэлектрических стержней, образующих штатив, может быть достигнуто полностью трехмерное позиционирование [62].

Более эффективное преобразование приводного напряжения в отклонение получается с помощью пьезоэлектрических биморфных зажимов на обоих концах [63]. Биморфа состоит из сэндвич-структуры двух пьезозондов с внутренним электродом на границе раздела. Очень элегантный способ достижения трехмерного позиционирования реализуется с использованием пьезоэлектрической трубки. Наружный электрод разделен на четыре сегмента. Однако, поскольку толщина стенки трубки обычно намного меньше толщины пьезоэлектрического стержня, трубка намного более чувствительна. При приложении двух напряжений равной величины, но противоположного знака к двум противоположным парам внешних электродов по отношению к внутреннему электроду, можно получить отклонения трубки, ориентированной перпендикулярно ее оси симметрии. Способность точно позиционировать зонд еще не позволяет стабильную работу микроскопа. Как уже подчеркивалось, важно, чтобы зонд всегда находился близко соответственно взаимодействию между зондом и

образцом. В СТМ взаимодействие проявляется в туннельном токе, который так чувствительно зависит от расстояния зонд-образец, что изменение расстояния на один атомный диаметр приводит к изменению тока на один порядок. Поэтому необходимо контролировать в любом приближении ближнего поля расстояние между пробными образцами с помощью механизма обратной связи, который гарантирует, что фактически получающееся взаимодействие всегда соответствует заданному значению. Соответствующий режим работы затем задается путем сканирования зонда вдоль направлений x и y при постоянном изменении вертикальной координаты (направление z), так что взаимодействие поддерживается постоянным. Это называется режимом работы с постоянным взаимодействием. Отображение z напряжения питания пьезоэлектрического привода в зависимости от координат (x , y) дает карту локального взаимодействия по всей сканируемой области. Вся система управляется компьютером, который создает сканирующие сигналы для сканирования и который служит для сбора данных, анализа данных, обработки данных и визуализации данных. Компьютер связан с микроскопом и периферийной электроникой с помощью ЦАП и АЦП. Периферийная электроника содержит помимо петли обратной связи подходящие устройства для измерения взаимодействия зонд-образец, а также высоковольтные усилители для управления пьезоэлектрическими приводами. В современных системах компьютерное управление также позволяет использовать многочисленные рабочие режимы, которые отклоняются от сканирования с постоянным взаимодействием. Эти режимы включают сканирование с постоянным средним расстоянием между зондом и образцом, локальной спектроскопией, работой локальных модификаций поверхности путем увеличения взаимодействия зонд-образец и множеством других признаков, которые часто используются в контексте АСМ. Часто задача АСМ заключается в сканировании произвольной области образца при обнаружении конкретного взаимодействия зонд-образец. С другой стороны, во многих приложениях

важно проанализировать точно заданную конкретную область выборки, т.е. например, отдельные объекты на расширенной поверхности образца. Максимальный диапазон сканирования в АСМ обычно составляет от 10 до 100 мкм. Вертикальное позиционирование зонда, достигаемое сканером, обычно составляет несколько микрометров. Однако минимальное требование заключается в том, что подход пробного образца должен выполняться на нескольких миллиметрах в вертикальном направлении после вставки образца в микроскоп. Было разработано множество различных устройств для грубого позиционирования. Они включают в себя механические конструкции на основе микрометрических винтов и редукционных рычагов или на основе пружинных систем, пьезоэлектрические ходунки, магнитные ходунки, инерциальные слайдеры, а также стандартные электромагнитные шаговые двигатели, которые сегодня применяются во многих коммерческих приборах. Конструкция головки микроскопа должна учитывать многочисленные источники проблем. Инструмент, который должен давать атомную точность, чувствителен к внешним вибрациям. Эта чувствительность в значительной степени может быть преодолена за счет обеспечения высоких резонансных частот всего устройства. Достаточно высокая резонансная частота и достаточно быстрая система обратной связи обеспечивают высокую скорость сканирования. В современных приборах могут быть реализованы скорости сканирования, позволяющие снимать в режиме реального времени, которые полезны для изучения динамических процессов. Кроме того, тепловые дрейфы должны быть как можно ниже. Тепловые дрейфы обусловлены различиями в коэффициентах теплового расширения различных материалов и механических конструкций с низкой симметрией. Их можно значительно уменьшить, если материалы с аналогичными коэффициентами теплового расширения используются в сочетании с высокосимметричными конструкциями. Нелинейности, гистерезис и ползучесть пьезоэлектрических приводов можно устранить с помощью коррекции сканирования в реальном времени или коррекции постинформации. В любом случае

пьезоэлектрические элементы должны быть тщательно откалиброваны. По возможности следует избегать перекрестных помех между соседними пьезоэлектродами и между напряжением возбуждения и измеренными сигналами. Кроме того имеется несколько коммерческих инструментов, которые могут быть использованы в жидкостях, в сверхвысоком вакууме, при низких и повышенных температурах и в высоких магнитных полях. Из всех методов АСМ, безусловно, является наиболее универсальным [62-63].

На Рис. 2.3.1 изображена принципиальная схема прибора для атомно-силовой микроскопии, включающая в себя основные блоки сканирования, управления, обратной связи и обработки [63].

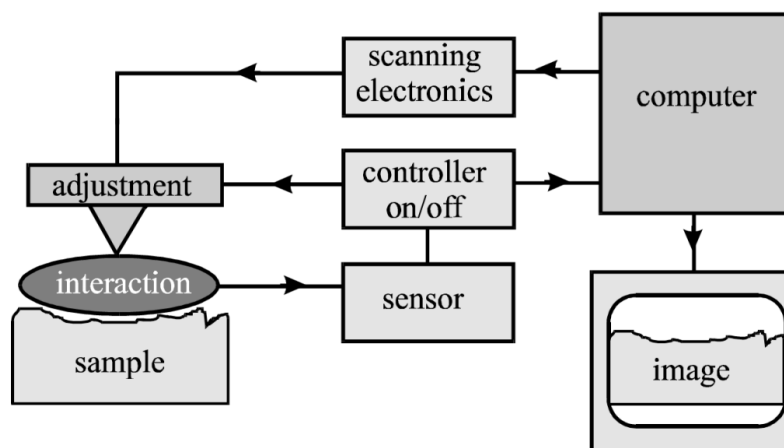


Рисунок 2.3.1 - Принципиальная схема атомно-силового микроскопа [63]

2.4 Оптическая спектроскопия

Основой оптической спектроскопии, является взаимодействие электромагнитного излучения (света) с определенным видом вещества (тонкопленочная система). Для этого возьмем простую модель электрического дипольного взаимодействия. Предполагается, что среди всех членов мультипольного разложения электромагнитного поля доминирует электрический дипольный вклад, а другими (более высокими порядками

электрического и магнитного момента) слагаемыми можно пренебречь. В рамках классической электродинамики любой вид света (который используется в оптике) можно рассматривать как суперпозицию электромагнитных волн. Идея оптической спектроскопии (или в более общей оптической характеристике) довольно проста: если у нас есть объект для исследования (назовем его образцом), мы должны привести его во взаимодействие с электромагнитными волнами (светом). В результате взаимодействия с образцом некоторые свойства света будут изменены. Специфическая модификация свойств электромагнитных волн, возникающих в результате взаимодействия с образцом, дает нам информацию о характере интересующего образца. При достаточно низких интенсивностях света процесс взаимодействия не приводит к повреждению образца. Поэтому большинство методов оптической характеристики относятся к неразрушающим аналитическим инструментам в материаловедении. Это одно из преимуществ оптических методов. Хотя основная идея оптической характеристики довольно проста, может быть трудной задачей превратить ее в практику. На самом деле нужно решить две проблемы. Первый из них имеет совершенно экспериментальный характер: изменения в свойствах света (которые представляют собой наш сигнал) должны быть обнаружены экспериментально. Для стандартных задач эта часть проблемы может быть решена с помощью имеющегося в продаже оборудования. Вторая часть более тесно связана с моделированием: из сигнала (который может быть просто кривой на диаграмме) приходится выводить конкретные величины, характерные для образца. Рассмотрим монохроматическую плоскую световую волну, падающую на образец, который должен быть исследован [64].

Предполагается, что параметры, характеризующие входящий свет (угловая частота ω , интенсивность (зависит от амплитуды E_0), поляризация света (направление E_0), направление распространения (направление k)). В результате взаимодействия с образцом мы можем обнаружить

электромагнитную волну с модифицированными свойствами. Возможно, что взаимодействие с образцом приводит к изменениям частоты света. Типичными примерами являются комбинационное рассеяние света или несколько нелинейно-оптических процессов. Также может измениться направление поляризации света. Эллипсометрические методы обнаруживают изменения поляризации и используют их для оценки свойств образца. Ясно, что интенсивность света может измениться (в большинстве случаев свет будет ослаблен). Это приводит к многочисленным фотометрическим методам, анализирующим свойства образцов, основываясь на измерении изменений интенсивности. И, наконец, преломление света может привести к изменениям направления распространения. Любой рефрактометр использует этот эффект для определения показателя преломления образца. Таким образом, мы видим, что разнообразие параметров, характеризующих электромагнитное излучение (на практике они больше, чем упомянутые здесь), может привести к весьма разнообразным методам оптической характеристики. Электромагнитная волна, поступающая из образца, несет информацию о материале образца и геометрии образца. Такие геометрические влияния на сигнал должны быть устранены - экспериментально или путем расчетов. В худшем случае (и тонкопленочные спектры относятся к этим худшим случаям), геометрическая и материальная информация смешиваются в спектре очень сложным образом. В тонкопленочных системах это обусловлено когерентной суперпозицией электрических полей, возникающей из-за многочисленных внутренних отражений света на отдельных участках пленки [64].

Общая проблема получения свойств материала часто становится взаимосвязанной с мгновенным выводом геометрических свойств соответствующей математической обработкой. В результате проводится измерения свойств материала образца (например, показателя преломления) и геометрии (например, толщины пленки). Для теоретического рассмотрения тонкопленочных спектров важны два шага. Первый шаг касается описания

параметров чистого материала, таких как показатель преломления, коэффициент поглощения, статическая диэлектрическая постоянная и т. д. Вторым шагом будет решение уравнений Максвелла в системе с заданными параметрами материала и заданной геометрией. В результате получается электрическое поле волны, когда оно покинуло систему. Его свойства будут зависеть от материалов и геометрии систем. Вычислив электрическое поле, все теоретические характеристики сигналов, упомянутые выше, могут быть теоретически получены. В практике спектроскопии аналогично. Теоретический анализ измеренного спектра исходит из гипотезы о свойствах образца, включая его свойства материала и геометрию. Затем решаются уравнения Максвелла, а расчетные характеристики сравниваются с экспериментальными значениями. Из этого можно судить, были ли предположения, сделанные ранее в системе, разумными. Если нет, предполагаемые свойства образца должны быть изменены, пока не будет достигнуто удовлетворительное согласие между экспериментом и теорией [64].

2.5 Основные моменты рентгенофазного анализа

Рентгеновская дифракция – это явления отражения рентгеновского излучения на плоскостях атомных решеток, в результате чего образуются дифракционные максимумы, которые характеризуют взаимное расположение атомных плоскостей. Дифракция происходит по закону Вульфа-Брэга [65-67]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \tag{2.5.1}$$

где n – порядок отражения, λ – длина волны, d – расстояние между плоскостями атомных решеток, θ – угол падения [65-67].

Существуют различные методы измерения интенсивности рассеянного рентгеновского пучка от кристаллических материалов, и каждый метод имеет соответствующие преимущества. Наиболее распространенным методом является измерение интенсивности рентгеновской дифракции от образца как функцию угла рассеяния (также называемым углом дифракции) с помощью дифрактометра. Дифрактометр - это точный прибор с двумя осями (ω и 2Θ) независимого вращения. Это оборудование позволяет нам получать данные об интенсивности дифрагированного рентгеновского пучка в зависимости от угла падения [65-67].

Базовая конструкция дифрактометра иллюстрируется на Рис. 2.6.1. Дифрактометр состоит из трех компонентов: источника рентгеновского излучения (F), держателя образца (S) и детектора (G), которые лежат на так называемой фокусирующей окружности. Когда положение источника рентгеновского излучения является фиксированным, и детектор прикреплен к оси 2Θ , образец в форме плоской пластины обычно устанавливается на оси ω , соответствующей центру дифрактометра. Основной причиной использования образца в виде плоской пластины является использование геометрии фокусировки для эффективного сбора интенсивности слабых дифрагированных пучков. В ходе измерений 2Θ -ось вращается в два раза быстрее, чем ось ω , это делается для того, чтобы угол между плоскостью образца и направлением падающего рентгеновского луча был равен углу направления дифрагированного луча относительно направления распространения падающего рентгеновского луча. Другими словами, направление нормали к плоскости образца должно соответствовать направлению вектора рассеяния, определяемого разностью между вектором падающего рентгеновского луча и вектором дифрагированного рентгеновского луча. Кроме того, окружность через точки F (фокусное пятно на мишени), S (центр дифрактометра) и G (фокусная точка дифрагированного луча) на Рис. 2.5.1 называется фокусирующей окружностью или окружностью Роуланда. Чтобы свести к минимуму угловую дисперсию и

улучшить пространственное разрешение для падающего рентгеновского пучка, а также для дифрагированного рентгеновского пучка различные щелевые системы вставляются в путь рентгеновского излучения. Как показано на Рис. 2.5.1, входящая щель (DS) и принимающая щели (SS) установлены так, чтобы ограничивать горизонтальную дисперсию как падающего, так и дифрагированного рентгеновского излучения, а приемная щель (RS) перед детектором предназначена для регулирования пространственного разрешения. Важной особенностью дифрактометра является не только ограничение рассеивания с помощью щелей DS и SS, но также фокусировка дифрагированного рентгеновского луча на RS. Этот принцип коллимации и фокусировки называется парафокусировкой. Как видно из Рис. 2.5.1, положение RS перед детектором всегда совпадает с парафокусирующим пятном в дифрактометре, что делает измерение интенсивности эффективным и улучшает пространственное разрешение [65-67].

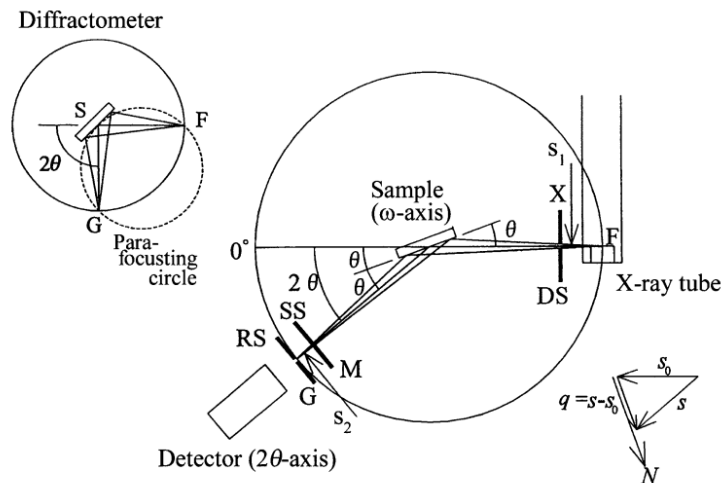


Рисунок 2.5.1 - Схема рентгеновского дифрактометра [65]

2.6 Анализ рентгенограмм

Целью анализа рентгенограмм является установление параметров ячейки Бравэ. Что в общем случае является задачей достаточно сложной, так как необходимо рассчитать 6 параметров: a , b , c , α , β , γ , зная лишь номер и

угол 2θ максимума (и соответствующее ему межплоскостное расстояние по формуле Вульфа-Брэгга). Так в общем случае эта взаимосвязь выражается достаточно сложно [68]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \alpha} + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl}{ac} (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \gamma} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \quad 2.7.1$$

Для ромбической сингонии взаимосвязь несколько проще, так как $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [68]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad 2.7.2$$

Или [68]:

$$\sin^2 \theta_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 \quad 2.7.3$$

где $A = \frac{\lambda}{4} * \frac{1}{a^2}$, $B = \frac{\lambda}{4} * \frac{1}{b^2}$ и $C = \frac{\lambda}{4} * \frac{1}{c^2}$ [68].

Однако одному и тому же межплоскостному расстоянию могут соответствовать несколько индексов Миллера. Определение индексов Миллера соответствующим данному межплоскостному расстоянию происходит путем индцирования линий рентгенограммы. Для ромбической сингонии это осуществляется с помощью метода Хесса-Липсона. В основе метода лежит предположение, что $\Delta \sin^2 \theta$ наиболее часто будут встречаться разности соответствующие Ah^2, Bk^2, Cl^2 . Таким образом, если мы найдем значения $\Delta \sin^2 \theta$ и выберем из них повторяющиеся наиболее часто, то эти значения будут соответствовать A, B и C , возможно, увеличенными в n^2 раз. Величины $\Delta \sin^2 \theta$ удобно представлять в виде графика, на котором по оси абсцисс отложены значения $\Delta \sin^2 \theta$. На график наносят вертикальные

отрезки, соответствующие $\Delta \sin^2 \theta$; если разности встречаются повторно, высота отрезков увеличивается. Так для примера [68]:

$$\begin{aligned}\sin^2 \theta_{h00} &= Ah^2, \sin^2 \theta_{0k0} = Bk^2, \sin^2 \theta_{00l} = Cl^2 \\ \sin^2 \theta_{hkl} &= \sin^2 \theta_{h00} + \sin^2 \theta_{0k0} + \sin^2 \theta_{00l} \\ \sin^2 \theta_{00l} &= \sin^2 \theta_{hkl} - \sin^2 \theta_{hk0}\end{aligned}\tag{2.7.4}$$

В настоящее время существуют программные комплексы для автоматического расчета параметров кристаллической решетки по измеренной дифрактограмме [68].

2.7 Методики подготовки образцов и источников

Подложки для образцов и источников кремния вырезались размерами 5·15 мм из промышленных шайб FZN-100 Si(111) с проводимостью 50-75 Ом·см. После чего подложки подвергались *ex-situ* процедуре очистки (RCA-очистка), состоящей из следующих трех шагов [70]:

- 1) Выдерживались в растворе аммиака, пергидроля и деионизированной воды в соотношении 1:1:5 при температуре 80°C в течение 10 мин для удаления органических загрязнений
- 2) Пассировались в растворе HF и деионизированной воды (1:100) в течение нескольких секунд для удаления оксидного слоя.
- 3) Выдерживались в растворе соляной кислоты, пергидроля и деионизированной воды в соотношении 1:1:6 при температуре 80°C в течение 10 мин для удаления оставшихся атомов металлов

После чего помещались в сверхвысоковакуумную камеру, где подвергались термической очистке при 600°C в течение 6 часов и, затем, высокотемпературной очистке при 1250°C 3 раза в течение 3 секунд с охлаждением 10 мин [71].

Источники бария *ex-situ* подготавливались следующим образом:

1) Из слитка бария, находящегося в минеральном масле, вырезался кусочек размерами 2x10 мм.

2) Для очистки от минерального масла данный кусочек помещался в гептан и механически обрабатывался ножом.

3) Далее для образования защитной пленки от быстрого окисления до помещения в СВВ камеру и удаления заусенцев и остатков минерального масла кусочка пункт 2 повторялся в чистой посуде.

4) После чего барий помещался в танталовую трубочку с проколом, загружался в СВВ камеру, после чего производилась ее быстрая откачка.

Гептан был выбран из-за его высокой способности растворять масла [72].

В сверхвысоковакуумной камере источник бария длительно подвергался термической дегазации с постепенным увеличением температуры с визуальным контролем до красного каления тантала. Это необходимо для удаления остатков гептана (органического материала) и толстого оксидного слоя, который быстро образовывается из-за окисления бария кислородом воздуха.

2.8 Оборудование, используемое при формировании тонких пленок дисилицида бария на кремнии (111) и исследовании их свойств

Для процесса формирования и исследования использовались:

1. Высоковакуумная камера Varian РНІ-590 (Рис. 2.8.1 (а)) с базовым давлением 10^{-10} Торр, держателем на 3 образца, кварцевым датчиком калибровки осаждения и источниками бария и кремния.

2. Растровый электронный микроскоп НІТАСНІ ТМ1000 (Рис. 2.8.1 (б)) с разрешением 100 нм/пиксель

3. Рентгенофазный дифрактометр ДРОН7М (Рис. 2.8.2 (а))

4. Оптический спектрометр НІТАСНІ U-3010 с интегрирующей сферой (Рис. 2.8.1 (б)) в видимом диапазоне

5. Фурье спектрометр VERTEX 80v (Рис. 2.8.1 (а)) в инфракрасном диапазоне.
6. Установка для ультразвуковой сварки (Рис. 2.8.3 (б)).
7. Установка для измерения фотоотклика (Рис. 2.8.4).



(а)



(б)

Рисунок 2.8.1 - (а) Высоковакуумная камера Varian PHI-590; (б) растровый электронный микроскоп HITACHI TM1000



(а)



(б)

Рисунок 2.8.2 - (а) Рентгенофазный дифрактометр ДРОН7М; (б) оптический спектрометр HITACHI U-3010 с интегрирующей сферой



(а)



(б)

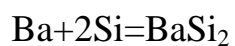
Рисунок 2.8.3 - (а) Фурье спектрометр VERTEX 80v; (б) установка для ультразвуковой сварки



Рисунок 2.8.4 - Установка для измерения спектров фотоотклика и вольтамперных характеристик меза-диодных структур и меза-резисторов

2.9 Методика расчета состава тонкой пленки BaSi_2 на кремнии

Химическая реакция образования дисилицида бария [5]:



То есть на каждый атом бария приходится 2 атома кремния. Или необходимо к 1 молю бария прибавить 2 моля кремния [73]. Результаты расчета соотношения толщин приведены в таблице 2.7.1.

Таблица 2.7.1 Вспомогательная таблица для расчета соотношения толщин осаждаемых слоев бария и кремния

	Ba	Si
Молярная масса, гр/моль	137,3	28,0
Плотность, гр/см ³	3,5	2,33
Объем одного моля, см ³ /моль	39,2	12,0
Толщина 1 моля вещества на 1 см ² , см	39,2	12,0
Стехиометрия (соотношение толщин) для образования BaSi ₂	3/2	

2.10 Выводы по главе 2

Методы, указанные в главе 2, позволяют подготовить и провести эксперимент по формированию тонких пленок дисилицида бария на кремнии, а также изучить их морфологию, структуру, оптические свойства и спектральные фотоэлектрические свойства меза-диодов.

ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ ЗАТРАВОЧНОГО СЛОЯ BaSi_2 НА $\text{Si}(111)$ И РАЗРАБОТКА ОСНОВ СОЗДАНИЯ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК BaSi_2 МЕТОДАМИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ

3.1 Формирование затравочного слоя BaSi_2 на кремнии методом реактивной эпитаксии, его состав, шероховатость и оптические спектры в видимом диапазоне

Метод реактивной эпитаксии для формирования дисилицида бария на кремнии заключался в следующем:

- 1) Подложку разогревали до определенной температуры. В экспериментах диапазон температур составил от 600°C до 900°C .
- 2) После со скоростью $0,6-1,2$ нм осаждался барий для получения пленки необходимой толщины. Диапазон толщин пленок составлял от 10 до 50 нм.
- 3) Далее пленка медленно охлаждалась до комнатной температуры.
- 4) Контроль формирования пленки производился с помощью методов ЭОС и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ). Для измерения спектров на промежуточных этапах образец медленно охлаждали до комнатной температуры и также медленно нагревали.

Пример спектров ЭОС и ХПЭЭ приведен на Рис. 3.1.1 и 3.1.2 для образца, сформированного при температуре 600°C со скоростью осаждения бария $0,8$ нм/мин и кремниевой подложки после ее высокотемпературной очистки при $T=1250^\circ\text{C}$. Наличие пиков при 273 эВ и 510 эВ свидетельствует о неполной очистке подложки и наличии следов, соответственно, углерода и кислорода на ее поверхности.

Как видно из представленных спектров ОЭС для кремниевой подложки и пленки с осажденным барием (толщина 10 нм) пик кремния (89 эВ) уменьшается, а пик бария (580 эВ) увеличивается (Рис. 3.1.1). При этом пики

углерода и кислорода уменьшились. Для пленки толщиной в 20 нм соотношение интенсивностей пиков близко к 1:1, что свидетельствует о росте концентрации кремния на поверхности. Концентрации углерода и кислорода дополнительно уменьшились, что свидетельствует об отсутствии данных примесей в потоке атомов бария и кремния. Из-за отсутствия полной очистки кремния не представляется возможным оценить соотношение концентраций бария и кремния в выращенном слое методом коэффициентов элементной чувствительности [56].

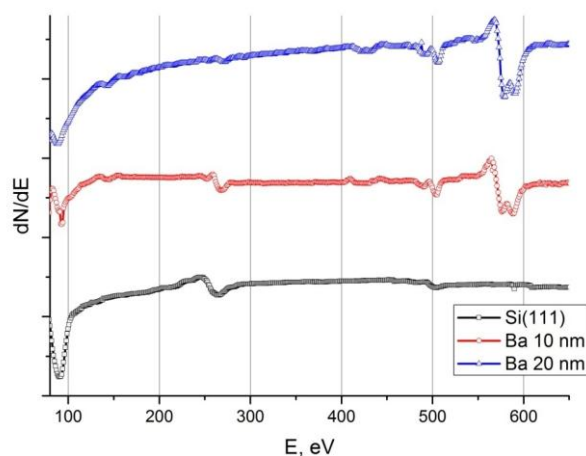


Рисунок 3.1.1 – Оже-электронные спектры этапов формирования образца при температуре подложки 600°C.

На Рис. 3.1.2 показано спектр ХПЭЭ от чистой кремниевой поверхности, после осаждения 10 нм бария, и 20 нм бария. Согласно формуле Ленгмюра [57] пик плазмона 17 эВ соответствует пику кремния, 6 эВ – пику бария, а пик около 9 эВ принадлежит одному из силицидов бария с большим, чем у $BaSi_2$ содержанием бария (например, Ba_2Si или Ba_5Si_3 [5]), поскольку пики их плазмонов лежат между 8 и 10 эВ. Поэтому можно утверждать, что сформированный при осаждении 10 нм слой обладает на поверхности свойствами близкими к чистому барию за счет, по-видимому, островкового роста на кремниевой подложке и недостаточной диффузионной активности

атомов бария в кремнии. При увеличении осажденной пленки бария до толщины 20 нм плотность островков возрастает, уменьшается их эффективная толщина и успевает пройти силицидообразование. При этом на поверхности формируется слой силицида бария, обогащенного барием.

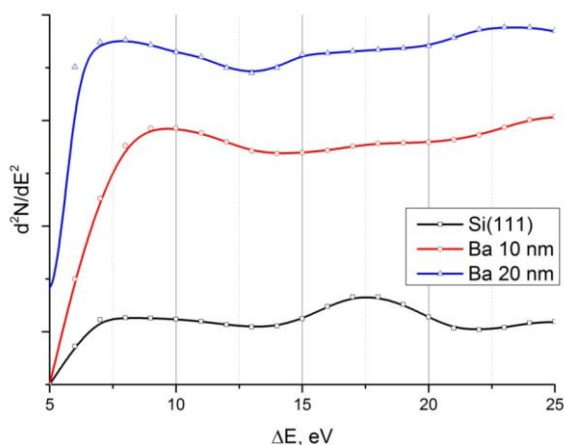


Рисунок 3.1.2 – Спектры ХПЭЭ образца на разных этапах формирования при температуре подложки 600°С

Для получения дисилицида бария методом реактивной эпитаксии необходимо увеличивать диффузию атомов бария в подложку путем увеличением температуры подложки при осаждении, либо за счет дополнительного отжига при более высокой температуре.

Установлено, что образцы, сформированные методом реактивной эпитаксии при повышенных температурах подложек (800°С, 850°С и 900°С) при осаждении 20 нм бария на кремний, обладают, однако, значительной шероховатостью (Рис. 3.1.3), что подтверждает увеличение диффузионного перемешивания и трехмерный характер образования силицида бария. Для образца, полученного при 800°С, среднеквадратичная шероховатость составила 14.28 нм, а разница между максимальным и минимальным значением составила 180 нм, для 850°С – 19,34 нм и 250 нм, а для 900°С – 41.98 нм и 300 нм соответственно. То есть пленка, сформированная при 900

°C (Рис. 3.1.3 в) является островковой и не может использоваться в качестве затравочного слоя. Наименьшая шероховатость наблюдается в пленка, сформированной при 800 °C (Рис. 3.1.3 а). При этом в ней наблюдается текстурированная структура, состоящая из плотно сросшихся зерен с прямоугольной огранкой.

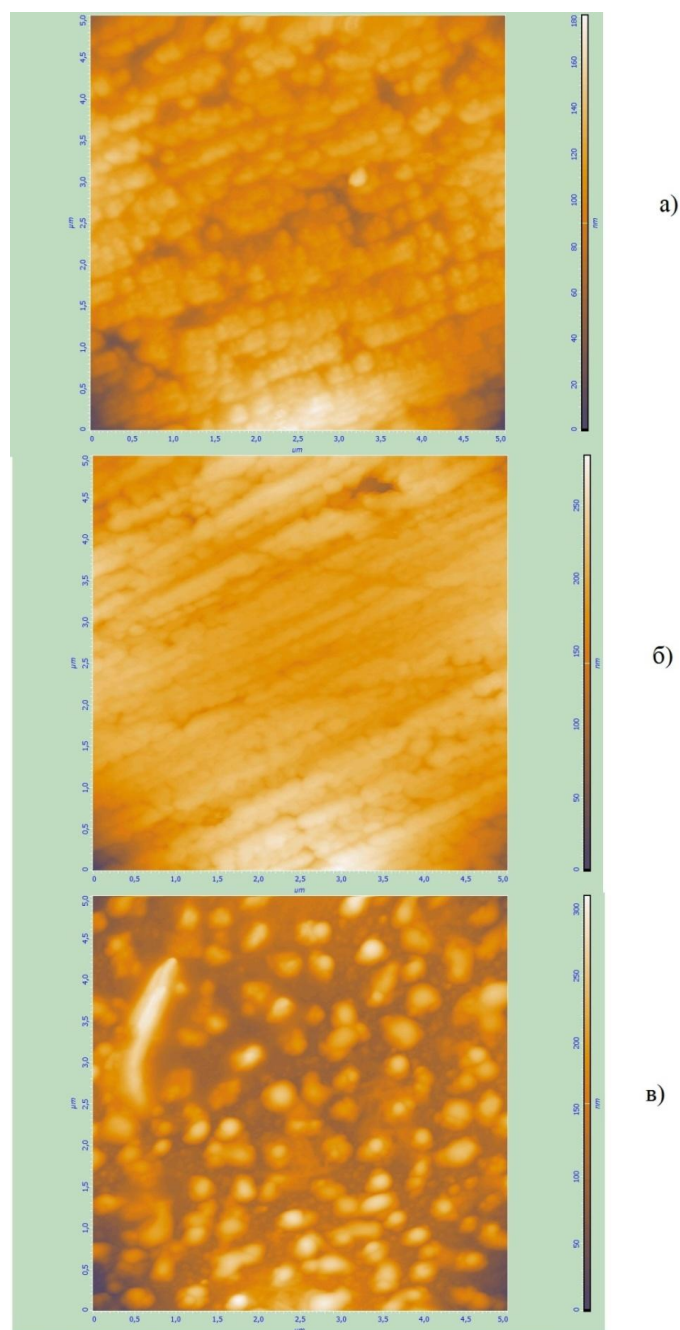


Рисунок 3.1.3 - АСМ-изображения тонких пленок дисилицида бария, сформированных методом реактивной эпитаксии при температурах подложек а) 800°C, б) 850°C и в) 900°C

Оптические спектры отражения (Рис. 3.1.4 а) и пропускания (Рис. 3.1.4 б) пленок, выращенных методом реактивной эпитаксии бария, имеют как отличия от спектра чистого кремния, так и некоторое сходство с ним. Последнее касается спектров отражения, в которых при энергиях 3.3-3.4 эВ и 4.4 – 4.5 эВ наблюдаются пики отражения, соответствующие кремнию, что свидетельствует о формировании поверх силицида бария слоя кремния. Увеличение амплитуды данных пиков с ростом температуры подложки соответствует росту вклада кремния в основной за счет частичного оголения подложки (Рис. 3.1 3 в) и формирования островков. Спектры пропускания в области 0.6-1.1 эВ (Рис. 3.1.4 (б)) для образцов с температурой подложки 800°С и 850°С имеют более пологий наклон и меньшее пропускание, что связано с большей толщиной сформированных пленок дисилицида бария.

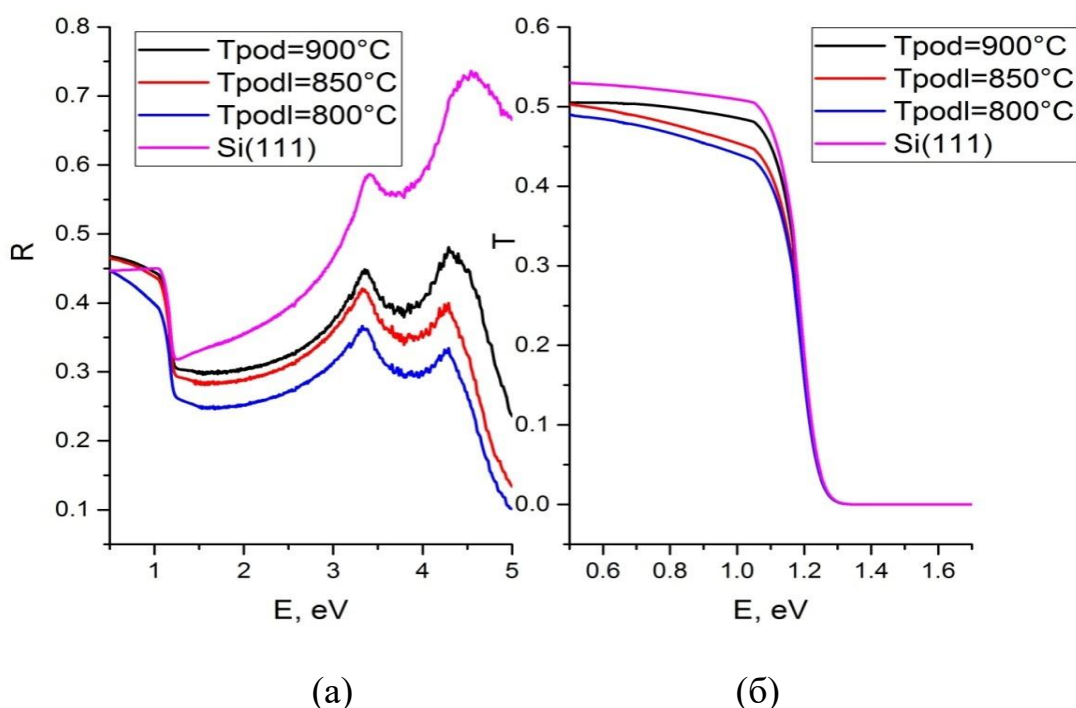


Рисунок 3.1.4 - Оптические спектры отражения (а) и пропускания (б) в видимом диапазоне тонких пленок дисилицида бария на кремнии, сформированных методом реактивной эпитаксии при различных температурах подложек, и монокристаллического кремния

Для образца, сформированного при 900°C, прозрачность увеличивается и наклон при энергиях фотонов 0.6-1.1 эВ практически отсутствует, что указывает на заметно меньшее количество дисилицида бария в пленке и ее меньшую толщину по сравнению с первыми двумя образцами. Следовательно, при формировании затравочного слоя методом реактивной эпитаксии бария при температурах от 800 °C и выше возрастает роль диффузии кремния при формировании силицида бария. В результате образуется двойная гетероструктура $\text{Si}/\text{BaSi}_x/\text{Si}$ с повышенной шероховатостью и отсутствием вклада от пленки в спектрах отражения, что делает невозможными расчеты оптических функций силицида бария, находящегося под слоем кремния неизвестной толщины. Поэтому для формирования в затравочном слое стехиометрического дисилицида бария после роста при 600 °C необходимо проводить дополнительный отжиг при температуре 800 °C для частичной десорбции металлического бария или преобразования обогащенного барием силицида в дисилицид бария.

3.2 Формирование тонких пленок дисилицида бария на кремнии методом послойной твердофазной эпитаксии и исследование их структуры и оптических свойств

В ходе экспериментов по формированию тонкой пленки дисилицида бария методом послойной твердофазной эпитаксии были получены образцы более толстых пленок дисилицида бария на кремнии, в отличие от метода реактивной эпитаксии. Осаждение проводилось при различных толщинах слоев бария и кремния и их соотношениях. Диапазон толщин пленок дисилицида бария на кремнии, сформированных данным методом, составил 25-100 нм, а температур рекристаллизации 600°C - 900°C.

На Рис. 3.2.1 приведены спектры ЭОС наиболее удачного образца на этапах чистой кремниевой подложки и финальной стадии формирования

пленки дिसилицида бария на кремнии, представляющей из себя 4 бислоя Ba 15 нм и Si 10 нм, осажденных при 600 °С и подвергнутых рекристаллизации при температуре 800°С.

Кремний после высокотемпературной очистки не содержит пиков (Рис. 3.2.1) углерода (273 эВ) и кислорода (510 эВ) и поэтому является атомарно-чистой со структурой Si(111)7x7. Пик бария имеет меньшую амплитуду, чем пик кремния, по сравнению с образцом, полученным методом реактивной эпитаксии (Рис. 3.1.1), что может свидетельствовать о более низком содержании атомов бария в приповерхностном слое вследствие их более интенсивного испарения и/или участия в силицидообразовании. Согласно методу элементной чувствительности [56] можно предположить формирование дисилицида бария на поверхности образца.

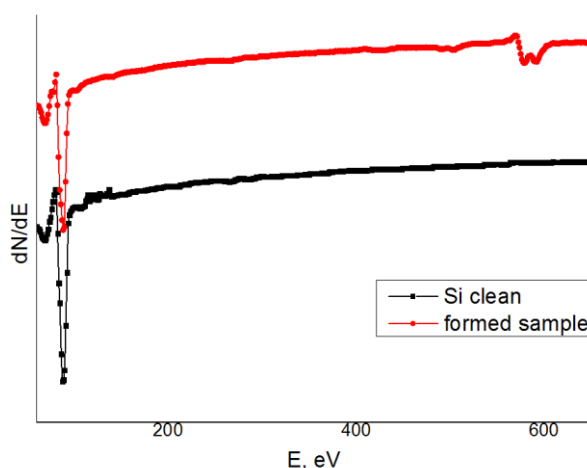


Рисунок 3.2.1 - Оже-электронные спектры образца: от подложки – чистого Si(111) и сформированной тонкой пленки BaSi₂ (при температуре рекристаллизации T=800 °С)

Широкий пик на спектре ХПЭЭ сформированного образца (Рис. 3.2.2) при энергиях от 10 эВ до 13,5 эВ указывает на наличие дисилицида бария в пленке в соответствии с формулой Лэнгмюра [57]. А отсутствие пика 17 эВ на последнем спектре ХПЭЭ говорит нам о достаточно толстой

сформированной пленке дисилицида бария. Отсутствие разделения на поверхностный и объемный плазмоны для дисилицида бария также подтверждает высокую шероховатость поверхности.

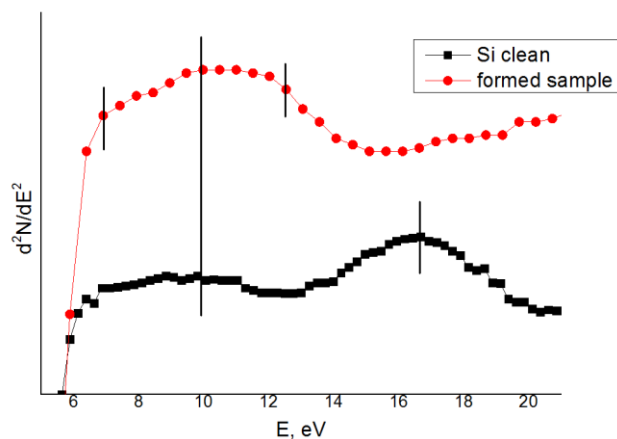


Рис. 3.2.2 Спектры характеристических потерь энергии электронами чистого кремния Si(111) и сформированной тонкой пленки при температуре рекристаллизации $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Далее нами были сформированы образцы тонких пленок дисилицида бария на кремнии методом послойной твердофазной эпитаксии с использованием затравочного слоя в 3 этапа:

1. Методом реактивной эпитаксии при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (осаждение Ba толщиной 10 нм) на атомарно-чистой поверхности Si(111) был получен затравочный слой,
2. Дальнейший рост пленки проводили при комнатной температуре путем осаждения трех бислоев Ba(20 нм)/Si(10 нм) на матрице BaSi_2
3. Рекристаллизацию пленок из слоев бария и кремния проводили в вакууме при температуре подложек $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 минут. В этих условиях были образованы две пленки силицида бария толщиной по 100 нм каждая.

Кристаллическая структура выращиваемых пленок изучалась методом рентгеноструктурного анализа в диапазоне 2Θ от 15° до 80° с шагом $0,05^{\circ}$

(Рис. 3.2.3). Как можно видеть, рекристаллизация при 600°C в течение 20 мин привела к образованию поликристаллической пленки с орторомбической структурой BaSi₂. Идентификация фаз проводилась путем сравнения экспериментального спектра с ранее полученными спектрами для объемного дихлорида бария [74]. Увеличение температуры рекристаллизации до 750°C привело к увеличению интенсивности дифракционных пиков BaSi₂, что указывает на большее количество кристаллической фазы в этой пленке.

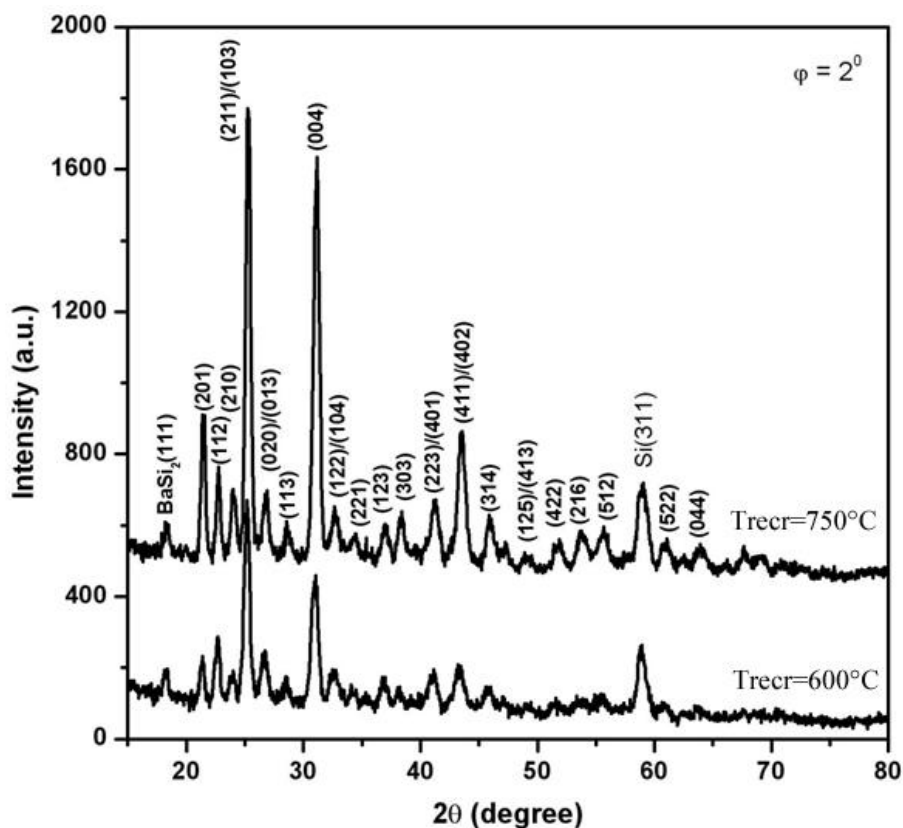


Рисунок 3.2.3 - Спектры рентгеновской дифракции тонких пленок дихлорида бария на кремнии, сформированных методом твердофазной эпитаксии при различных температурах рекристаллизации пленок

Изучение морфологии поверхности для обеих пленок (Рис. 3.2.4 (а)) показало формирование различного рельефа поверхности. Для образца, сформированного при 600°C, наблюдаются зерна с размерами 100-200 нм, вытянутые в одном направлении при среднеквадратичной шероховатости $\sigma_{\text{rms}}=6,9$ нм. На образце, сформированном при 750°C, были образованы зерна

(Рис. 3.2.4 (б)) дисилицида бария круглой формы с размерами 100-150 нм без предпочтительной ориентации. Эти мелкие зерна сгруппированы в более крупные острова размером 300-400 нм и высотой 100 нм над поверхностью, что привело к увеличению шероховатости ($\sigma_{\text{rms}}=18,4$ нм) за счет более активного перемешивания слоев Ва и Si при более высокой температуре.

Для расчета таких структурных параметров, как постоянные решетки (a , b , c) и микронапряжение зерна (ε), экспериментальные спектры рентгеновской дифракции (Рис. 3.23) были проанализированы с помощью специальной программы с учетом орторомбической структуры BaSi_2 . Структурные параметры обоих образцов BaSi_2 приведены в таблице 3.2.1.

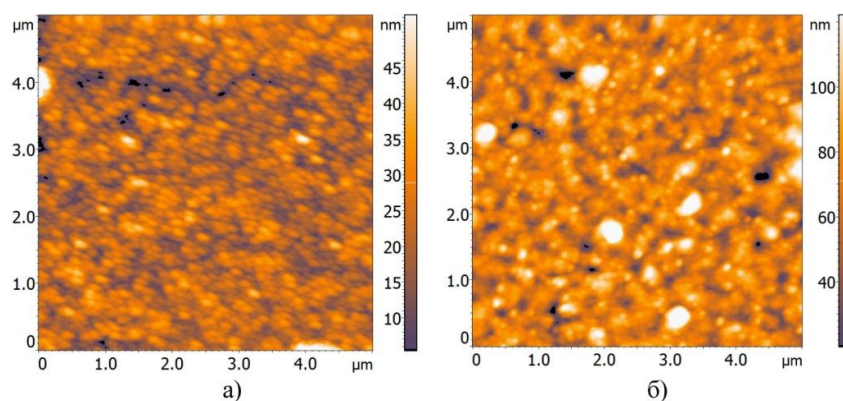


Рисунок 3.2.4 - АСМ-изображения тонких пленок дисилицида бария на кремнии для различных температурах рекристаллизации подложек: 600 °С (а) и 750 °С (б)

Таблица 3.2.1 Структурные параметры сформированных образцов, полученных методом послойной твердофазной эпитаксии

	BaSi_2	600°C	750°C
a [Å]	8.92	8.95	8.93
b [Å]	6.80	6.74	6.73
c [Å]	11.58	11.53	11.53
V [Å ³]	702.39	696.84	693.13
ε [%]	-	-0.70	-1.30

Образец, сформированный при температуре рекристаллизации 600°C , обладает меньшей деформацией сжатия -0.7% относительно объемного дилицида бария, чем образец с температурой рекристаллизации 750°C , который сжат сильнее $\varepsilon=-1.3\%$. Это связано как с ориентирующим действием подложки Si(111), так и с влиянием разницы в коэффициентах термического расширения кремния [75] и дилицида бария [76] при резком остывании (источник прогрева подложки быстро выключен) с большей до комнатной температуры.

Для определения возможной области поглощения пленок дилицида бария на кремниевой подложке оптические свойства сформированных образцов были исследованы с помощью метода оптической спектроскопии. На Рис. 3.2.5 показаны спектры пропускания (T) и зеркального отражения (R) образцов и, для сравнения, спектры монокристаллического кремния (Si(111)). Сравнение спектров пропускания образцов (Рис. 3.2.5 (б)) со спектрами пропускания кремниевой подложки показало увеличение поглощения в пленках в области энергий фотонов $0,4-1,1$ эВ, что связано с поглощением на уровнях дефектов в сформированных пленках дилицида бария, поскольку ширина запрещенной зоны в нем 1.35 эВ [34]. Также в диапазоне от 0.2 до 6.5 эВ наблюдается заметное отклонение спектров отражения образцов (Рис. 3.2.5 (а)) по отношению к спектру отражения чистой кремниевой подложки. Изменения в спектрах отражения в области энергий $0.2 - 1.1$ эВ связаны с частичной прозрачностью пленок дилицида бария и отсутствием межзонных переходов в них. Два низкоэнергетических пика (1.6 эВ и 2.7 эВ) в спектрах отражения (Рис. 3.2.5 (а)) относятся к пленке дилицида бария. Они соответствуют межзонным переходам в пленке дилицида бария и ранее не наблюдались. Положение двух слабых пиков (3.45 эВ и 4.55 эВ) в спектрах отражения соответствует пикам кремния. Этот факт подтверждает некоторый вклад зерен кремния, сформированных поверх пленки дилицида бария, либо между его кристаллами, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (пик Si(311) на Рис. 3.2.3) и

увеличением интенсивности этого пика кремния при увеличении температуры отжига с 600 °С до 750 °С. Снижение коэффициента отражения от пленок дивалицида бария связано, как с заметной шероховатостью исследуемых образцов, так и с возможной пористостью на границах срастающихся зерен. Последние вызывают безвозвратные потери света при его отражении, что делает невозможным проведение расчетов оптических функций для пленки дивалицида бария. Формирование орторомбического дивалицида бария в пленках также подтверждается пиками с волновыми числами 112, 119, 146 и 208 см⁻¹ в спектрах поглощения дальней инфракрасной области (Рис. 3.2.6), которые соответствуют пикам объемного орторомбического дивалицида бария [77].

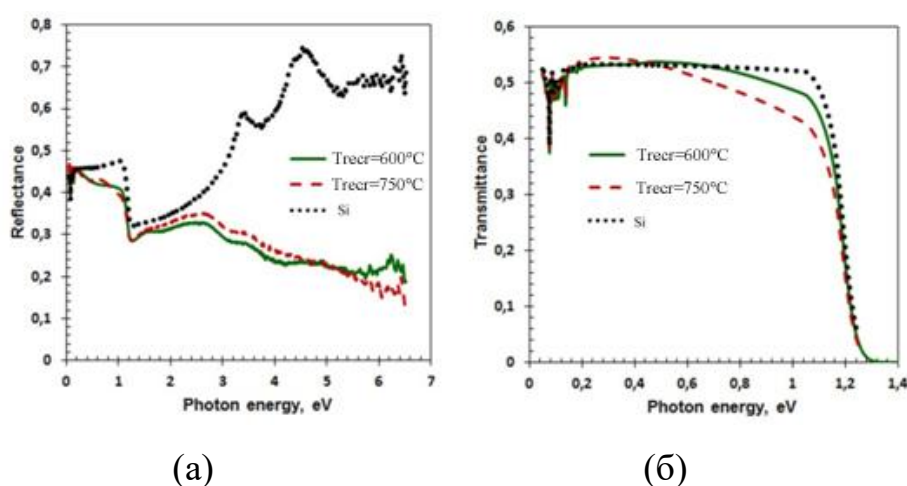


Рисунок 3.2.5 - Оптические спектры зеркального отражения (а) и пропускания (б) образцов, сформированных методом послойной твердофазной эпитаксии, в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах

Можно заключить, что только орторомбический BaSi₂ был синтезирован при обеих температурах рекристаллизации в соответствии с данными рентгеновской дифракции. Было обнаружено, что пленка, образованная при 600°C, характеризуется меньшей шероховатостью (6,9 нм), меньшими размерами зерен (100-200 нм) и сжатием кристаллитов около -

0.7%. Повышение температуры отжига до 750°C привело к более эффективной кристаллизации, а зерно увеличилось до 300-400 нм.

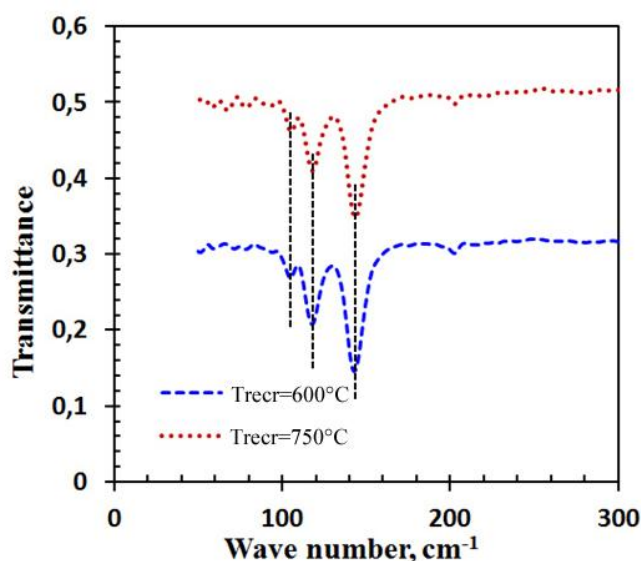


Рисунок 3.2.6 - Оптические спектры пропускания в дальнем инфракрасном диапазоне образцов, сформированных методом послойной твердофазной эпитаксии.

Согласно данным оптической спектроскопии было обнаружено, что основное поглощение начинается при энергиях выше 1,30 эВ, оно значительно увеличивается при энергиях более 2 эВ, но при энергиях менее 1,0 эВ поглощение определяется высокой плотностью дефектов в BaSi₂, по-видимому, из-за оборванных связей на границах зерен кристаллитов BaSi₂.

3.3 Формирование, состав и структура тонких пленок BaSi₂ на кремнии методом твердофазной эпитаксии при соосаждении

Метод твердофазной эпитаксии при соосаждении позволяет устранить проблему взаимной диффузии, существующей в методе послойной твердофазной эпитаксии и снизить температуру рекристаллизации, что должно позволить снизить шероховатость формируемых пленок.

Данный метод мало отличается от послойной твердофазной эпитаксии, за исключением момента, что на подложку барий и кремний осаждался не послойно, а одновременно с соотношением скоростей осаждения бария к кремнию равным 3/2.

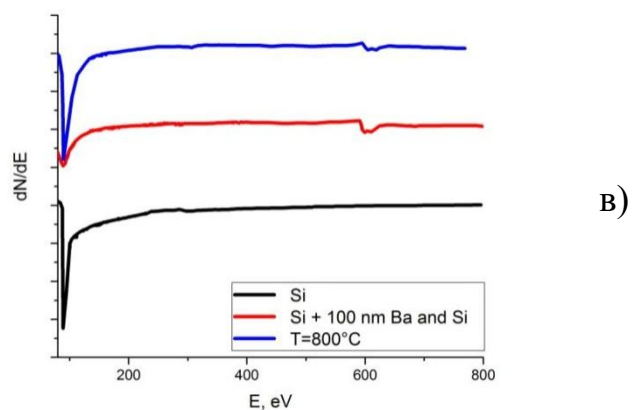
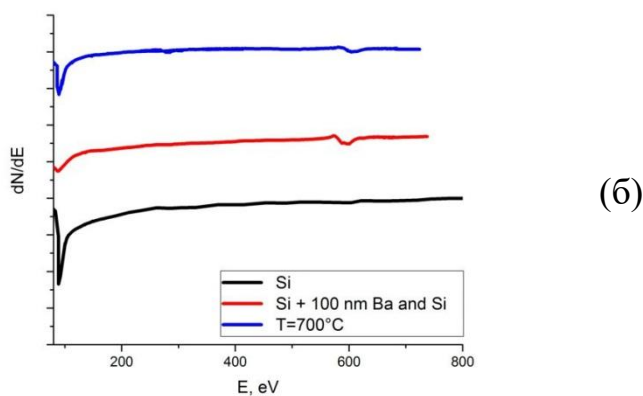
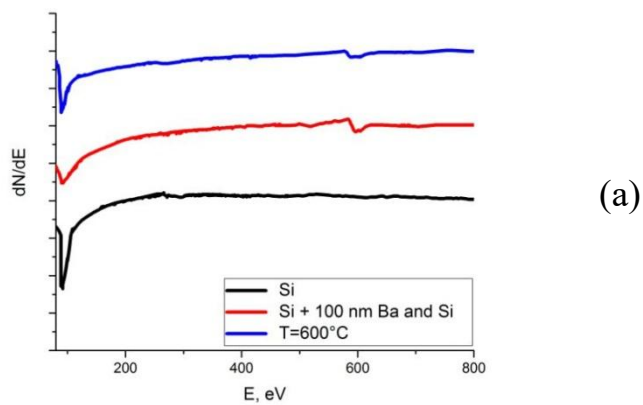


Рисунок 3.3.1 - Оже-электронные спектры образцов на различных этапах формирования методом твердофазной эпитаксии с одновременным

осаждением Ba и Si при различных температурах рекристаллизации: $T=600^{\circ}\text{C}$ (а), $T=700^{\circ}\text{C}$ (б) и $T=800^{\circ}\text{C}$ (в)

На Рис. 3.3.1 приведены спектры оже-электронов образцов, сформированных методом ТФЭ с одновременным осаждением атомов бария и кремния при температурах рекристаллизации 600°C , 700°C , 800°C в течение 1 часа каждый. По соотношению интенсивностей пика бария к пику кремния с учетом коэффициентов элементной чувствительности [56] наиболее стехиометрическая пленка была сформирована при температуре рекристаллизации 600°C , так как в данном случае соотношение Si/Ba близко к 2/1, в отличие от образцов полученных при более высоких температурах, у которых пик кремния более выражен.

Пленки дисилицида бария, сформированные с помощью метода твердофазной эпитаксии при соосаждении, должны обладать лучшей кристаллической структурой по сравнению с пленками, полученными при послойном осаждении, так как необходимое время для перемешивания слоев не затрачивается, а сразу начинается образование дисилицида бария.

Морфология поверхности образцов была изучена с помощью растровой электронной спектроскопии (Рис. 3.3.2). Образец, сформированный при 600°C (Рис. 3.3.2 (а)), состоит из гранул разного размера от 0,3 до 1,5 мкм. На поверхности также наблюдаются крупные ограненные зерна (5-10 мкм) и небольшие трещины. Сетка трещин была обнаружена в образце, сформированном при 700°C (Рис. 4.3.2 (б)). Трещины и отслаивание пленки наблюдались в нескольких местах в данном образце. Вероятно, быстрое охлаждение сформированной пленки привело к образованию сетки трещин из-за большой разницы в коэффициенте теплового расширения для Si [75] и BaSi_2 [76]. Но в данной достаточно гладкой пленке образовались мелкие ограненные зерна (0,4-1,2 мкм). Образец, сформированный при 800°C (Рис. 3.3.2 (с)) имеет в своей структуре агломерат ограненных частиц размером

0,2-0,3 мкм, которые квазиравномерно распределены по поверхности пленки. При этом сетки трещин и отслаивание не наблюдаются.

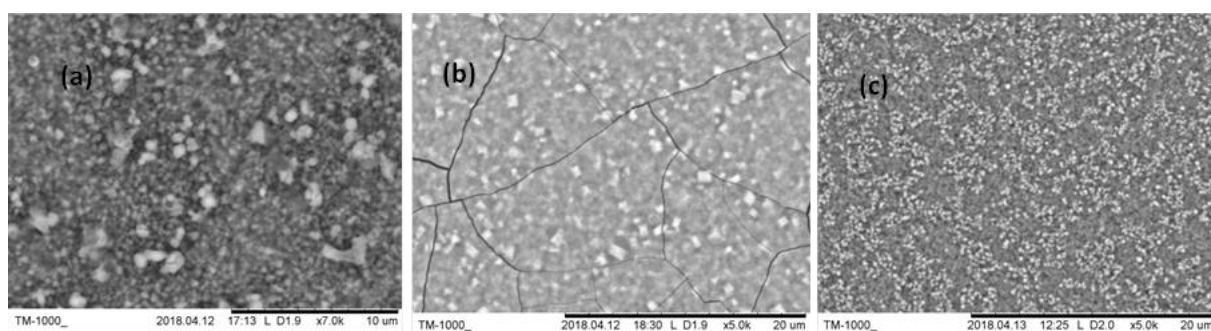


Рисунок 3.3.2 - РЭМ изображения образцов, сформированных методом твердофазной эпитаксии при соосаждении с температурой рекристаллизации а) 600°C, б) 700°C, в) 800°C

Разная микроструктура пленок и морфология предполагают различную кристаллическую структуру и состав. Чтобы определить разницу в этих параметрах, были проведены исследования методом рентгенофазного анализа (РФА). На Рис. 3.3.3 показаны спектры рентгеновской дифракции, измеренные в диапазоне 2θ от 10° до 90° для образцов тонких пленок BaSi_2 на кремнии. Рекристаллизация при температурах 600°C, 700°C и 800°C привела к образованию поликристаллических пленок с орторомбической структурой BaSi_2 . Все линии на спектре (Рис. 3.3.3) принадлежат BaSi_2 [74]. Линии хорошо различимы; полуширина мала, что указывает на высокую степень кристалличности. Согласно сильной интенсивности пиков Si(111) по сравнению с интенсивностями пиков BaSi_2 пленка образца, сформированного при 800°C имеет наименьшую толщину. Средние размеры кристаллитов BaSi_2 , определяемые по уширению линий рентгеновских дифракционных спектров в соответствии с формулой Шеррера [78] $D=0.9\lambda/(\omega\cos\theta)$ (ω - ширина линии), составили около 63 нм. Расчеты для образца, сформированного при 800°C, дали средний размер кристаллита в пленке около 86 нм. Полученные значения связаны с кристаллитами дисилицида

бария, а не с кремниевыми кристаллитами, которые должны составлять единицы нанометров из-за очень небольшого вклада в рентгеновские спектры и его большую полуширину.

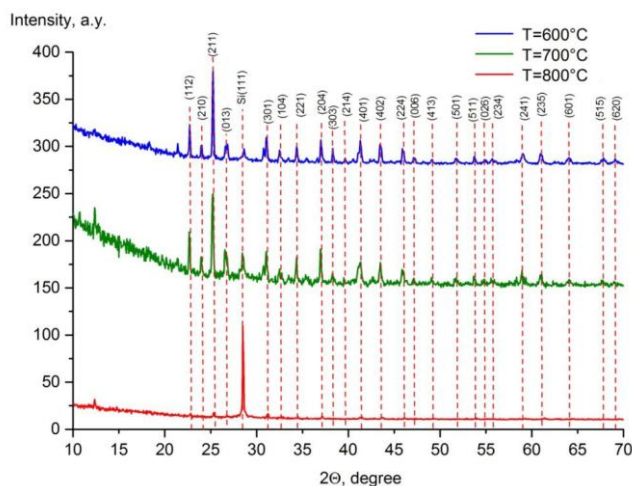


Рисунок 3.3.3 - Спектры рентгеновской дифракции тонких пленок дилицида бария на кремнии, сформированных методом твердофазной эпитаксии при соосаждении

Кристаллическая решетка $BaSi_2$ слегка искажена по сравнению с эталонными данными $BaSi_2$ [74]. Межплоскостные расстояния (a , b , c) короче для всех образцов (таблица 3.3.1). Основная часть элементарной ячейки для всех пленок $BaSi_2$ также была меньше, чем для стандартной ячейки $BaSi_2$. Поэтому все выращенные пленки сжимаются во всех направлениях в элементарной ячейке. Минимальный объем элементарной ячейки наблюдался для образца, сформированного при $800^\circ C$, который имеет максимальное сжатие решетки ($-2,70\%$, таблица 3.3.1).

Принимая во внимание, что толщина пленки в образце при $T=800^\circ C$ значительно уменьшилась по сравнению с пленкой при $T=600^\circ C$ и $T=700^\circ C$, можно предположить сильную перегруппировку структуры пленки из-за

Таблица 3.3.1 Параметры элементарной ячейки сформированных пленок $BaSi_2$ для образцов, полученных методом твердофазной эпитаксии при соосаждении

образец	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$\epsilon [\%]$
объемный BaSi ₂	8.92	6.80	11.58	702.39	-
T=600°C	8.90 ± 0.01	6.71 ± 0.01	11.53 ± 0.01	689.90 ± 1.50	-1.78
T=700°C	8.92 ± 0.01	6.70 ± 0.01	11.51 ± 0.03	689.30 ± 1.80	-1.86
T=800°C	8.89 ± 0.04	6.67 ± 0.04	11.52 ± 0.09	683.40 ± 5.10	-2.70

десорбции большей части бария и роста адсорбата кремния на подложке. В этом случае увеличение зерен дисилицида бария фактически не наблюдается. Для других образцов этот процесс сжатия также наблюдался, но часть атомов кремния, согласно данным рентгеновской дифракции (Рис. 3.3.2), образовывала кластеры кремния между зернами дисилицида бария.

На основе данных рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии, пленка BaSi₂ на Si(111), сформированная при 800°C, является наиболее качественной по структуре и однофазной.

3.4 Формирование тонких пленок BaSi₂ на Si(111) методом твердофазной эпитаксии при соосаждении с использованием затравочного слоя, их структура и морфология поверхности

Так как на образцах, сформированных только методом твердофазной эпитаксии, наблюдалось растрескивание пленки дисилицида бария, было предположено, что формирование затравочного слоя методом реактивной эпитаксии и медленное охлаждение образцов после рекристаллизации уменьшит растрескивание. Также для увеличения итоговой толщины было предположено, что двухэтапная рекристаллизация сначала при 600°C, а затем при 800°C, позволит снизить испарение несвязанных атомов бария с поверхности пленки на первом шаге и увеличит размеры кристаллитов на втором. Для проверки этих предположений нами были сформированы три

образца. На первый образец при комнатной температуре были соосаждены барий и кремний при соотношении 3/2 со скоростью 1 нм/мин в течение 100 мин, после чего образец был подвержен кристаллизации при температуре $T=800^{\circ}\text{C}$ в течение 60 минут. Формирование образцов второго и третьего начинали с роста затравочного слоя, который получали соосаждением 20 нм Ва и Si при температуре 600°C . Далее на оба образца соосаждали 80 нм Ва и Si при комнатной температуре. Кристаллизация сформированных слоев пленок осуществлялась в два этапа. На первом этапе происходила кристаллизация смеси при 600°C в течение 60 минут. Температура отжига $T=600^{\circ}\text{C}$ была выбрана исходя из условий минимизации десорбции бария из смеси и требования полного силицидообразования. Затем оба образца были подвергнуты рекристаллизации при $T=800^{\circ}\text{C}$ в течение 60 минут. Отличие данных образцов состояло в различном времени их остывания для уменьшения растрескивания пленки дисилицида бария, которое вызывается сильной разницей в коэффициентах термического расширения дисилицида бария ($(17.4, 14.9 \text{ и } 14.8) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ вдоль a -, b - и c -осей элементарной ячейки [76], соответственно), и кремния ($4.15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [75] и возникающими напряжениями в пленке BaSi_2 . Второй образец охлаждался 10 мин путем пошагового уменьшения тока через образец, а для третьего образца это время было увеличено до 30 мин.

Исследования морфологии поверхности образцов (Рис. 3.4.1) показали, что наблюдается сильная шероховатость пленок, они покрыты сетью микротрещин. Максимальная плотность микротрещин наблюдается для образца, сформированного только при 800°C , который после отжига подвергался резкому выключению тока в течение 1 минуты, что приводило к напряжениям дисилицида бария при таком быстром остывании. Для двух других образцов остывание было более медленное, что привело к соответствующему уменьшению плотности микротрещин с увеличением времени остывания. Во всех трех случаях средний размер зерен составил 0.1-0.3 мкм, которые квазиравномерно распределены по поверхности пленки, но

для образца, сформированного только при 800°C, (Рис. 3.4.1 (а)) это распределение менее однородно, чем для двух других образцов (рис. 3.4.1 (б), (в)). Также можно указать на наличие пор во всех трех образцах. В первом образце поверхностная плотность пор минимальна, а для второго и третьего образцов она возрастает. Увеличение плотности пор с размерами в единицы микрон для второго и третьего образцов можно связать с двухступенчатой процедурой отжига при двух температурах 600°C и 800°C. На первом этапе отжига произошло силицидообразование, и, сформировалась поликристаллическая пленка дисилицида бария. Увеличение продолжительности остывания до 30 минут после отжига при температуре 800°C фактически привело к росту эффективного времени отжига и, как следствие, к уменьшению плотности проколов (Рис. 3.4.1 (в)).

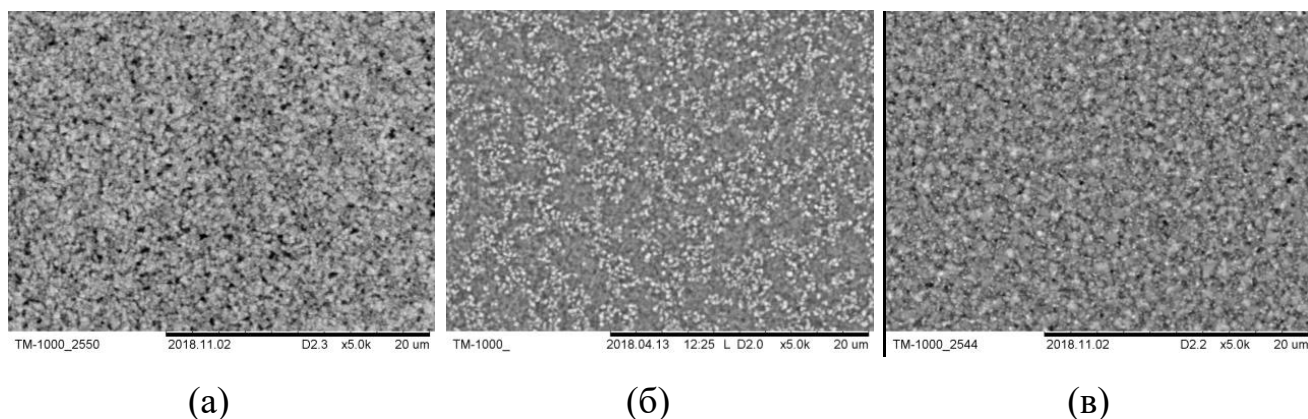


Рисунок 3.4.1 - Изображения поверхности образцов (а) $T = 800^\circ\text{C}$, (б) $T = 600^\circ\text{C}$, $T = 800^\circ\text{C}$, 10 минут) и (в) ($T = 600^\circ\text{C}$, $T = 800^\circ\text{C}$, 30 минут), полученные с помощью растрового электронного микроскопа

Исследование кристаллической структуры выращенных пленок методом рентгеновской дифракции (Рис. 3.4.2) показало большую ориентированность кристаллитов BaSi_2 в пленках на образцах, сформированных при двухэтапном отжиге, чем в образце с одноэтапным отжигом. Для данных образцов характерна определенная текстура, выражающаяся в наличии 2 групп близких ориентаций кристаллитов BaSi_2

относительно подложки: (211) и (411), (301) и (601). Доминирующими являются ориентации BaSi_2 : (301) и (601), которые обеспечивают максимально выгодное сопряжение с плоскостью кремния (111). Остальные две ориентации: (211) и (411) менее выгодны, но также заметны. Остальные ориентации подавлены при рекристаллизации за счет объединения с кристаллитами преимущественных ориентаций. В отличие от них для образца, сформированного только при 800°C , (Рис. 3.4.2) наблюдаются другие пики, принадлежащие BaSi_2 , что свидетельствует об отсутствии какой-либо преобладающей ориентации в данной пленке и коррелирует с отсутствием для нее большого массопереноса и выраженных проколов по данным РЭМ (Рис. 3.4.1 а). Отношение интенсивностей пиков рентгеновской дифракции дисилицида бария к интенсивности пика кремния (111) позволяет утверждать о более толстой сформированной пленке в образце с большим временем остывания. Далее по уменьшению толщины идут образец, сформированный только при 800°C , а затем образец со временем охлаждения 10 минут. Расчеты по формуле Шеррера [78] позволили определить размеры кристаллитов: 43 нм - для образца, сформированного только при 800°C , и 29 нм – для двух других образцов. Исходя из полученной оценки размеров кристаллитов, можно утверждать, что при первом высокотемпературном отжиге для первого образца параллельно с силицидообразованием идет укрупнение кристаллитов, но при этом время отжига недостаточно для выделения преимущественной ориентации зерен относительно кремниевой подложки. Затравочный слой для двух других образцов приводит к формированию текстуры, то есть кристаллитов двух преимущественных ориентаций с кремниевой подложкой, которые при твердофазном отжиге осажденной смеси Ba-Si конкурируют друг с другом, в результате чего ограничивается скорость роста кристаллитов и их размер получается меньше. Для всех трех образцов обнаружено, что пики рентгеновской дифракции смещены в сторону меньших углов по сравнению с табличными данными для объемного BaSi_2 , что свидетельствует о сжатии элементарной ячейки BaSi_2

(Таблица 3.4.1) в пленке после ее высокотемпературного и длительного отжига.

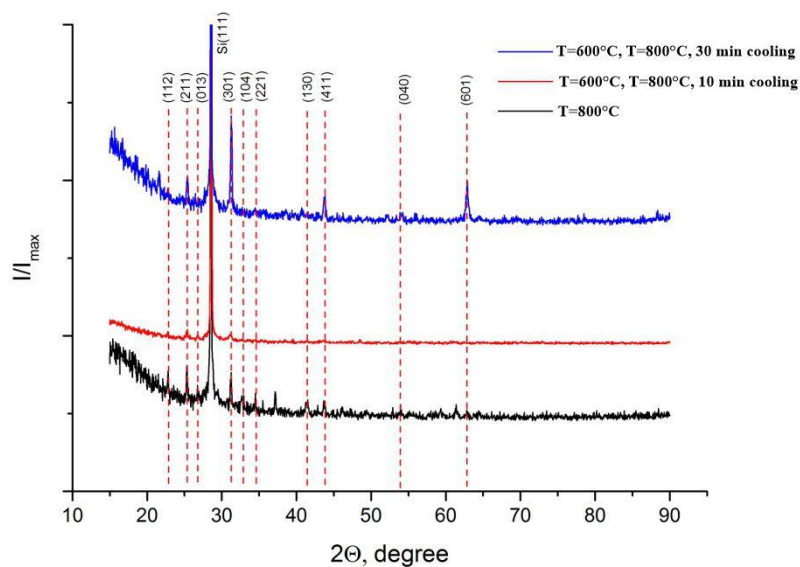


Рисунок 3.4.2 - Рентгеноструктурные спектры тонких пленок дисилицида бария на кремнии, сформированных методом твердофазной эпитаксии при соосаждении. Пунктирными линиями выделены табличные значения для различных межплоскостных расстояний в орторомбическом BaSi₂

Наибольшее сжатие объема элементарной ячейки BaSi₂ наблюдается у образца с большим временем охлаждения, эффективное время отжига которого при 800°C максимально с учетом медленного остывания в течение 30 минут. Примененная методика определения параметров кристаллической решетки по данным рентгеноструктурного анализа предназначена, прежде всего, для поликристаллических или порошковых образцов с большим количеством ориентаций зерен, что увеличивает точность определения межплоскостных расстояний и постоянных решеток. В нашем случае для образцов, с превалирующими ориентациями кристаллитов в пленке, количество направлений кристаллитов сократилось до 4-6, что привело к увеличению ошибки постоянных кристалла при расчетах до 0,5%. Однако эта

ошибка существенно меньше, чем рассчитанная величина сжатия относительно имеющихся табличных данных для объемного BaSi₂.

Таблица 4.5.1 Рассчитанные из межплоскостных расстояний постоянные решетки орторомбического BaSi₂ для эталонного поликристаллического образца и пленок в образцах (800 °С), (600 °С, 800 °С, 10 минут) и (600 °С, 800 °С, 30 минут)

Образец	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	ε[%]
объемный BaSi ₂	8.92	6.80	11.58	702.39	-
800°С	8.89	6.67	11.52	683.40	-2.70
600°С, 800°С охлаждение 10 мин	8.90	6.63	11.32	669.61	-4.67
600°С, 800°С охлаждение 30 мин	8.86	6.67	11.25	666.33	-5.13

Для анализа эпитаксиальных соотношений с помощью программы Mercury [69] были построены данные плоскости (Рис. 3.4.3) и произведено сравнение периодических структур на Si(111), BaSi₂(211) и BaSi₂(301). Как видно из приведенных рисунков, кремний с ориентацией поверхности (111) имеет три равнозначных направления под углами 60° с перпендикулярными осями $[1\bar{1}\bar{1}]$ и $[0\bar{1}1]$ и длинами периодов в 6,651 и 7,680 ангстрем, соответственно. А дисилицид бария - по одному набору перпендикулярных осей на каждую плоскость: для (211) направления осей $[1\bar{2}\bar{2}]$ и $[0\bar{1}1]$ с длинами периодов 29,363 и 13,395 ангстрем, для (301) $[100]$ и $[001]$ с длинами периодов 35,838 и 6,750 ангстрем.

6,651 к 6,750 для первой оси и 30,720 к 35,838 для второй, что и приводит к большим механическим напряжениям в формируемом образце.

Выводы по главе 3

Из вышесказанного можно заключить следующее:

1. Методом реактивной эпитаксии можно сформировать затравочный слой дисилицида бария до 20 нм, однако температура при этом должна быть в диапазоне 800°C-900°C. Поэтому процедуру формирования затравочного слоя лучше проводить при соосаждении бария и кремния и минимальной температуре в 600°C (из-за оптимизации силицидообразования), либо при уменьшении толщины слоя осаждаемого методом реактивной бария до 10 нм.

2. Метод послойной твердофазной эпитаксии (бислои Ва (20 нм) и Si (10 нм) с отжигом при 600 °C и 750 °C) поверх затравочного слоя ВаSi₂ (10 нм бария при 600 °C) позволяет сформировать толстые пленки дисилицида бария с низкой шероховатостью и кристаллитами до 200 нм в диаметре.

3. Разработана оптимальная методика формирования тонких пленок дисилицида бария на кремнии, выражающаяся в соосаждении бария и кремния с предварительным нанесением затравочного слоя и последующей двухэтапной рекристаллизацией при 600°C и 800°C и медленным охлаждением. Данная методика позволяет формировать текстурированные пленки ВаSi₂ на Si, которые устойчивы к растрескиванию.

4. Показано, что в пленках дисилицида бария, сформированных методом твердофазной эпитаксии с использованием затравочного слоя, элементарная ячейка дисилицида бария находится под деформацией сжатия до 5 %.

5. Обнаружены преимущественные ориентации сформированных кристаллитов ВаSi₂ на Si(111): (211) и (301), обладающих характерными размерами 200-300 нм.

ГЛАВА 4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИСИЛИЦИДА БАРИЯ НА Si(111) И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ

4.1 Оптические свойства тонких пленок BaSi_2 на Si(111), сформированных методом твердофазной эпитаксии при соосаждении

Для определения возможной области поглощения пленок дисилицида бария на кремниевой подложке, сформированных методом твердофазной эпитаксии при соосаждении, были исследованы их оптические свойства с помощью оптической спектроскопии. На Рис. 4.1.1 (a), (b) показаны коэффициенты пропускания и отражения образцов, сформированных методом твердофазной эпитаксии при соосаждении, и подложки Si. Сравнение спектров пропускания образцов, сформированных при 600°C и 700°C , с кремниевой подложкой (Рис. 4.1.1 (a)) показало заметные различия в области энергий фотонов 0,44 - 1,2 эВ. Основной причиной этого является сильное поглощение в пленках BaSi_2 . Прозрачность этих образцов близка к кремнию только при энергиях меньше 0,2 эВ. Поскольку фундаментальный переход для эпитаксиальных пленок BaSi_2 был обнаружен при 1,35 эВ [34], поэтому сильное поглощение при энергиях меньше 1,0 эВ может определяться наличием дефектных уровней квазиравномерно распределенных в запрещенной зоне BaSi_2 . Для образца, сформированного при 800°C , наблюдалось меньшее поглощение в диапазоне энергий 0,3-1,0 эВ (Рис. 4.3.1(a)). Основными причинами являются меньшая толщина, в соответствии с данными рентгеновской дифракции, и, меньшая плотность уровней дефектов в запрещенной зоне BaSi_2 . Интерференционные полосы для образцов, сформированных при 600°C и 700°C , (Рис. 4.3.1 (a)) подтверждают большую толщину (приблизительно 120-150 нм). Они наблюдаются только в области высокой прозрачности ниже 0.5 эВ, когда

поглощение на уровнях дефектов становится пренебрежимо малым. Для образца, сформированного при 800°C , интерференционные полосы отсутствуют, поэтому толщина пленки действительно мала.

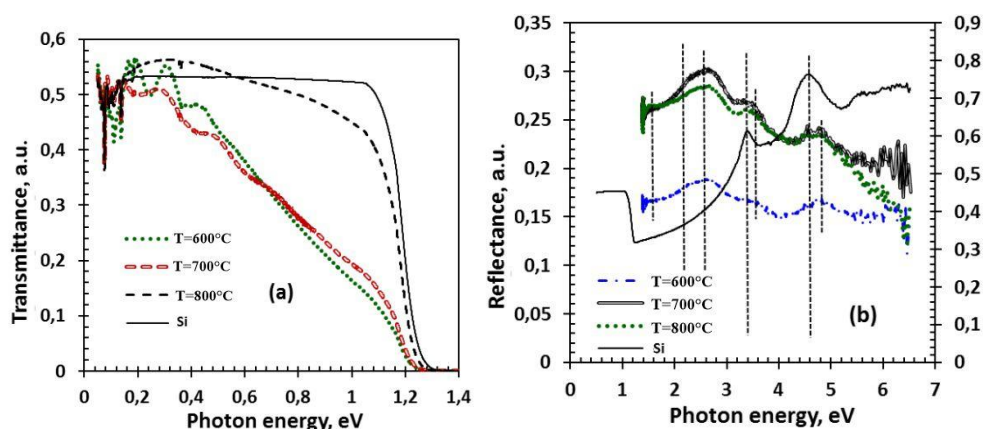


Рисунок 4.1.1 - Оптические спектры пропускания (а) и отражения (б) тонких пленок дисилицида бария на кремнии, сформированных методом твердофазной эпитаксии при соосаждении

Спектры зеркального отражения в видимом диапазоне выращенных образцов при энергиях фотонов выше 1,2 эВ (Рис. 4.1.1 (б)) обладают пиками при энергиях 1,55, 2,26, 2,66, 3,50 и 4,78 эВ, которые не совпадают с основными пиками кремниевой подложки (Рис. 4.1.1 (б), правая ось) по литературным данным при 3,35, 4,45 и 5,6 эВ [79]. Таким образом, основные межзонные переходы в спектрах отражения соответствуют пленкам BaSi_2 . Эти данные соответствуют первым, наблюдаемым для наших образцов, выращенных методом послойной твердофазной эпитаксии (Рис. 3.2.5). Однако интенсивность пиков отражения относительно низкая (0,2-0,3) для образцов, сформированного при 700°C и 800°C , по сравнению с монокристаллическим кремниевым отражением (0,3-0,75) (Рис. 4.1.1 (б), правая ось). Обе пленки имеют шероховатую поверхность (Рис. 4.1.1) и некоторую плотность пор. Таким образом, мы можем предположить, что часть света была поглощена в пленке и не может быть собрана интегрирующей сферой, которая использовалась при регистрации спектров отражения. Следовательно, расчет спектра отражения для всех образцов в

рамках интегральных соотношений Крамерса-Кронига не может быть выполнен корректно.

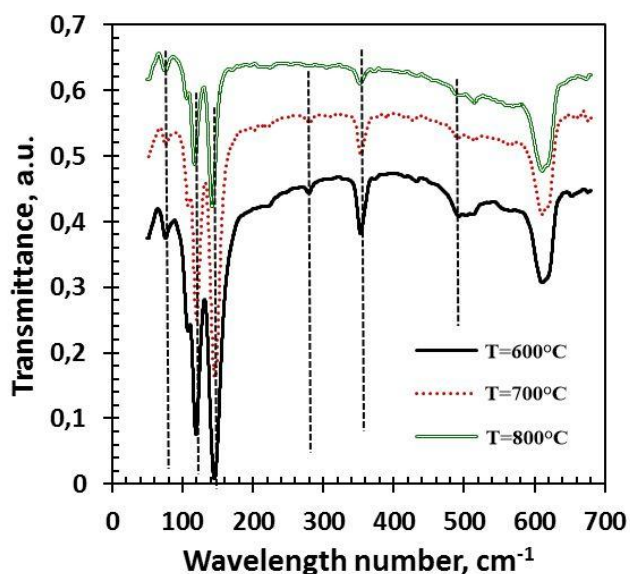


Рисунок 4.1.2 - Оптические спектры в дальнем инфракрасном диапазоне тонких пленок дисилицида бария на кремнии, сформированных методом твердофазной эпитаксии при соосаждении

Формирование орторомбического дисилицида бария также подтверждено во всех выращенных пленках по данным ИК-спектроскопии дальнего инфракрасного диапазона (рис. Рис. 4.1.2). Пики наблюдались около $76, 108, 119, 146, 280$ и 354 см^{-1} . Те же ИК-пики были определены для порошкообразного образца BaSi_2 : $112, 124, 132, 159, 279$ и 356 см^{-1} [80]. Но пики на длинах волн меньших 200 см^{-1} соответствуют внешним колебательным режимам. Только два пика при 279 и 356 см^{-1} соответствуют внутренним колебательным режимам: $\nu_2(E)$ и $\nu_3(F_2)$, соответственно. Таким образом, наблюдаемые пики для всех выращенных пленок BaSi_2 при $76, 108, 119$ и 146 см^{-1} (Рис. 4.1.2) относятся к внешним колебательным режимам. Но пики при 276 и 354 см^{-1} хорошо согласуются с внутренними колебательными модами [80]. Максимальная интенсивность внешних режимов колебаний наблюдалась для двух образцов, сформированных при 600°C и 700°C , с

максимальной толщиной пленки и наибольшими размерами и вкладом кристаллитов кремния по данным рентгеновской дифракции (Рис. 3.3.3). Вклад внутренних колебаний также пропорционален толщине пленки BaSi_2 (Рис. 4.1.2).

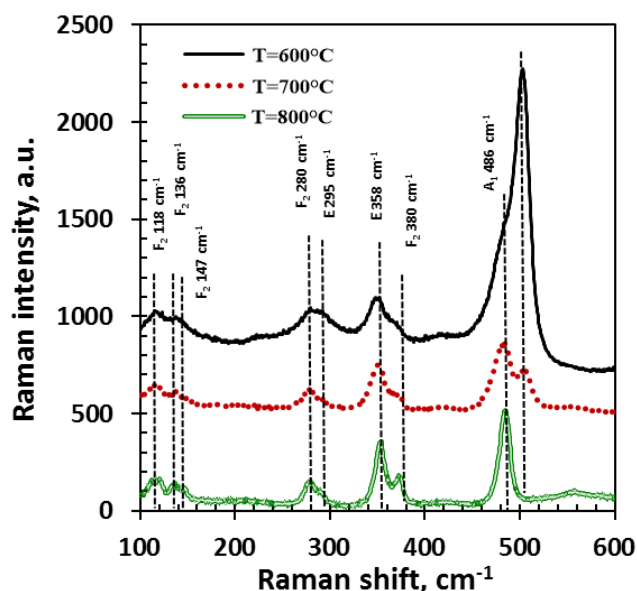


Рисунок 4.1.3 - Оптические спектры в дальнем инфракрасном диапазоне тонких пленок дисилицида бария на кремнии, сформированных методом твердофазной эпитаксии при соосаждении

Дополнительная информация о кристаллическом качестве выращенных пленок BaSi_2 была получена из спектров комбинационного рассеяния света (КРС) (Рис. 4.1.3). Все КРС спектры имеют пики внешних и внутренних колебаний, характерные для дисилицида бария, которые согласуются с данными исследования поляризованных КРС спектров эпитаксиальных пленок BaSi_2 [36,77]. Внешние колебательные моды в пленках составляют 118, 136 и 147 cm^{-1} , но пикам, близким к 280, 295, 380 и 486 cm^{-1} , соответствуют внутренние колебательные моды F_2 , E и A_1 , показанных на Рис. 4.1.3. Малые сдвиги этих мод к более низким положениям КРС-пика на 2-4 cm^{-1} по сравнению с эпитаксиальными пленками BaSi_2 соответствуют сильному сжатию решетки BaSi_2 в выращенных пленках по данным

рентгеновской дифракции (Таблица 3.3.1). Пленки, образованные при 600°C, имеют сильный КРС-пик при 504 см⁻¹, что не может быть связано со структурой дисилицида бария. Тот же пик с малой интенсивностью при 506 см⁻¹ наблюдается на спектре КРС для образца, сформированного при 700°C. Но при температуре 800°C он полностью исчезает. Таким образом, мы можем предположить, что пик при 503-506 см⁻¹ соответствует кластерам Si, которые были образованы между зернами BaSi₂ в сформированных пленках при 600°C-700°C, но не сформированы при 800°C. Известно, что положение КРС-пика для объемного монокристалла Si составляет 520 см⁻¹ [79]. Уменьшение положения пика при сохранении его полуширины и интенсивности указывает на уменьшение размеров кремниевых кластеров в структуре поликристаллической пленки BaSi₂. Таким образом, мы можем предположить сильное уменьшение размеров кластеров Si, образующихся при рекристаллизации слоя из Ba и Si при 600°C и 700°C. Но при 800°C кремниевые кластеры не образовывались, а пленка была однофазной из BaSi₂.

Данные оптической и спектроскопий комбинационного рассеяния света пленок BaSi₂ на Si(111) подтверждают выводы, сделанные в параграфе 3.3, о том, что пленка, сформированная при 800°C, является наиболее качественной по структуре и однофазной.

4.2 Оптические свойства тонких текстурированных пленок BaSi₂ на Si(111), сформированных методом соосаждения с использованием затравочного слоя

Исследование тонких текстурированных пленок BaSi₂ на Si(111), сформированных методом соосаждения с использованием затравочного слоя методами оптической спектроскопии на пропускание системы пленка-подложка в ближнем ИК-диапазоне (Рис. 4.2.1) показало, что пропускание возрастает с двумя интерференционными максимумами в диапазоне от 1.2 до

0.6 эВ и приближается к пропусканию подложки кремния. Спектры зеркального отражения представлены на Рис. 4.2.1(б). Видно, что в области частичной прозрачности пленок BaSi_2 вплоть до 0.7 эВ

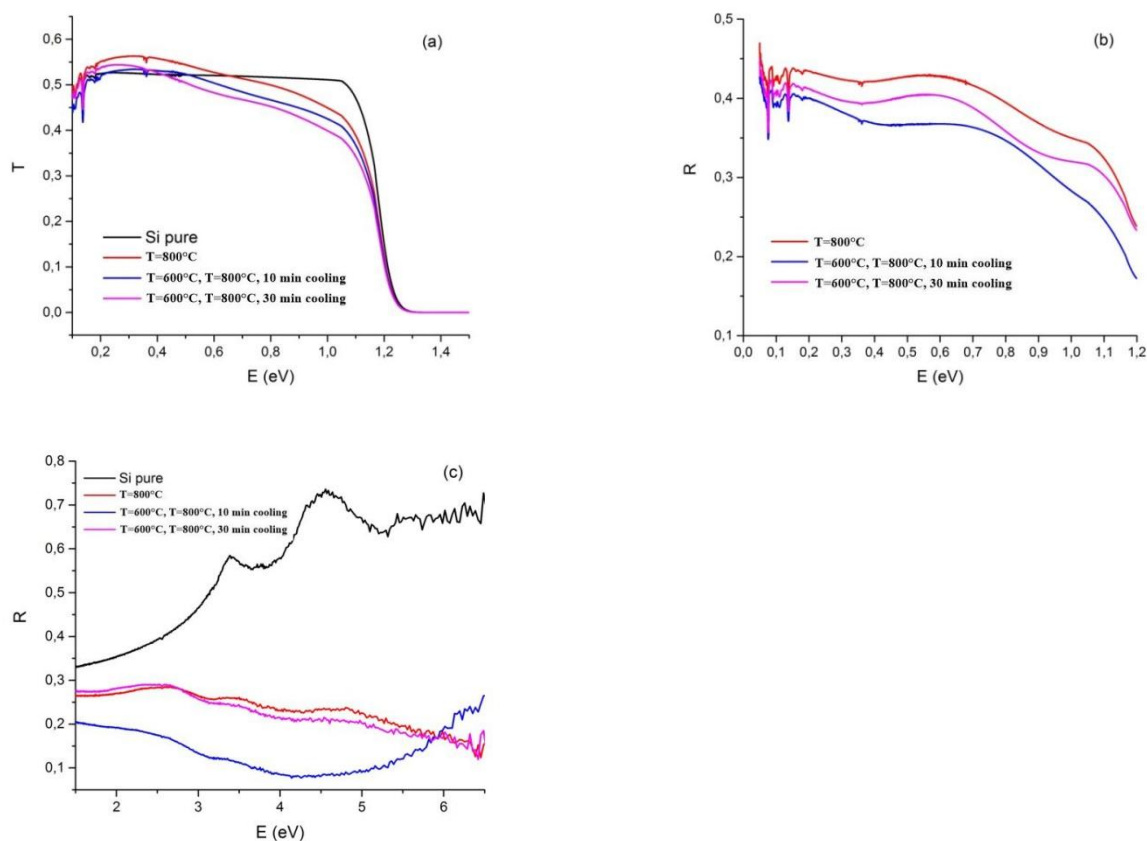


Рисунок 4.2.1 - Оптические спектры пропускания (а) и зеркального отражения в ближнем и дальнем ИК диапазоне (б), отражения в видимом и ультрафиолетовом диапазоне (с) для тонких пленок дисилицида бария на кремнии, сформированных методом твердофазной эпитаксии при соосаждении с использованием затравочного слоя

коэффициент отражения пленок изменяется от 0.37 до 0.43. При этом сумма коэффициента отражения и величины пропускания ($R+T$) должна быть близка к 1. Однако в нашем случае эта величина изменяется от 0.83 до 0.92 при 0.7 эВ. При энергии фотонов 1.0 эВ сумма $R+T$ находится в диапазоне 0.70 - 0.82, что соответствует большому рассеянию (от 18% до 30%) и не позволяет с достаточной точностью провести расчеты оптических

постоянных пленок около границы их фундаментального поглощения 1.0 – 1.25 эВ. При этом, вклад пленок дисилицида бария в спектрах пропускания при энергиях фотонов 0.6 – 1.0 эВ является заметным по отношению к кремниевой подложке, поэтому с учетом толщины пленок дисилицида бария (не менее 100 нм – по причине наличия интерференции в пленках в области полной прозрачности кремниевой подложки) коэффициент поглощения в них в этой области может изменяться от $1 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^4$ см⁻¹. Столь высокое несобственное поглощение является следствием высокой плотности дефектных уровней, которые квазиравномерно распределены в запрещенной зоне дисилицида бария и на которых происходит интенсивное поглощение фотонов.

Уровни дефектов возникают из-за оборванных связей между нанокристаллами, а также из-за примесных атомов, встраивающихся в решетку BaSi₂ или в ее междоузлия. Однако поглощение света в системе BaSi₂/Si (Рис. 4.2.1 (а)) при энергиях фотонов 1.1 – 1.25 эВ несколько выше, чем в Si подложке. Это позволяет качественно судить о фундаментальном крае поглощения в BaSi₂, который составляет не менее 1.25 эВ.

В видимом и ультрафиолетовом диапазоне энергий фотонов удалось измерить спектры отражения образцов (Рис. 4.2.1 (с)) с использованием интегрирующей сферы. При этом более 80% отражения не носит зеркальный характер, что также подтверждает рассеяние света на неоднородностях рельефа. В спектрах отражения обнаружены пики с энергиями 1,55, 2,26, 2,66, 3,50 и 4,78 эВ, которые соответствуют дисилициду бария, а не кремнию - с пиками 3,35, 4,55 и 5,5 эВ [79]. Однако интенсивность пиков отражения в образцах низкая, что связано как с большой шероховатостью, так и с пористостью пленки. Поскольку поры в пленке, с затравочным слоем и временем охлаждения 10 мин, обладают максимальными среди образцов размерами в 1-2 мкм и максимальной плотностью, то это приводит в случае регистрации спектра отражения даже с интегрирующей сферой к безвозвратным потерям света с длиной волны от 0,25 мкм до 0,6 мкм за счет

его многократного отражения в таких порах. Подобный эффект наблюдается в пленках «черного кремния» [81], состоящего из колонн с глубокими проколами, когда теряется свет видимой области спектра полностью и такой кремний выглядит как покрытие черного цвета. Однако плотность проколов в данной пленке не настолько велика, и поэтому она имеет темно-серый цвет.

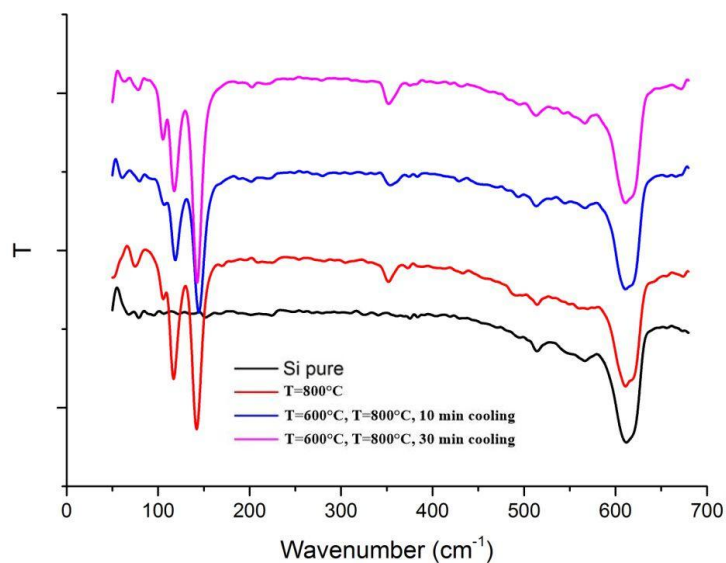


Рисунок 4.2.2 - Оптические спектры поглощения тонких пленок дисилицида бария на кремнии в дальнем инфракрасном диапазоне. Спектры сдвинуты на произвольную величину по оси «Т» для удобства оценки

На спектрах пропускания от образцов в дальней инфракрасной области (Рис. 4.2.2) наблюдаются пики около 108, 119, 146, 280 и 354 см⁻¹, а также пик 620 см⁻¹. Последний пик характерен для монокристаллического кремния. Серия наблюдаемых в пленках пиков хорошо соответствуют объемному орторомбическому дисилициду бария [80]. Все обозначенные пики обладают малой полушириной и хорошей интенсивностью, что свидетельствует о хорошем кристаллическом состоянии кристаллитов BaSi₂, независимо от их ориентации относительно подложки по данным рентгеновской дифракции. Поскольку интенсивность пиков поглощения в дальней ИК-области спектра пропорциональны толщине слоя, а их интенсивности несколько отличаются

друг от друга (0,81 для образца, сформированного при 800°, 0,67 - для образца, сформированного при 600°C и 800°C и временем охлаждения 10 минут, 1,0 для образца, сформированного при 600°C и 800°C и временем охлаждения 30 минут,), это позволяет сравнить толщины данных пленок. Максимальной толщиной, близкой к заданной толщине в 100 нм, обладает образец с большим временем остывания. Несколько меньшей толщиной (81 нм) обладает образец, сформированный при 800°C. А минимальной толщиной (67 нм) обладает образец, сформированного при 600°C и 800°C и временем охлаждения 10 минут. Эти данные совпадают с оценками толщины по соотношению амплитуд кремниевого и силицидных пиков по данным рентгеновской дифракции в пленках дисилицида бария, приведенного в параграфе 3.4.

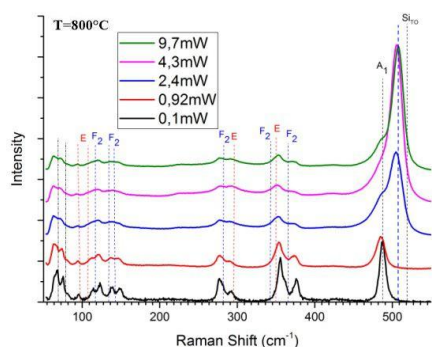
4.3 Контроль устойчивости пленок BaSi_2 на $\text{Si}(111)$ к лазерному зондирующему излучению

Известно, что, несмотря на устойчивость пленок дисилицида бария к окислению, он может подвергаться разрушению с десорбцией (испарением) бария при высокотемпературной обработке или при облучении сфокусированным лазерном излучением в любой атмосфере. Поскольку пленки дисилицида бария и гетероструктуры на его основе планируются к применению в качестве элементов солнечных батарей, то необходимо определить критические плотности мощности оптического излучения, при которых пленки дисилицида бария начинают разрушаться. Исследования методом комбинационного рассеивания света в пленках орторомбического дисилицида бария, с одной стороны, позволяют установить природу наблюдаемых активных мод, которые относятся к внутренним и внешним модам колебаний кремниевых кластеров в решетке, а с другой стороны позволяет выявить границу устойчивости пленок к лазерному зондирующему излучению и проконтролировать появление дополнительных фаз в процессе

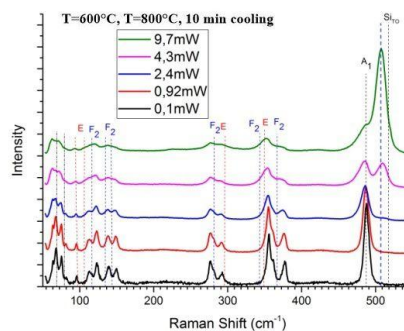
разрушения пленок дисилицида бария. На Рис. 4.3.3 представлены КРС-спектры пленок BaSi_2 в образцах, зарегистрированные при различных мощностях зондирующего излучения. Установлено, что все характерные для дисилицида бария пики КРС [36, 77], наблюдаются только при минимальной 0,1 мВт мощности лазерного луча. Они соответствуют модам F_2 , E_2 и A_1 , которые соответствуют внутренним и внешним модам колебаний в орторомбическом дисилициде бария [80]. Обнаруженные небольшие сдвиги ($2\text{-}4\text{ см}^{-1}$) в наших данных могут быть объяснены напряжениями в решетке BaSi_2 , которые были определены по данным рентгеновской дифракции и расчетам постоянных кристаллической решетки в выращенных пленках BaSi_2 . Обнаружено (Рис. 4.3.3 (а)), что при мощности лазерного луча, начиная с 0,92 мВт, КРС пики дисилицида бария в образце сформированного при 800°C , начинают уширяться и уменьшаться по амплитуде. Это соответствует началу процесса размягчения дисилицида бария под пучком и изменению ширины линий колебательных мод. При мощности лазера 2,4 мВт для данного образца начался процесс разложения дисилицида бария, испарения бария с поверхности и сегрегации кремния на поверхности под лазерным лучом. Разложение BaSi_2 подтверждается появлением в спектре КРС широкого плеча около 470 см^{-1} и интенсивного пика при 507 см^{-1} , которые отвечают аморфному и нанокристаллическому кремнию, соответственно. Для образца сформированного при 600°C и 800°C и временем охлаждения 10 минут, пороговой энергией для размягчения пленки BaSi_2 стала мощность лазерного излучения 2,4 мВт (Рис. 4.3.3 (б)), а для образца, сформированного при 600°C и 800°C и временем охлаждения 30 минут, – мощность 4,3 мВт (Рис. 4.3.3 (в)). Для образца, сформированного при 600°C и 800°C и временем охлаждения 10 минут, при мощности 4,3 мВт уже наблюдается появление вклада от нанокристаллического кремния, что определяет границу устойчивости по мощности к лазерному воздействию.

Максимальной устойчивостью к лазерному излучению обладает образец, сформированный при 600°C и 800°C и временем охлаждения 30

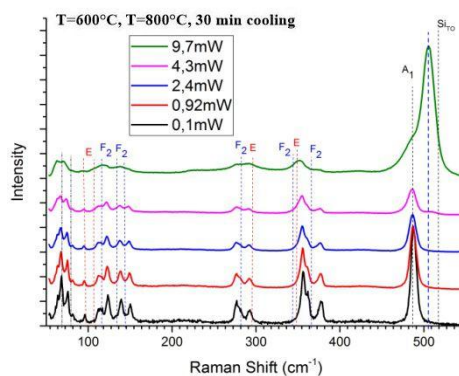
минут (Рис. 4.3.3 (в)), в котором разрушение дисилицида бария, его десорбция с поверхности и формирование нанокристаллического кремния под пучком начинает происходить только при мощности излучения 9,7 мВт. То есть максимальная устойчивость к излучению обнаружена у пленок BaSi_2 с максимальной температурной обработкой и лучшей кристаллической структурой с двумя типами ориентированных кристаллитов BaSi_2 .



(а)



(б)



(в)

Рисунок 4.3.3 - Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) для образцов (а) $T=800^\circ\text{C}$, (б) ($T=600^\circ\text{C}$, $T=800^\circ\text{C}$, 10 минут) и (в) ($T=600^\circ\text{C}$, $T=800^\circ\text{C}$, 30 минут), сформированных методом твердофазной эпитаксии при соосаждении, в зависимости от сдвига КРС пика. Регистрация спектров КРС проводилась при пяти мощностях лазерного луча: 0,1 мВт, 0,92 мВт, 2,4 мВт, 4,3 мВт и 9,7 мВт. Спектры КРС сдвинуты на произвольную величину по оси «Intensity» для удобства восприятия

Анализ микроизображений поверхностей пленок показал, что диаметр разрушенного участка под действием лазерного луча составляет не более 1 мкм. Оценка плотности мощности лазерного излучения, которое гарантированно не приводит к разрушению на воздухе пленки BaSi_2 , привела к значениям плотности мощности $3 \cdot 10^9 \text{ Вт/м}^2$. Это значение существенно превышает не только плотность мощности солнечного излучения 844 Вт/м^2 , но и мощность излучения с концентратором: «1000 солнц» - 844 кВт/м^2 . Следовательно, устойчивость к интенсивным температурным воздействиям пленок BaSi_2 , сформированных методом соосаждения с использованием затравочного слоя, является достаточной для их использования в качестве элементов солнечных батарей на кремниевых подложках.

4.4 Фотоэлектрические свойства изотипной гетероструктуры n- BaSi_2 /n-Si(111)

Образец, сформированный методом твердофазной эпитаксии при соосаждении с двухэтапной рекристаллизацией, использованием затравочного слоя и временем охлаждения 30 минут, обладает лучшей адгезией пленки BaSi_2 к Si по сравнению с другими образцами, поэтому он был выбран для создания на его основе тестовых меза-диодов и фоторезистора.

Меза-диоды и фоторезистор формировались при комнатной температуре осаждением Al контактов к пленке BaSi_2 и контактов Au-Sb к обратной стороне Si n-типа. После осаждения обеих контактных площадок при комнатной температуре проводили их отжиг при температуре 400°C для уменьшения их контактного сопротивления. Далее меза-диоды подвергались химическому травлению через нанесенную маску. Образец с меза-диодами и фоторезистором встраивался в корпус микросхемы путем приклеивания структуры на теплопроводящий клей и термокомпрессии Al проволочек к

балочным выводам корпуса микросхемы (Рис. 4.4.1). В результате были сделаны следующие контакты:

- 1) BC1 – Контакт к подложке, он общий для D5 и D6
- 2) R2 – первый контакт фоторезистора
- 3) R3 – второй контакт фоторезистора; R3«+» -- R2«-»
- 4) D5 – лицевой контакт к меза-диоду; BC1«+» -- D5«-»
- 5) D6 – лицевой контакт к меза-диоду; BC1«+» -- D6«-»

Фотоспектральные измерения сформированных приборных структур проводились при комнатной температуре и температуре 80 К на стандартном оборудовании (Рис. 2.8.4).

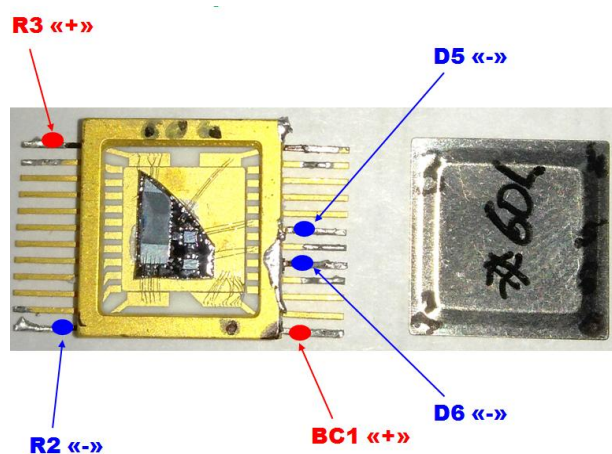


Рисунок 4.4.1 - Меза-диод и фоторезистор на основе образца #3 (600 °С, 800 °С, 30 минут), сформированного методом твердофазной эпитаксии при соосаждении с использованием затравочного слоя

Для проверки выпрямления на меза-диодах и линейных характеристик фоторезистора, были сняты при комнатной температуре вольтамперные характеристики (ВАХ) без освещения и при освещении белым светом (Рис. 4.4.2). Для фоторезистора (Рис. 4.4.2а) без освещения были получены квазилинейные характеристики при прямом и обратном смещении, что свидетельствует о некотором выпрямлении на контакте Al/BaSi₂. При освещении белым светом наблюдалось увеличению тока при фиксированном

смещении обеих полярностей, а ВАХ становятся практически линейными в диапазоне смещений от -1 В до +1В, поэтому можно заключить, что в пленке происходит генерация электрон-дырочных пар, которые разделяются электрическим полем слабого барьера Шоттки Al/BaSi₂.

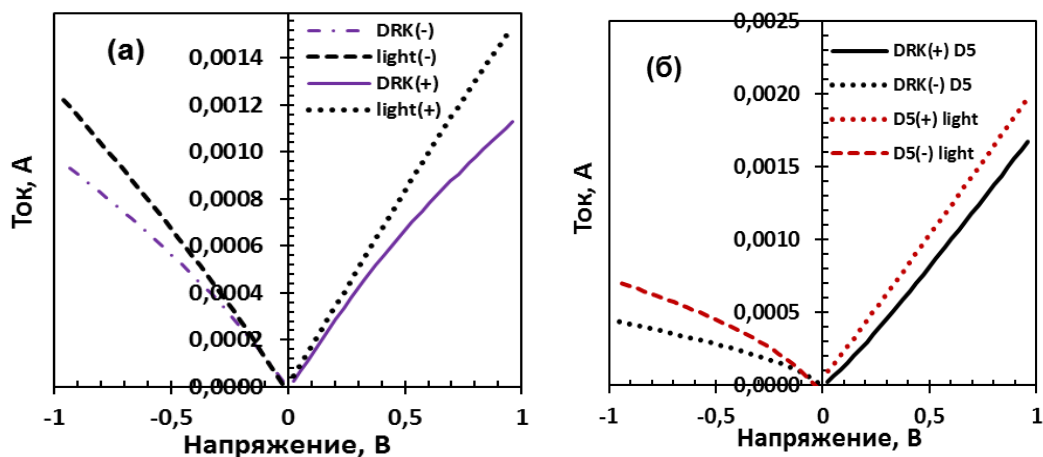


Рисунок 4.4.2 - Вольтамперные характеристики фоторезистора (а) и меза-диода (б) при двух направлениях смещения, снятые в темноте и при освещении белым светом

ВАХ меза-диода имеет при обратном напряжении ток, выходящий на насыщение при -1.0 В. Прямой ток меза-диода без освещения (Рис. 4.4.2б) демонстрирует нелинейное возрастание при увеличении смещения, что соответствует выпрямляющим свойствам меза-диода. При освещении белым светом, как прямой ток, так и обратный ток возрастает по модулю. Это не соответствует стандартному поведению обычного р-п перехода при освещении, когда формируется напряжение холостого хода, если контакты не замкнуты, или ток короткого замыкания, если замкнуты. Следовательно, сформированные меза-диоды имеют более сложную энергетическую структуру, которую необходимо определить из измерений спектра фотоответа при различных температурах.

Измерения спектрального фотоответа сначала проводили при 300 К в режимах тока короткого замыкания и возрастания смещения, как прямого (ПС), так и обратного (ОС) для меза-диодов (Рис. 4.4.3 и 4.4.4) и

фоторезистора (Рис. 4.4.5). Для сравнения аналогичные измерения проводились на меза-диоде на основе кремниевого стандартного p-n перехода (Рис. 4.4.3). Спектры фотоответа записывались в двух диапазонах с

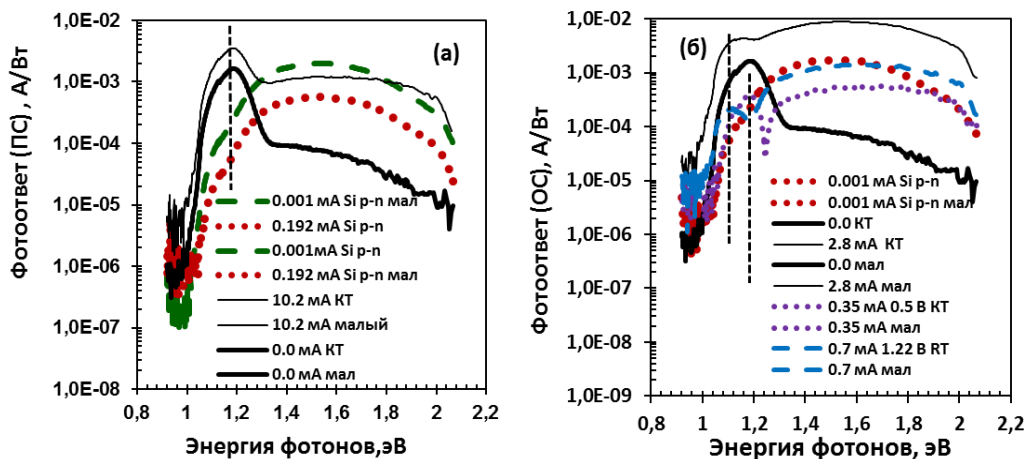


Рисунок 4.4.3 - Спектры фотоответа меза-диода и Si p-n перехода в режиме короткого замыкания (0.0 мА), при прямом (а) и обратном (б) смещениях, снятые при комнатной температуре. Значения токов через диод обозначены в подписях к каждому спектру

различными фильтрами, поэтому каждый спектр состоит из двух частей, имеющих одинаковое обозначение. Спектр фотоответа меза-диодов при $T=300\text{K}$ при прямом (Рис. 4.4.3 (а)) и обратном (Рис. 4.4.3 (б)) смещениях показал наличие дополнительного пика (около 1,2 эВ), как в режиме тока короткого замыкания (Рис. 4.4.3 (а)), так и при обратном смещении на меза-диоде.

В режиме короткого замыкания и освещения возникает фототок (Рис. 4.4.3). Наличие в спектре фотоответа двух пиков (1,2 эВ и 1,3-2,0 эВ) в этом режиме свидетельствует о генерации фото-эдс как в пленке, так и в кремниевой подложке, что обусловлено генерацией электрон-дырочных пар и их разделением полем гетероперехода. При увеличении прямого тока от долей мА до 10,2 мА (максимальное смещение) на меза-диоде (Рис. 4.4.3 (а)) наблюдалось постепенное увеличение амплитуды пика 1,2 эВ и некоторое

увеличение интенсивности широкого пика 1,3-2,0 эВ, что соответствует расширению области пространственного заряда в области гетероперехода пленка BaSi_2/Si подложка.

Такое поведение не наблюдалось для кремниевого меза-диода, у которого при прямом смещении уменьшались область пространственного заряда и интенсивность фотоответа. В нем также не наблюдался пик при 1,2 эВ, как в режиме холостого хода, так и при обратном смещении. Поэтому пик при 1,2 эВ в меза-диоде является следствием формирования пленки BaSi_2 и образования изотипного n-n гетероперехода, поскольку пленка имеет n-тип проводимости по данным измерений методом горячего зонда, также как и кремниевая подложка.

При обратном смещении меза-диода наблюдалось уменьшение вклада пика 1,2 эВ при обратном токе 0,35 мА (Рис. 4.4.3 (б)). Увеличение обратного тока через меза-диод до 0,7 мА привело также к смещению обнаруженного пика в положение 1,15 эВ и уменьшению его интенсивности. При этом несколько увеличилась интенсивность широкого пика 1,3-2,0 эВ. Дополнительное увеличение тока через меза-диод до 2,8 мА привело к одновременному росту интенсивности пика 1,15 эВ и широкого пика. Поскольку увеличение широкого пика отвечает за расширение области пространственного заряда и разделение носителей, то в изотипном n-n гетеропереходе при обратном смещении и большом токе происходит расширение области пространственного заряда в кремниевую подложку. Однако при большом прямом токе (10,2 мА) повторно появился пик при 1,15 эВ, и дополнительно увеличилась интенсивность пика при 1,5-1,6 эВ. То есть наряду с расширением области пространственного заряда в кремнии начала повторно расширяться область пространственного заряда в дисилициде бария. При энергиях фотонов ниже 1,05 эВ наблюдается резкий край фотоответа, имеющий не кремниевый характер. Проведенные оценки этого края по данным анализа корня квадратного из величины спектрального фотоответа (Рис. 4.4.3 (а), (б)) дали значения 1,01-1,04 эВ при комнатной

температуре, что может быть связано с плотностью состояний или даже мини-зоной таких состояний ниже дна зоны проводимости в пленке дисилицида бария. Учитывая оценку ширины запрещенной зоны в пленке дисилицида бария по данным оптической спектроскопии (около 1,2 эВ) и зернистую структуру пленки, можно предположить, что данный пик при 1,2 эВ формируется за счет генерации электрон-дырочных пар в BaSi_2 и их разделении на изотипном гетеробарьере BaSi_2 -n/Si-n.

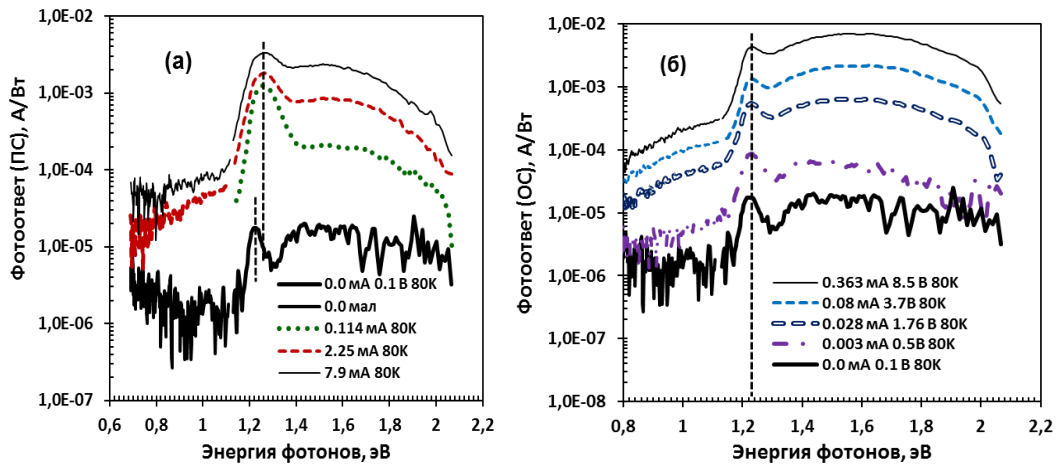


Рисунок 4.4.4 - Спектры фотоответа меза-диода и Si p-n перехода в режиме холостого хода (0.0 мА), при прямом (а) и обратном (б) смещениях, снятые при 80К. Значения токов через диод и напряжения на нем обозначены в подписях к каждому спектру

При уменьшении температуры до 80К на спектрах фотоответа наблюдался аналогичный пик (1,2 – 1,24 эВ), но с небольшим высокоэнергетическим сдвигом на 0,3-0,4 эВ (Рис. 4.4.4 (а), (б)) по сравнению с меза-диодом при комнатной температуре, что коррелирует с увеличением ширины запрещенной зоны в полупроводнике с уменьшением температуры, в нашем случае в BaSi_2 . Это подтверждается оценкой края фотоответа по данным корня квадратного из величины спектрального фотоответа (Рис. 4.4.4 (а),(б)), которые дали значения от 1,11 эВ до 1,15 эВ. Для кремниевого диода дополнительный пик при 1,2 эВ также отсутствовал

при 80 К, несмотря на одинаковую процедуру изготовления металлических контактов к р- и n-слоям кремния. При увеличении прямого смещения меза-диода наблюдается незначительное увеличение интенсивности пика при 1,24 эВ и широкого пика с максимумом 1,5-1,6 эВ, что соответствует расширению области пространственного заряда при прямом смещении, как и в случае комнатной температуры. Другим отличительным фактом является появление фотоответа в области ближнего ИК диапазона (0,7 – 1,1 эВ) при прямых токах от 2,25 мА. Поскольку BaSi_2 имеет ширину запрещенной зоны не менее 1,2 эВ, то основной причиной появления фотоответа при меньших энергиях могут являться заполненные при 80К акцепторные и донорные уровни (или мини-зоны уровней), которые локализованы на границах зерен нанокристаллов в пленке BaSi_2 . При освещении ИК-излучением от монохроматора эти уровни ионизируются и отдают свои электроны или дырки в зону проводимости BaSi_2 или кремния в зависимости от смещения на меза-диоде. Это подтверждается фотоответом с большей интенсивностью от меза-диода при 0,7 – 1,1 эВ и обратном смещении от 0,5 В до 8,5 В (Рис. 4.4.4 (б)), чем при прямом смещении (Рис. 4.4.4 (а)). При обратных смещениях от 0,1 В до 1,2 В наблюдалось уменьшение амплитуды пика фотоответа при 1,2 эВ и одновременный рост основного кремниевого пика при 1,3-2,0 эВ. При обратном смещении более 1,7 В на рабочем меза-диоде сигнал фотоответа при 1,3-2,0 эВ увеличивался с ростом напряжения и тока через меза-диод (Рис. 4.4.4 (б)), что говорит о преимущественном расширении области пространственного заряда в изотипном гетеропереходе $\text{BaSi}_2\text{-n/Si-n}$. Такое поведение характерно для гетероперехода с двойным запирающим слоем, когда обе части гетероперехода $\text{BaSi}_2\text{-n/Si-n}$ расширяются с различной толщиной: кремниевая часть расширяется при обратном смещении, а часть силицида бария - при прямом смещении.

Для фотосопротивления регистрировался фототок при температуре 80К, различных смещениях и при двух полярностях (Рис. 4.4.5). Минимальный фототок был в режиме короткого замыкания и освещении, что

свидетельствует о разделении электрическим полем барьера Шоттки фотосгенерированных носителей около контактных площадок. В связи с тем, что длина фоторезистора была около 4 мм, а диффузионная длина носителей в дисилициде бария составляет до единиц микрон [8], то разделялись полем барьера Шоттки только носители, сгенерированные близко к контактной площадке.

При этом величина фототока в режиме холостого хода была минимум на полтора порядка ниже, чем при смещении обоих знаков (Рис. 4.4.5). В спектре фототока также наблюдались два пика: около 1,2 эВ и при 1,3-2,0 эВ. Амплитуда фототока при регистрации в двух направлениях была примерно одинаковая, что подтверждает малую нелинейность контактов Al/BaSi₂ при малых токах через них. Увеличение прямого смещения приводит к росту на один порядок фототока во всем диапазоне энергий фотонов (Рис. 4.4.5 (а)). При этом величина фототока слабо зависит от тока через фотосопротивление при энергиях фотонов 1,3 – 2,0 эВ. Но амплитуда пика 1,2 эВ растет с увеличением тока через фотосопротивление, что можно связать с расширением области пространственного заряда в слое дисилицида бария. Как и для случая меза-диодов в области энергий фотонов 0,7 – 1,1 эВ наблюдается спектральная чувствительность, также связанная с возбуждением примесных уровней, которые при 80К заполнены носителями. При увеличении тока через фотосопротивление величина фототока в ИК-области также растет в отличие от случая прямого смещения. При обратных напряжениях смещения форма спектра фототока сохраняется, но увеличивается интенсивность примерно на 1 порядок при энергиях фотонов от 0,7 эВ до 2,0 эВ. При обратных напряжениях наиболее сильно возрастает фототок при энергиях фотонов 1,3 – 2,0 эВ, что связано с генерацией электрон-дырочных пар в кремнии за счет расширения области пространственных зарядов в кремнии и дополнительной генерации в нем электрон-дырочных пар, которые разделялись электрическим полем гетероперехода BaSi₂-n/Si-n, попадали в пленку BaSi₂ и давали свой вклад в

фототок. При этом амплитуда пика 1,2 эВ также растет с увеличением напряжения смещения.

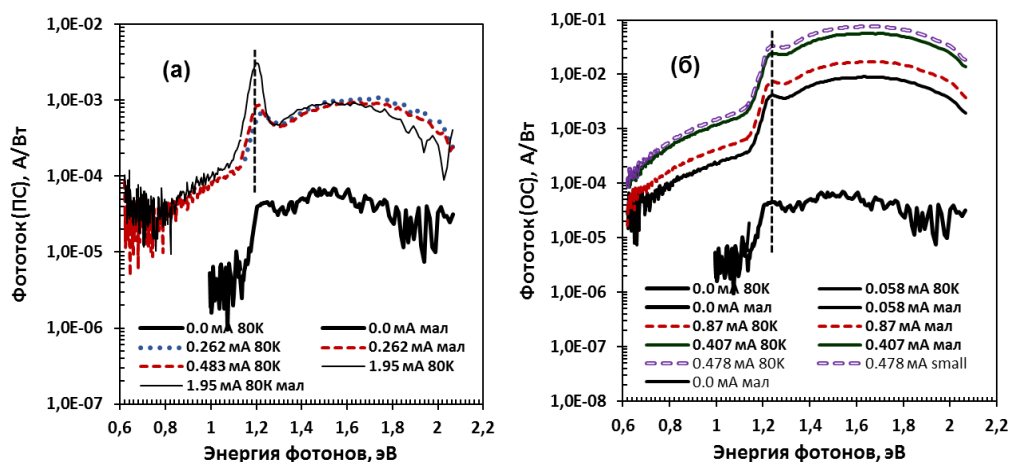


Рисунок 4.4.5 - Спектр фототока в фотосопротивлении при прямом (а) и обратном (б) смещениях и различной величине тока через образец и при температуре 80 К

Для объяснения возникших эффектов построим зонную диаграмму возникшей двойной гетероструктуры с учетом формирования барьера Шоттки Al/BaSi₂. При формировании пленок BaSi₂ использовалось соотношение потоков бария и кремния равное 3/2 и эта величина соответствует концентрации электронов около $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [82]. Поэтому в сформированных пленках BaSi₂ без их дополнительного легирования основными носителями являются электроны с концентрацией не выше $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Концентрация электронов в подложке составляла $(2-5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Для построения зонной диаграммы учтем, что сродство к электрону в BaSi₂ равно $\chi=3,2$ [82], а в кремнии $\chi=4,05$ [83]. С учетом ширины запрещенной зоны для кремния 1,12 эВ [72] и 1,25 эВ для пленки BaSi₂ был проведен расчет для идеализированного n-p гетероперехода разрывов энергетических зон. Установлено, что разрывы зон по данным расчета составили: $\Delta E_c = 0,85 \text{ эВ}$ и $\Delta E_v = 0,72 \text{ эВ}$. Учтем также, что измерения вольт-амперных характеристик меза-диода (Рис. 4.4.2) показали линейную зависимость тока от напряжения

при прямом смещении и слабое насыщение при обратном смещении. Освещение меза-диода показало необычный характер ВАХ в отличие от анизотипного p-n гетероперехода. Освещение увеличивало прямой фототок по сравнению с током без освещения (Рис. 4.4.2 б), а величина напряжения холостого хода была очень малой, но не равной нулю. Обратная ветвь ВАХ при освещении увеличивало амплитуду, но ток короткого замыкания также был очень мал. Учитывая работы выхода, сродство к электрону в BaSi_2 и Si, тип их проводимости, примерную высоту барьера Шоттки Al/ BaSi_2 и концентрацию основных носителей, была построена зонная диаграмма гетероперехода $\text{BaSi}_2\text{-n/Si-n}$ совместно с барьером Шоттки (Рис. 4.4.6).

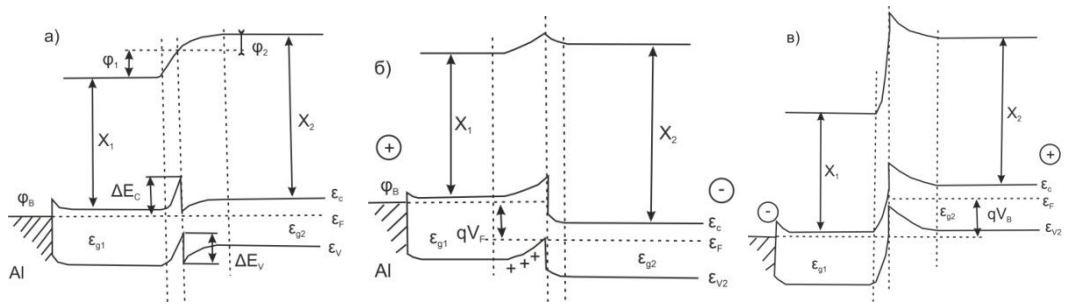


Рисунок 4.4.6 - Зонные диаграммы системы Al/ $\text{BaSi}_2\text{-n/Si-n}$: (а) без смещения; (б) с прямым смещением; (в) с обратным смещением

В условиях равновесия электроны из пленки BaSi_2 переходят в кремниевую подложку, вызывая обогащение электронами области около границы раздела гетероперехода. В соответствии со сродством к электронам и значениями ширин запрещенных зон на гетерогранице образуются разрывы зон с величинами 0,85 эВ в зоне проводимости и -0,72 эВ в валентной зоне (Рис. 4.4.6а). Это приводит к формированию двойного запирающего слоя. Однако в соответствии с поглощением на дефектах на гетерогранице находятся донорные и акцепторные уровни или мини-зоны на их основе около дна зоны проводимости и потолка валентной зоны. Поскольку эти уровни по данным спектральных измерений при комнатной температуре не дают вклад в фотоответ в ИК-области спектра, то их энергия активации

является заметно ниже 25 мэВ. При охлаждении до 80К эти уровни захватывают электроны и дырки и становятся заполненными. При освещении ИК-излучением при 80 К они ионизируются и передают электроны и дырки в дисилицид бария. В условиях режима короткого замыкания фотоотклик в ИК-области спектра практически незаметен, что связано с малой величиной напряжения холостого хода в системе при освещении. Однако при приложении, как прямого (Рис. 4.4.6 (б)), так и обратного (Рис. 4.4.6 (в)) смещения появляется заметный фотоответ в этой области спектра 0,7 – 1,1 эВ, что соответствует разделению фотогенерированных носителей с примесных уровней электрическим полем гетероперехода $\text{BaSi}_2\text{-n/Si-n}$. Приложение прямого смещения к гетеропереходу увеличивает в двойном барьерном слое область пространственного заряда в слое BaSi_2 . За счет этого происходит увеличения вклада в фотоответ при 1,2 эВ от слоя BaSi_2 . При увеличении смещения и большом прямом токе (10,2 мА, $T=300\text{ К}$, Рис. 4.7.3 (а) и 7,9 мА, $T=80\text{ К}$, Рис. 4.4.4 (а)) начинает расширяться также область пространственного заряда в кремнии, что приводит к росту сигнала фотоответа в области энергий фотонов 1,3 – 2,0 эВ. При малом обратном смещении, малых токах (0,35-0,70 мА) и комнатной температуре в области энергий фотонов около 1,2 эВ происходят процессы захвата фотосгенерированных носителей на состояния дефектов, что приводит к уменьшению сигнала фотответа при 1,1-1,2 эВ (Рис. 4.4.5 (б)). Основной вклад в фотоответ с увеличением обратного смещения и тока наблюдается при 1,3-2,0 эВ, что соответствует расширению области пространственного заряда в кремнии, а также поступлению фотосгенерированных носителей из слоя BaSi_2 и увеличению вклада при 1,2 эВ за счет преодоления высоких барьеров. При охлаждении до 80К процесс захвата носителей исключается, поскольку все уровни заняты носителями. Освещение меза-диода широким спектром приводит к увеличению вкладов при 1,2 эВ и 1,3 – 2,0 эВ (Рис. 4.4.4 (б)). При этом основной вклад дает расширение области пространственного

заряда в кремнии, что подтверждается зонной диаграммой при обратном смещении (Рис. 4.7.6 (б)).

Основной вклад в фототок фоторезистора BaSi_2 вносит барьер Шоттки Al/n-BaSi_2 , величина которого по данным ВАХ является незначительной. Но она достаточна для разделения фотогенерированных носителей, как в слое BaSi_2 , так и в подложке кремния, которая является слабо проводящей и дает свой вклад в фотопроводимость. В пленке BaSi_2 при охлаждении до 80К также, как и в меза-диодах, наблюдается формирование фототока в ИК-диапазоне (0,7 – 1,1 эВ), что связано с фотогенерацией носителей с заполненных уровней дефектов в запрещенной зоне BaSi_2 в пленку и подложку кремния, что приводит к расширению спектра фототока от 0,7 эВ до 1,1 эВ.

Выводы по главе 4

1) Впервые зарегистрированы пики отражения при энергиях фотонов 1,55, 2,26, 2,66, 3,50 и 4,78 эВ, связанные с межзонными переходами в текстурированных пленках BaSi_2 и обнаружены длинноволновые сдвиги пиков в спектрах КРС и ИК спектрах на $2\text{-}4\text{ см}^{-1}$.

2) В выращенных методом твердофазной эпитаксии при соосаждении пленках BaSi_2 уменьшается ширина запрещенной зоны с 1,25 до 1,2 эВ.

3) Изготовлены изотипные меза-диоды на основе тонких пленок дисилицида бария на кремнии с фотооткликом от 1.0 до 2.2 эВ при $T=300\text{ К}$ и расширением фотоотклика до 0.7 эВ при 80 К.

4) Для иллюстрации возникших в меза-диодах фотоэффектов построена зонная диаграмма двойной изотипной гетероструктуры с учетом формирования барьера Шоттки Al/BaSi_2 и поверхностных состояний на границе раздела $\text{BaSi}_2\text{-n/Si-n}$.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Адгезия пленок BaSi_2 к подложке $\text{Si}(111)$ различается в зависимости от способа формирования. Пленки дисилицида бария, сформированные только методом твердофазной эпитаксии, отслаивались при попытке исследовать их на атомно-силовом микроскопе. Быстрое охлаждение образцов приводило к растрескиванию пленок дисилицида бария. Лучшей адгезией и наименьшей растрескиваемостью обладали пленки BaSi_2 , которые формировали по следующей методике:

- на подложку при 600°C соосаждали барий и кремний, что необходимо для формирования затравочного слоя с хорошей адгезией;
- для увеличения толщины пленки дополнительно соосаждали барий и кремний при комнатной температуре;
- рекристаллизация осажденного слоя смеси производилась сначала при 600°C для образования кристаллитов BaSi_2 (это температура начала рекристаллизации). Данная температура также была выбрана исходя из-за минимального испарения бария с поверхности образца. На следующем этапе температура рекристаллизации составила 800°C , так как при этой температуре происходит интенсивный рост зерен дисилицида бария.

2. Благодаря разработанной методике формирования удалось вырастить гетероструктуры BaSi_2/Si устойчивые к оптическому излучению и, как следствие, наиболее подходящие к созданию на их основе фотоэлектрических преобразователей.

3. В текстурированных пленках BaSi_2 на $\text{Si}(111)$ обнаружены преимущественные ориентации сформированных кристаллитов BaSi_2 : (211) и (301), обладающих характерными размерами 200-300 нм.

4. Свойства текстурированных пленок дисилицида бария на $\text{Si}(111)$ отличаются от свойств объемного BaSi_2 : объем элементарной ячейки уменьшается до 5%, что приводит к смещению пиков ИК и КРС спектроскопии на $2\text{-}4\text{ см}^{-1}$. Впервые зарегистрированы в текстурированных

пленках BaSi_2 пики отражения при энергиях фотонов 1,55, 2,26, 2,66, 3,50 и 4,78 эВ, связанные с межзонными переходами.

5. Фотоотклик изотипной гетероструктуры $n\text{-BaSi}_2/n\text{-Si}$ при комнатной температуре имеет два максимума при 1.2 эВ и 1.5-1.6 эВ и красную границу при 1.04 эВ.

6. Построена зонная диаграмма двойной изотипной гетероструктуры с учетом формирования барьера Шоттки Al/BaSi_2 и поверхностных состояний на границе раздела $\text{BaSi}_2\text{-n/Si-n}$. Рассмотренные изменения в зонной диаграмме при нулевом, прямом и обратном смещениях позволили объяснить особенности в спектрах фотоотклика при энергиях 1,0-2,1 эВ и первом обнаруженном ИК-фотоотклике при 0,7-1,0 эВ на основе зарядки и фотогенерации дефектных состояний при 80К.

Библиографический список

1. Майссел, Л. Технология тонких пленок / Л. Майссел, Р. Глэнг. – М. : Сов. радио, 1977. – Т. 2. – 768 с
2. Алферов Ж. И., Андреев В. М., Румянцев В. Д. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики //Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38. – №. 8. – С. 937-948.
3. Yachi S. et al. Effect of amorphous Si capping layer on the hole transport properties of BaSi₂ and improved conversion efficiency approaching 10% in p-BaSi₂/n-Si solar cells //Applied Physics Letters. – 2016. – Т. 109. – №. 7. – С. 072103.
4. Nakagawa Y. et al. On the mechanism of BaSi₂ thin film formation on Si substrate by vacuum evaporation //Procedia Engineering. – 2016. – Т. 141. – С. 23-26.
5. Pani M., Palenzona A. The phase diagram of the Ba–Si system //Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Т. 454. – №. 1-2. – С. L1-L2.
6. Kishino S. et al. Electronic and optical properties of bulk crystals of semiconducting orthorhombic BaSi₂ prepared by the vertical Bridgman method //Journal of alloys and compounds. – 2007. – Т. 428. – №. 1-2. – С. 22-27.
7. Kishino S. et al. Crystal growth of orthorhombic BaSi₂ by the vertical Bridgman method //Thin solid films. – 2004. – Т. 461. – №. 1. – С. 90-93.
8. Kobayashi M. et al. Control of electron and hole concentrations in semiconducting silicide BaSi₂ with impurities grown by molecular beam epitaxy //Applied physics express. – 2008. – Т. 1. – №. 5. – С. 051403.
9. Evers J. Semiconductor-metal transition in BaSi₂ //Journal of the Less Common Metals. – 1978. – Т. 58. – №. 1. – С. 75-83.
10. Evers J., Oehlinger G., Weiss A. A New High Pressure Phase of Barium Disilicide //Angewandte Chemie International Edition in English. – 1978. – Т. 17. – №. 7. – С. 538-539.
11. Evers J. Transformation of three-connected silicon in BaSi₂ //Journal of Solid State Chemistry. – 1980. – Т. 32. – №. 1. – С. 77-86.

12. Nakamura T. et al. Investigation of the energy band structure of orthorhombic BaSi_2 by optical and electrical measurements and theoretical calculations //Applied physics letters. – 2002. – T. 81. – №. 6. – C. 1032-1034.
13. Migas D. B., Shaposhnikov V. L., Borisenko V. E. Isostructural BaSi_2 , BaGe_2 and SrGe_2 : electronic and optical properties //physica status solidi (b). – 2007. – T. 244. – №. 7. – C. 2611-2618.
14. Zheng-Ze C., Ze C., Bin X. Electronic structure and optical properties of semiconducting orthorhombic BaSi_2 //Chinese Physics Letters. – 2007. – T. 24. – №. 9. – C. 2646.
15. Borisenko V. E. Thin film silicide formation //Semiconducting Silicides. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2000. – C. 81-136.
16. Pokhrel A. et al. Synthesis and characterization of barium silicide (BaSi_2) nanowire arrays for potential solar applications //Nanoscale. – 2015. – T. 7. – №. 41. – C. 17450-17456.
17. McMillan P. F. New materials from high-pressure experiments //Nature materials. – 2002. – T. 1. – №. 1. – C. 19.
18. Inomata Y. et al. Epitaxial growth of semiconducting BaSi_2 films on Si (111) substrates by molecular beam epitaxy //Japanese Journal of Applied Physics. – 2004. – T. 43. – №. 4A. – C. L478.
19. Morita K., Inomata Y., Suemasu T. Optical and electrical properties of semiconducting BaSi_2 thin films on Si substrates grown by molecular beam epitaxy //Thin Solid Films. – 2006. – T. 508. – №. 1-2. – C. 363-366.
20. Herman M. A., Sitter H. Molecular beam epitaxy: fundamentals and current status. – Springer Science & Business Media, 2012. – T. 7.
21. Tsukahara D. et al. p- BaSi_2 /n-Si heterojunction solar cells with conversion efficiency reaching 9.0% //Applied Physics Letters. – 2016. – T. 108. – №. 15. – C. 152101.
22. Khan M. A. et al. Precipitation control and activation enhancement in boron-doped p+- BaSi_2 films grown by molecular beam epitaxy //Applied Physics Letters. – 2014. – T. 104. – №. 25. – C. 252104.

23. Tsukahara D. et al. Cross-sectional potential profile across a BaSi₂ pn junction by Kelvin probe force microscopy //Japanese Journal of Applied Physics. – 2015. – T. 54. – №. 3. – C. 030306.
24. Du W. et al. Analysis of the electrical properties of Cr/n-BaSi₂ Schottky junction and n-BaSi₂/p-Si heterojunction diodes for solar cell applications //Journal of Applied Physics. – 2014. – T. 115. – №. 22. – C. 223701.
25. Saito T. et al. Fabrication of n⁺-BaSi₂/p⁺-Si tunnel junction on Si (111) surface by molecular beam epitaxy for photovoltaic applications //Applied physics express. – 2010. – T. 3. – №. 2. – C. 021301.
26. Yoneyama T. et al. Formation of polycrystalline BaSi₂ films by radio-frequency magnetron sputtering for thin-film solar cell applications //Thin Solid Films. – 2013. – T. 534. – C. 116-119.
27. Nishii T. et al. X-ray diffraction study of amorphous phase of BaSi₂ under high pressure //Physica Status Solidi (b). – 2007. – T. 244. – №. 1. – C. 270-273.
28. Imai M. et al. Phase transitions of BaSi₂ at high pressures and high temperatures //Physical Review B. – 1998. – T. 58. – №. 18. – C. 11922.
29. Yang Z., Hao Z., Xie Q. Effects of annealing temperature on the structure and surface feature of BaSi₂ films grown on Si (111) substrates //Physics Procedia. – 2011. – T. 11. – C. 118-121.
30. Hara K. O. et al. Realization of single-phase BaSi₂ films by vacuum evaporation with suitable optical properties and carrier lifetime for solar cell applications //Japanese Journal of Applied Physics. – 2015. – T. 54. – №. 7S2. – C. 07JE02.
31. Baba M. et al. Molecular Beam Epitaxy of BaSi₂ Films with Grain Size over 4 μm on Si (111) //Japanese Journal of Applied Physics. – 2012. – T. 51. – №. 9R. – C. 098003.
32. Takabe R. et al. Influence of grain size and surface condition on minority-carrier lifetime in undoped n-BaSi₂ on Si (111) //Journal of Applied Physics. – 2014. – T. 115. – №. 19. – C. 193510.
33. Toh K. et al. Molecular beam epitaxy of BaSi₂ thin films on Si (001) substrates //Journal of crystal growth. – 2012. – T. 345. – №. 1. – C. 16-21.

34. Toh K., Saito T., Suemasu T. Optical absorption properties of BaSi₂ epitaxial films grown on a transparent silicon-on-insulator substrate using molecular beam epitaxy //Japanese Journal of Applied Physics. – 2011. – T. 50. – №. 6R. – C. 068001.
35. Morita K., Inomata Y., Suemasu T. Optical and electrical properties of semiconducting BaSi₂ thin films on Si substrates grown by molecular beam epitaxy //Thin Solid Films. – 2006. – T. 508. – №. 1-2. – C. 363-366.
36. Terai Y. et al. Polarized Raman spectra of BaSi₂ epitaxial film grown by molecular beam epitaxy //Japanese Journal of Applied Physics. – 2017. – T. 56. – №. 5S1. – C. 05DD02.
37. Hara K. O. et al. Structural study of BF₂ ion implantation and post annealing of BaSi₂ epitaxial films //Japanese Journal of Applied Physics. – 2011. – T. 50. – №. 12R. – C. 121202.
38. Matsuno S. et al. Significant photoresponsivity enhancement of polycrystalline BaSi₂ films formed on heated Si (111) substrates by sputtering //Applied Physics Express. – 2018. – T. 11. – №. 7. – C. 071401.
39. Takabe R. et al. Evaluation of band offset at amorphous-Si/BaSi₂ interfaces by hard x-ray photoelectron spectroscopy //Journal of Applied Physics. – 2016. – T. 119. – №. 16. – C. 165304.
40. Tsukahara D. et al. p-BaSi₂/n-Si heterojunction solar cells with conversion efficiency reaching 9.0% //Applied Physics Letters. – 2016. – T. 108. – №. 15. – C. 152101.
41. Tsukada D. et al. Photoresponse properties of polycrystalline BaSi₂ films grown on SiO₂ substrates using (111)-oriented Si layers by an aluminum-induced crystallization method //Applied Physics Express. – 2009. – T. 2. – №. 5. – C. 051601.
42. Matsumoto Y. et al. Epitaxial growth and photoresponse properties of BaSi₂ layers toward Si-based high-efficiency solar cells //Japanese Journal of Applied Physics. – 2010. – T. 49. – №. 4S. – C. 04DP05.
43. Harsha K. S. Principles of vapor deposition of thin films. – Elsevier, 2005.

44. Ю П., Кардона М. Основы физики полупроводников / Пер. с англ. И. И. Решиной. Под ред. Б. П. Захарчени. — 3-е изд. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 560 с.
45. Matthews J. (ed.). Epitaxial growth. — Elsevier, 2012.
46. Scheel H. J. The development of crystal growth technology //Crystal Growth Technology. — 2003. — С. 3-14.
47. Millán J. et al. A survey of wide bandgap power semiconductor devices //IEEE transactions on Power Electronics. — 2013. — Т. 29. — №. 5. — С. 2155-2163.
48. J.L.Dormann, Magnetic properties of granular compounds and other nanostructured materials // Materials Science and Engineering: A Volume 168, Issue 2, 31 August 1993, Pages 217-224
49. Kaminski N. The ideal chip is not enough: Issues retarding the success of wide band-gap devices //Japanese Journal of Applied Physics. — 2017. — Т. 56. — №. 4S. — С. 04CA03.
50. Handbook of Crystal Growth (Second Edition) Thin Films and Epitaxy Handbook of Crystal Growth / Brett C.Johnson1Jeffrey C.McCallum1Michael J.Aziz2// Elsevier 2015, Pages 317-363
51. Ионное легирование полупроводников (кремний и германий) / Мейер Дж., Эрикссон Л., Дэвис Дж. - М., Мир, 1973. - 296с.
52. Seshan K. Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques—Principles, Methods, Equipment and Applications (Norwich, NY: William Andrew/Noyes). — 2002.
53. Chang C. C. Auger electron spectroscopy //Surface Science. — 1971. — Т. 25. — №. 1. — С. 53-79.
54. Jenkins, Leslie H.; M. F. Chung. Auger electron energies of the outer shell electrons // Surface Science : journal. — 1970. — September (vol. 22, no. 2). — P. 479—485.
55. Larkins, F.P. Semiempirical Auger-electron energies for elements $10 \leq Z \leq 100$ // Atomic Data and Nuclear Tables. — 1977. — Octobre (vol. 20, num. 4). — P. 311—387.

56. Palmberg P.W., Riach G.E., Weber R.E., Mac-Donnald N.C. Handbook of Auger Electron Spectroscopy [Phys. Elec. Ind. Inc.]. Minnesota, 1972.
57. Egerton R. F. Electron energy-loss spectroscopy in the TEM //Reports on Progress in Physics. – 2008. – Т. 72. – №. 1. – С. 016502.
58. The nobel prize in physics: about thy prize [электронный ресурс]// Nobel Media AB 2019 режим доступа <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/>
59. Arie van Houselt and Harold J. W. Zandvliet. Colloquium: Time-resolved scanning tunneling microscopy (англ.) // Rev. Mod. Phys.. — 2010. — Vol. 82. — P. 1593—1605.
60. F. Giessibl, Advances in Atomic Force Microscopy, Reviews of Modern Physics 75 (3), 949—983 (2003).
61. Дряхлушин В. Ф., Вейко В. П., Вознесенский Н. Б. Сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия и ближнепольные оптические зонды: свойства, изготовление и контроль параметров //Квантовая электроника. – 2007. – Т. 37. – №. 2. – С. 193-203.
62. Hartmann U. An elementary introduction to atomic force microscopy and related methods //PDF document from the Institute of Experimental Physics, Univ. of Saarbrücken (www.uni-saarland.de/fak7/hartmann/download/afm/afm.pdf). – 1997.
63. Garcia R., Perez R. Dynamic atomic force microscopy methods //Surface science reports. – 2002. – Т. 47. – №. 6-8. – С. 197-301.
64. Stenzel O. The physics of thin film optical spectra. – Springer, 2015. – С. 978-3.
65. Waseda Y., Matsubara E., Shinoda K. X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems. – Springer Science & Business Media, 2011.
66. Pecharsky V., Zavalij P. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. – Springer Science & Business Media, 2008.

67. Le Bail A. Powder diffraction: theory and practice. – Royal Society of Chemistry, 2008.
68. Ковба Л. М., Трунов В. К., Рентгено-фазный анализ. Издание второе, дополненное и переработанное. // Издательство Московского университета, 1976
69. Mercury - Crystal Structure Visualisation, Exploration and Analysis Made Easy // The Cambridge Crystallographic Data Centre <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/mercury/>
70. Kern W. The evolution of silicon wafer cleaning technology //Journal of the Electrochemical Society. – 1990. – Т. 137. – №. 6. – С. 1887-1892.
71. Allen F. G. et al. Cleaning of silicon surfaces by heating in high vacuum //Journal of Applied Physics. – 1959. – Т. 30. – №. 10. – С. 1563-1571.
72. Кнунянц И. Л. (ред.). Химический энциклопедический словарь. – Советская энциклопедия, 1983.
73. Стехиометрия, материальные и энергетические расчеты в химии и химической технологии: учеб. пособие / Т.Н. Нестерова, С.В. Востриков. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2014. – 403 с.
74. Janzon, K.H., Schaefer, H., Weiss, A., Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie (1970), 372, 87
75. Синев Л. С., Рябов В. Т. Согласование коэффициентов термического расширения при электростатическом соединении кремния со стеклом // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 5. С. 24—27.
76. Imai M. Thermal expansion of alkaline-earth-metal disilicides $AeSi_2$ ($Ae = Ca, Sr, \text{ and } Ba$) //Japanese Journal of Applied Physics. – 2011. – Т. 50. – №. 10R. – С. 101801.
77. Ramesh M., Niranjana M. K. Phonon modes, dielectric properties, infrared reflectivity, and Raman intensity spectra of semiconducting silicide $BaSi_2$: First principles study //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2018. – Т. 121. – С. 219-227.
78. В.Е. Warren, X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Co., 1969, p 251—254

79. J.I. Pankov, Optical Processes in Semiconductors, Dover, New York, 1971
80. Somer M. Vibrational Spectra of the Cluster Anions [E₄]⁴⁻ in the metallic Sodium and Barium Compounds Na₄E₄ and Ba₂E₄ (E= Si, Ge) //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2000. – Т. 626. – №. 12. – С. 2478-2480.
81. Otto M. et al. Black silicon photovoltaics //Advanced optical materials. – 2015. – Т. 3. – №. 2. – С. 147-164.
82. Takabe R. et al. Impact of Ba to Si deposition rate ratios during molecular beam epitaxy on carrier concentration and spectral response of BaSi₂ epitaxial films //Journal of Applied Physics. – 2018. – Т. 123. – №. 4. – С. 045703.
83. Милнс А., Фойхт Д., Гетеропереходы металл - полупроводник, пер. с англ., М., 1975: