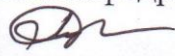


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**(ФГБОУ ВО «АмГУ»)**

Факультет инженерно-физический  
Кафедра физики  
Направление подготовки 03.03.02 – Физика

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ  
Зав. кафедрой

 Е.В. Стукова


« 06 » 07 2020 г.

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

на тему: Формирование тонких пленок  $\text{BaSi}_2$  на  $\text{Si}(111)$  и исследование их топографии неоднородностей дефектов и состояния поверхности.


Исполнитель

студент группы 611-об

 15.06.2020 Д.А. Волкова  
(подпись, дата)


Руководитель

доцент, канд. физ.-мат. наук

 16.06.2020 Д.В. Фомин  
(подпись, дата)

Нормоконтроль

доцент, канд. физ.-мат. наук

 18.06.2020 О.В. Зотова  
(подпись, дата)

Благовещенск 2020

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический  
Кафедра физики

УТВЕРЖДАЮ

Зав.кафедрой



Е.В. Стукова

подпись

« 16 » 05 2020 г,

**ЗАДАНИЕ**

К выпускной квалификационной работе студента: Волковой Дарьи Анатольевны

1. Тема выпускной квалификационной работы: Формирование тонких пленок  $BaSi_2$  на  $Si(111)$  и исследование их топографии неоднородностей дефектов и состояния поверхности

(утверждена приказом от 30.04.2020 №810уч.)

2. Сроки сдачи студентом законченной работы 15.06.2020

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: научная литература, периодические издания, отчеты по производственным практикам

4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): формирование тонких пленок дисилицида бария, легирование пленок  $BaSi_2$  бором, исследование пленок методами электронной оже-спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии электронами, растровой электронной микроскопии


5. Перечень материалов приложения: (наличие чертежей, таблиц, графиков, схем, иллюстративного материала и т.п.) характеристики легирующих примесей в кремнии, оже-спектры из атласа оже-спектров

6. Консультанты по выпускной квалификационной работе (с указанием относящихся к ним разделов) нет

7. Дата выдачи задания 16.05.2020

Руководитель выпускной квалификационной работы: Фомин Дмитрий Владимирович, доцент, канд. физ.-мат. наук

Задание принял к исполнению (дата): 16.05.2020



(подпись студента)

## РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит: 48 с., 25 рисунков, 3 таблицы, 3 приложения, 27 источников.

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ, ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНАМИ, РЕАКТИВНАЯ ЭПИТАКСИЯ, ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭПИТАКСИЯ, ДИСИЛИЦИД БАРИЯ, БОР, ЛЕГИРОВАНИЕ, РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Дисилицид бария – является перспективным материалом для высокоэффективных тонкопленочных солнечных батарей, благодаря подходящему уровню прочности, высокому коэффициенту поглощения света и низкой стоимости компонентов. Максимальное значение КПД, которое обнаружено у тонкопленочных фото-преобразователей на основе p-BaSi<sub>2</sub>/n-Si, которое на данный момент составляет 12-15% [12].

Цель работы – исследование методами РЭМ, ЭОС и СХПЭЭ свойств сформированных пленок BaSi<sub>2</sub>, легированных бором.

В рамках данной работы были сформированы 3 образца, полученные с использованием методов ТФЭ и РЭ соосаждением Si и Ba. Исследование полученных образцов производилось in-situ в СВВ камере, оборудованной двухпролетным оже-анализатором, типа цилиндрическое зеркало, и, ex-situ когда образцы исследовались методом РЭМ.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Объект исследования	8
2 Формирование и легирование пленок дисилицида бария	11
2.1 Формирование и дефекты пленок дисилицида бария	11
2.2 Методы легирования	12
3 Методы исследования	16
3.1 Электронная оже-спектроскопия	16
3.2 Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами	18
3.2.1 Объемные плазменные колебания	20
3.2.2 Плазмоны в тонких пленках	21
3.3 Растровая электронная микроскопия	22
4 Экспериментальная часть	24
4.1 Оборудование	24
4.1.1 Прибор РНІ Model 590	24
4.1.2 Растровый электронный микроскоп ТМ -1000	26
4.2 Формирование тонких пленок дисилицида бария	28
4.3 Анализ свойств пленок дисилицида бария	30
4.3.1 Анализ состава пленок методом оже-электронной спектроскопии	30
4.3.2 Анализ электронных свойств пленок методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронами	34
4.3.3 Анализ структуры поверхности пленок методом растровой электронной микроскопии	39
Заключение	42
Библиографический список	43
Приложение А	46
Приложение Б	47
Приложение В	48

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ

МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия;

РЭ – реактивная эпитаксия;

РЭМ – растровая электронная микроскопия;

СВВ – сверхвысоковакуумная (камера);

СХПЭЭ – спектроскопия характеристических потерь энергии электронами;

ТФЭ – твердофазная эпитаксия;

ФЭП – фотоэлектрические преобразователи;

ЭОС – электронная оже-спектроскопия;

ex-situ – вне СВВ камеры;

in-situ – внутри СВВ камеры.

## ВВЕДЕНИЕ

По прогнозам, мировой спрос на первичную энергию вырастет до ~ 26 ТВт к 2040 году, что почти на 54 % больше, чем текущая потребность в энергии в 12,7 ТВт. В качестве энергии была предложена солнечная, как одного из наиболее перспективных подходов среди возобновляемых источников энергии (гидро, геотермальная и ветровая энергия) [1, 2].

Фотоэлектрические элементы или солнечные элементы – это технология, используемая для преобразования солнечной энергии в электрическую. Среди различных типов солнечных элементов, которые были разработаны, тонкопленочные фотоэлектрические элементы являются наиболее распространенными по технологии изготовления [3,4].

Кремний является самым распространенным в земной коре элементом, количество кремния составляет 28 % (мас.). Кремний поддается высокотемпературной обработке, температура плавления 1414 °С. Существуют методы получения беспримесного кремния, устойчивого к образованию дефектов. Перспективными являются так же соединения на основе Si, с точки зрения формирования на их основе высокоэффективных фотоэлектрических преобразователей. Существуют теоретические работы [12] указывающие на перспективность  $BaSi_2$  в качестве материала для тонкопленочных солнечных элементов, именно поэтому формирование и исследование свойств пленок дисилицида бария является актуальной задачей стоящей перед современной наукой. Тем не менее, из-за различных научных и технических проблем мало работ посвящено дисилициду бария [5].

Тонкие пленки  $BaSi_2$  формируют на подложках Si или Ge по данным литературных источников в основном методом молекулярно-лучевой эпитаксии для достижения высокой кристалличности [6-8, 10]. Реже используются методы осаждения, основанные на напылении и вакуумном испарении.

Малоизученными являются методы формирования ТФЭ и РЭ. Для получения приборных структур (фотодиодов) на основе пленки дисилицида бария требуется внедрение примеси бора в качестве легирующей добавки. Таким образом, целью данной работы является формирование тонких пленок  $\text{BaSi}_2$  на  $\text{Si}(111)$  и исследование их топографии неоднородностей дефектов и состояния поверхности.

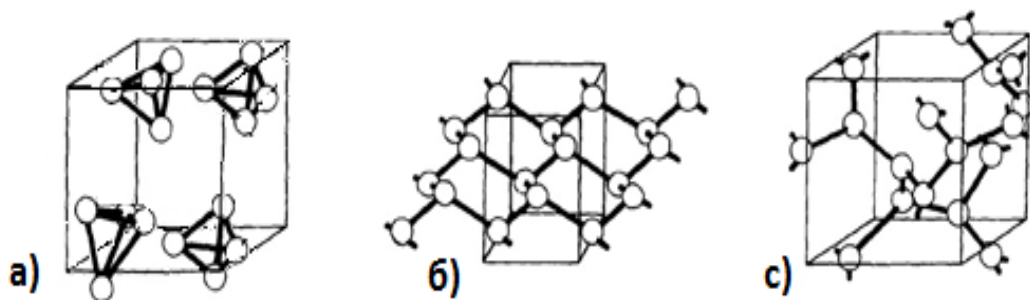
Для достижения поставленной цели, необходимо решить следующие задачи:

- 1) сформировать тонкие пленки  $\text{BaSi}_2$ , легированные В, на  $\text{Si}(111)$  соосаждением Ва и Si, методами РЭ и ТФЭ;
- 2) провести in-situ контроль формирования тонких пленок дисилицида бария методами ЭОС и СХПЭЭ;
- 3) исследовать морфологию и состояние поверхности у сформированных образцов методом РЭМ.

## 1. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования в данной работе является дисилицид бария ( $\text{BaSi}_2$ ), а в качестве легирующей примеси выступает бор. Это соединение является одним из самых распространенных материалов, на основе которых в дальнейшем производятся солнечные элементы [11].

Электрические свойства материалов зависят так же от их структуры кристаллической решетки. Материал  $\text{BaSi}_2$  имеет три кристаллические структуры: орторомбическую, кубическую и тригональную, которые отображены на рисунке 1. Данный материал обладает такими свойствами, как высокая поглощательная способность, высокое число подвижных носителей заряда и ширина запрещенной зоны  $\sim 1,3$  эВ [12].



а) орторомбическая, б) тригональная, с) кубическая

Рисунок 1 – Кристаллические структуры  $\text{BaSi}_2$  [7]

В качестве подложки для эпитаксиального роста пленок  $\text{BaSi}_2$  могут быть использованы кремниевые пластины с ориентациями (100, 010, 111). По данным литературных источников наиболее часто используется Si с поверхностной ориентацией (111).

Поверхностная энергия ( $\gamma$ ) рассчитывается по формуле (1):

$$\gamma = \frac{E_{\text{слоя}} - nE_{\text{э.яч}}}{2A} \quad (1)$$

где  $E_{\text{слоя}}$  – полная энергия слоя;

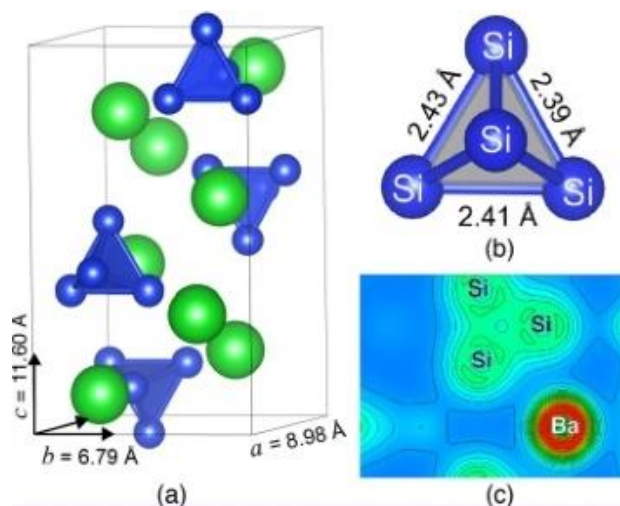


$E_{\text{эл.яч}}$  - полная энергия объема на элементарную ячейку;

$n$  – число объемных элементарных ячеек, содержащихся в плите;

$A$  - площадь поверхности каждой стороны пластины.

На рисунке 2 показан структурный анализ  $\text{BaSi}_2$ . В обычной элементарной ячейке  $\text{BaSi}_2$  (рисунок 2а) восемь атомов Ba занимают два неэквивалентных 4-с узла, тогда как 16 атомов Si занимают три неэквивалентных положения [10]. Основной структурной особенностью  $\text{BaSi}_2$  является единица  $\text{Si}_4$  (рисунок 2б), где каждый атом Si ковалентно связан с тремя соседними атомами. Рисунок 2в показывает контурный график плотности заряда вдоль плоскости (100). Согласно Цинтлу-Клемму его концепции, атомы Ba подают свои валентные электроны атомам Si, а атом Si - с избыточной валентностью [10].



а) Кристаллическая элементарная ячейка  $\text{BaSi}_2$ ; б) Каждый атом Si в блоке тетраэдра  $\text{Si}_4$  имеет трехкратную координацию с соседними атомами Si; в) Контур 2D-графика плотности заряда вдоль плоскости (100).

Рисунок 2 – Структура  $\text{BaSi}_2$  [10]

Ширина запрещенной зоны (рисунок 3)  $\text{BaSi}_2$  составляет 1,3 эВ, где непрямому переходу соответствуют энергии в диапазоне от 0,83 до 1,1 эВ, а прямому в диапазоне от 1,23 до 1,3 эВ, максимальная концентрация зарядов в дисилициде бария с примесью бора равна  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ .  $\text{BaSi}_2$  имеет несколько локальных максимумов и минимумов в валентной зоне и зоне проводимости,

соответственно несколько прямых зон в малой области энергий выше  $E_g$  существуют зазоры.  $BaSi_2$  имеет большой оптический коэффициент поглощения. Максимальное значение КПД, которое было обнаружено у тонкопленочных фотопреобразователей на основе структуры  $p-BaSi_2/n-Si$ , которое на данный момент составляет 12-15 % [12].

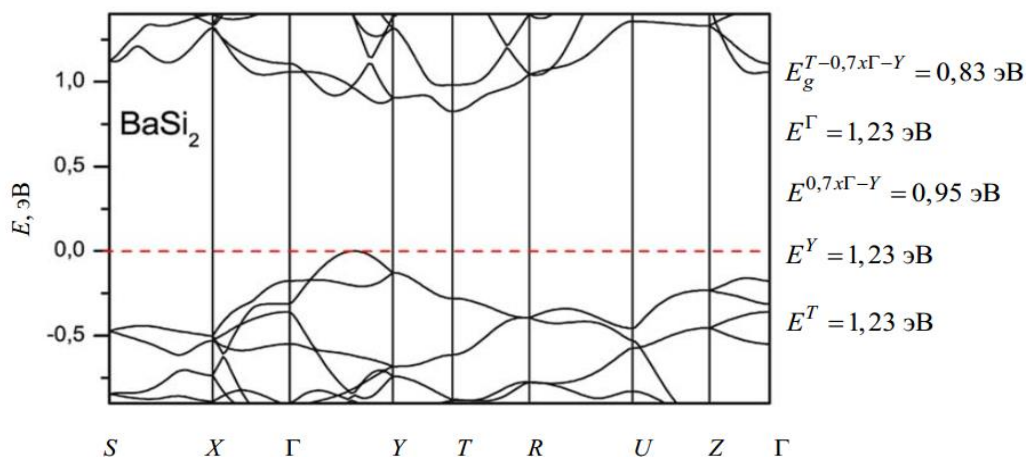


Рисунок 3– Зонная структура  $BaSi_2$ , рассчитанная методом FLAPW-GGA [12].

Полупроводниковые свойства имеют орторомбические и кубические решетки  $BaSi_2$ . Металлические свойства этот материал приобретает в тригональной решетке, и при температуре 6,8 К и входит в сверхпроводящее состояние. Из дополнительных литературных источников было выяснено, что  $BaSi_2$  (100) можно формировать на подложках кремния с ориентацией (111) и (001) методами реактивной эпитаксии и твердофазной эпитаксии, где осаждение Ba на Si происходит при комнатной температуре [13].

## 2 ФОРМИРОВАНИЕ И ЛЕГИРОВАНИЕ ПЛЕНОК ДИСИЛИЦИДА БАРИЯ

### 2.1 Формирование и дефекты пленок $\text{BaSi}_2$

К основным методам формирования тонкопленочных  $\text{BaSi}_2$  относительные методы МЛЭ, ТФЭ и РЭ. Отличие этих методов заключается в сложности их реализации и эффективности полученных результатов. Одним из основных критериев эффективности – является получение малодефектных пленок.

Рассмотрим собственные точечные дефекты, а именно: кремниевые вакансии, бариевые вакансии, кремниевые внедрения и междоузельные состояния бария. Создаются вакансии, в результате образования энергии ниже  $\sim 0,1$  эВ.

Условия роста стехиометрического  $\text{BaSi}_2$  описываются набором выражения равенства и неравенства химических потенциалов бария и кремния. Допустимый химический потенциал приводит к области  $-1,07$  эВ  $< \Delta\mu_{\text{Ba}} < -0,71$  эВ и  $-0,19$  эВ  $< \Delta\mu_{\text{Si}} < 0$  эВ, относящиеся к элементным фазам для Ba и Si соответственно. Диапазон химического потенциала для стабильного роста  $\text{BaSi}_2$  относительно узок, показывая, что в условиях роста должна быть тщательно оптимизированная фаза для синтеза стехиометрического  $\text{BaSi}_2$  [14].

Вакансия Si дает самую низкую энергию. При удалении атома кремния не требуется больших затрат энергии в  $\text{BaSi}_2$ , из-за компенсации разорванных связей между тремя атомами кремния, оставшимися в тетраэдре. Кроме того, вакансия Si является положительным и отрицательно ионизированным для низких и высоких энергетических уровней Ферми, соответственно, указывая, что вакансия Si может действовать как донор, так и акцептор в зависимости от энергии Ферми.

Дефекты Si и Ba в междоузлии, относительно стабильны в  $\text{BaSi}_2$ , однако они становятся нейтральными по заряду в широком диапазоне

энергий Ферми в середине запрещенной зоны. Уровень Ферми позволяет утверждать, что концентрация равновесных дефектов и концентрации носителей основываются на условиях нейтральности заряда. Электроны и концентрация дырок с ростом температуры Si плотностью  $n \sim 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$  хорошо согласуется с измеренной плотностью электронных носителей  $n \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

BaSi<sub>2</sub> и другие силицидные полупроводники могут быть сформированы в p- или n-типа в зависимости от условий их осаждения и примесей [15].

## 2.2 Методы легирования

Подход к увеличению электронных (дырочных) носителей заключается в легировании BaSi<sub>2</sub> примесью, обеспечивающей их избыток. Существует два варианта легирования n-типа в BaSi<sub>2</sub>: замена четырехвалентного Si пятивалентным элементом, таким как N, P, As или Sb, или замена двухвалентного Ba трехвалентным элементом. Проводимость как n-, так и p-типа может быть достигнута на порядок  $\sim 10^{19}$  и  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  с внешним легированием соответственно [16]. Характеристики легирующих примесей приведены в приложении А.

Легирование (рисунок 4) полупроводников представляет собой процесс введения примеси или же создание структурных дефектов для изменения электрических свойств полупроводника

Обычно примеси образуют в полупроводниках твердые растворы замещения, обладая при этом высокой растворимостью. Они имеют небольшие сечения захвата носителей, из-за чего являются малоэффективными центрами рекомбинаций, практически не влияя на время жизни носителей заряда [17].

Для получения фотоэлектрического преобразователя необходимо сформировать полупроводниковые структуры, либо на основе беспримесного гетероперехода, либо на примесном p – n-переходе. При получении эффективных солнечных элементов на основе дисилицида бария часто используют формирование тонкой пленки с дырочной проводимостью

p-BaSi<sub>2</sub> на кремниевой подложки с электронным типом проводимости n-Si [17].

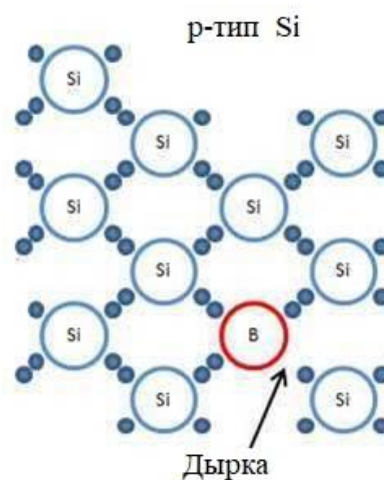
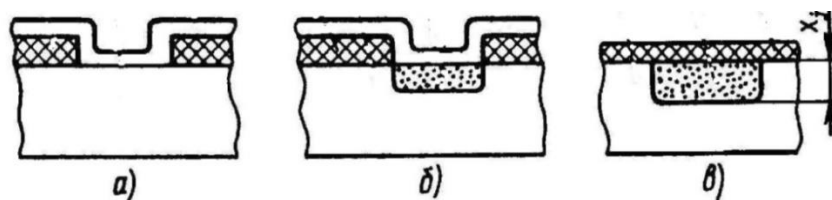


Рисунок 4 – Легирование кремния бором [17]

В качестве легирующей примеси для получения дырочного типа проводимости у BaSi<sub>2</sub>, можно применить широко используемый в производстве микроэлектроники элемент – бор.

Классический процесс термодиффузионного легирования выполняется в 2 этапа (рисунок 5).



а) загонка, б) разгонка, в) конечный результат

Рисунок 5 – Этапы процесса легирования [18]

На первом этапе происходит напыление, методом твердофазной эпитаксии, тонкого слоя легирующего элемента при относительно невысокой температуре подложки. Этот этап называют загонкой. На втором этапе происходит отжиг (разгонка), который происходит при высокотемпературном нагреве образца [18].

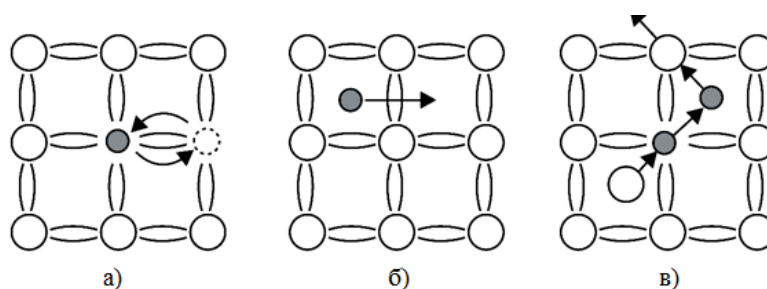
Необходимо учитывать все условия формирования образца такие как:

толщина осажденной пленки, температуру подложки на первой этапе, времени и температуры отжига на втором этапе [18].

Результат легирования будет напрямую зависеть от чистоты самой подложки до напыления, а также источников напыления.

Во время высокотемпературного нагрева примесные профили перераспределяются посредством диффузии, где движение вещества обусловлено возникновением градиента концентрации примеси [18].

Диффузию примесного атома по механизму можно разделить на несколько типов. Важными являются три, представленные на рисунке 6.



а) вакансионный, б) прямой переход по междоузлиям, в) эстафетный

Рисунок 6 – Механизмы диффузии [18]

Вакансионный вид происходит, когда замещающий атом переходит в вакансию кристаллической решетки. Прямой переход по междоузлиям сопровождается переходом примесного атома из одного междоузлия в другое. Эстафетный тип, отличается от прямого перехода, внедрением в узлы, вытесняя атомы кристаллической решетки в междоузельное пространство [18].

Прямой обмен атомов требует достаточно большого искажения решетки, в месте непосредственного обмена атомами, и такого же немалого искажения связанной с ним концентрации энергии в малой области. Конечно же такой процесс окажется маловероятным. Что бы вероятность перехода атома из одной позиции в другую возрастала, к тому же экспоненциально, необходимо повышение температуры [19].

Любые диффузионные процессы описываются дифференциальными

уравнениями в частных производных. Такими уравнениями называются уравнениями Фика [19]. Уравнение Фика характеризует процесс массопереноса вещества в твердом теле, что поток  $F$  примесных атомов, в направлении  $x$  через единичное поперечное сечение пропорционален градиенту концентрации примеси  $dN(x,t)/dx$  выражается формулой (2):

$$F(x, t) = -D \frac{dN(x, t)}{dx}, \quad (2)$$

где  $F(x,t)$  – поток примесных атомов, проходящих за единицу времени через единичное поперечное сечение, перпендикулярное направлению перемещения примеси;

$D$  – коэффициент диффузии примеси;

$t$  – время диффузии.

Уравнение (3) называется уравнением диффузии. Коэффициент диффузии  $D$ , входящий в уравнение (3), является константой, характеризующей скорость диффузии [19]. С ростом температуры в полупроводниках он резко возрастает по закону Аррениуса:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{kT}}, \quad (3)$$

где  $D$  – постоянная величина, имеющая размерность коэффициента диффузии и зависящая от рода примеси;

$Q$  – энергия активации примеси;

$k$  – постоянная Больцмана;

$T$  – температура диффузии.

Так же необходимо отметить, что до тех пор, пока обмен между вакансиями и междоузлиями не находится в равновесном состоянии, диффузия эти уравнениям не подчиняется [19].

### 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 3.1 Электронная оже-спектроскопия

Метод оже-спектроскопии – один из наиболее распространенных методов изучения поверхности. Атом, имеющий вакансию на внутреннем уровне, может перейти в невозбужденное состояние либо с испусканием рентгеновского кванта, либо безрадиационным путем с испусканием электрона. Термин «оже-процесс» связывается с любым возбуждением электрона, при котором возбуждающий электрон передает свою энергию вторичному электрону, так называемому оже-электрону. Конечное состояние атома при оже-процессе это атом с двумя вакансиями. Если одна из вакансий в конечном состоянии находится на том же уровне (подуровень может быть другой), что и вакансия, созданная первичным электронным пучком, безрадиационный переход носит название Костера – Кронига (рисунок 7).

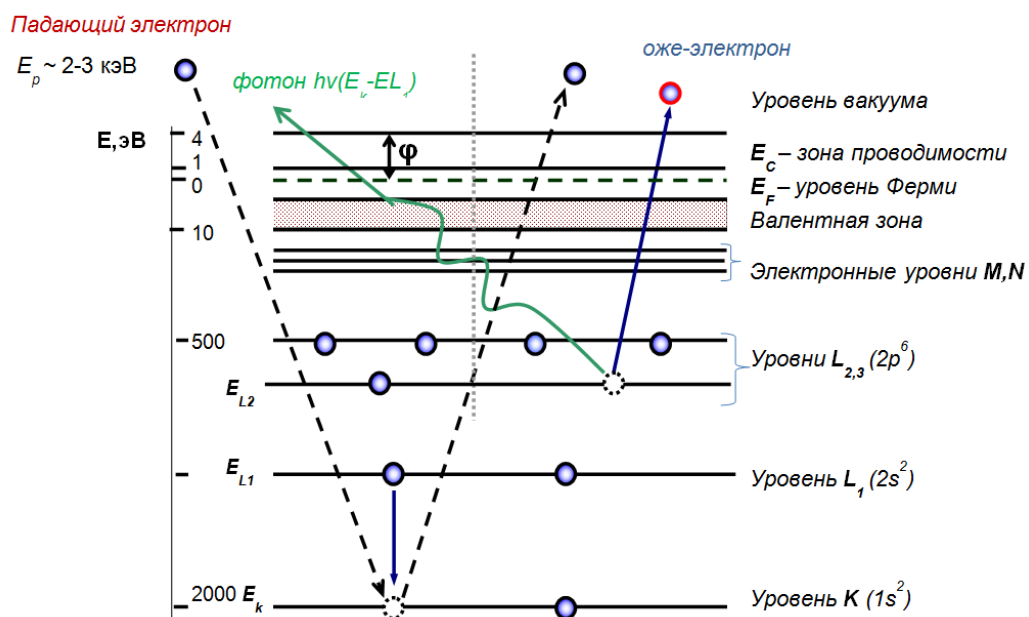


Рисунок 7 – Процесс ионизация атомов внешним излучением, в результате которого может: а) испущен рентгеновский фотон; б) образован оже-электрон [20]



Если атом «обстреливается» ускоренными электронами, энергия которых выше потенциала ионизации уровня, то существует вероятность ионизации этого уровня, в результате чего на нем образуется вакансия (обозначена светлым кружком). Такое состояние энергетически невыгодно для атома, поэтому через некоторое время вакансия заполняется за счет перехода электрона с вышележащего уровня, например,  $L_1$ . При этом выделяется энергия, равная разности энергий связи электрона на уровнях  $K$  и  $L_1$ . В дальнейшем процесс может идти двумя путями: либо будет испущен рентгеновский фотон, либо эта энергия безызлучательным способом будет передана другому электрону, находящемуся например, на уровне  $L_{2,3}$ . Если этой энергии будет достаточно, то произойдет ионизация уровня  $L_{2,3}$ , в результате чего будет испущен электрон. Реализация второй возможности – это собственно оже-процесс, а эмитируемый электрон – оже-электрон [20].

Основной задачей количественной ЭОС является определение концентраций атомов, входящих в состав многокомпонентных образцов. Интенсивность оже-сигналов и концентрация атомов взаимосвязаны [20].

В качестве характеристики эффективности ионизации используют величину сечения ионизации  $s$ , которая зависит как от глубины залегания уровня, так и от энергии первичного электрона [21].

Количество оже-электронов зависит также от того, с какой глубины они выходят. Образовавшийся на какой-то глубине оже-электрон при движении к поверхности может испытать неупругое столкновение и потерять часть своей энергии. Такие электроны выпадают из рассмотрения, поэтому часто за глубину выхода оже-электрона принимают среднюю длину пробега для неупругих столкновений [22].

Ионизация атомов в зоне выхода оже-электронов может осуществляться не только электронами первичного пучка, но и частью обратно рассеянных электронов, имеющих достаточно большую энергию. Это приводит к увеличению выхода оже-электронов, что может быть учтено введением коэффициента обратного рассеяния  $R$ , который определяется как

теоретически, так и экспериментально. Однако для многокомпонентных объектов это далеко не всегда просто сделать [22].

На практике чаще всего применяют метод с использованием эталонов и метод, учитывающий факторы элементной чувствительности [22].

### 3.2 Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами

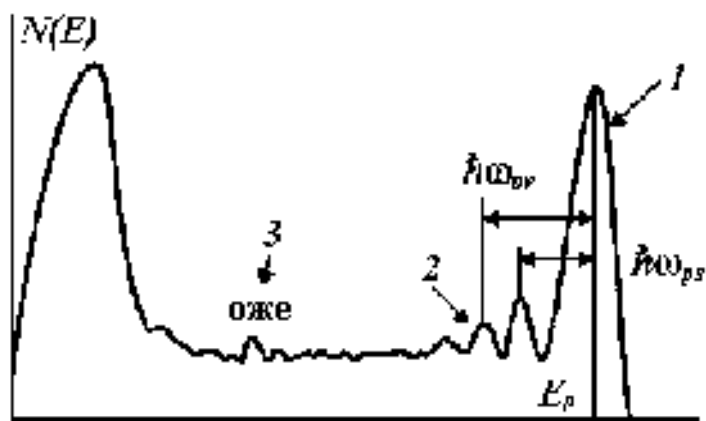
Электроны, которые падают на поверхность подложки, испытывают либо упругое рассеяние без потерь энергии, либо неупругое рассеяние, в результате которого они теряют ее часть (рисунок 8). Таким образом, часть падающих электронов будет рассеяна.



Рисунок 8 – Схема метода спектроскопии [23]

Неупругорассеянные электроны, потерявшие фиксированные порции энергии в ходе взаимодействия с поверхностью твердого тела, служат объектом исследования спектроскопии характеристических потерь энергии электронами. Они захватывают большой диапазон от  $10^{-3}$  до  $10^4$  эВ

Для увеличения энергетического разрешения пиков и повышения коэффициента сигнал–шум спектры ХПЭЭ часто регистрируют не в интегральном режиме (рисунок 9), а в дифференциальном –  $dN/dE$  или  $d^2N/dE^2$ . В первом случае энергетическое положение пиков определяется по точкам перегиба кривой  $dN/dE$ , во втором – полностью совпадает с минимумами кривой  $d^2N/dE^2$ . Поэтому обычно спектры ХПЭЭ без углового разрешения регистрируют в режиме  $d^2N/dE^2$  [23].



- 1) упругий пик (электроны, рассеянные без потерь энергии),
- 2) пики потерь энергии электронами,
- 3) оже-пики  $\hbar\omega_{pv, ps}$  – энергии объемного и поверхностного плазмонов.

Рисунок 9 – Энергетический спектр вторичных электронов [23]

Концепция колебаний электронной плотности (плазменных осцилляций) в твердом теле подразумевает, что падающий электрон теряет часть своей начальной энергии  $\Delta E = \hbar\omega_p$  в результате возбуждения плазменных колебаний свободных электронов твердого тела с частотой  $\omega_p$ . Соответствующая потеря энергии  $\Delta E$  называется плазмоном. Плазмон может быть возбужден в случае небольшой величины импульса, переданного падающими электронами, когда длина волны плазменных колебаний  $\lambda$  намного превышает межатомные расстояния  $R_0$ . Если  $\lambda \ll R_0$ , то имеют место одночастичные возбуждения [24].

Энергия потерь используется для определения частоты плазменных колебаний электронной плотности  $\omega_p$ , которая связана со средней валентной электронной плотностью  $n_0$ . В литературе этот процесс обозначается, как абсорбция объемного и поверхностного плазмонов. Это значит, что часть падающих электронов теряет энергию [24].

Объемный и поверхностный плазмоны, как и плазмоны других типов (интерфейсный, мультипольный), обычно дают вклад в область спектра приблизительно 5÷30 эВ для системы кремний-адсорбат. При более низких

энергиях потерь  $\hbar\omega < 5$  эВ обычно наблюдаются пики, в которые дают преимущественный вклад межзонные переходы [24].

Возбуждение межзонных электронных переходов в полупроводниках и диэлектриках включает переход из заполненного состояния валентной зоны или заполненных поверхностных состояний в незаполненное состояние зоны проводимости, что аналогично возбуждению глубоких уровней, но со значительным уменьшением потерь энергии [24].

Для случая резкой границы между однородным электронным газом и вакуумом, частота поверхностного плазмона, связанная с частотой объёмного плазмона, вычисляется по формуле (4):

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}. \quad (4)$$

В СХПЭЭ анализе наибольший интерес представляют энергетические положения пиков потерь, поэтому спектры ХПЭЭ обычно записывают в виде  $N(E)$  или  $d^2N(E)/dE^2$  [24].

### 3.2.1 Объемные плазменные колебания

Для изучения электронных плазменных колебаний, используется модель однородного электронного газа, которая применима к большинству металлов, полупроводников и даже изоляторов. Она заключается в том, что в бесконечную среду, заполненную однородным положительным зарядом плотностью  $+en$ , поместили электроны, которые могут двигаться в этой среде. Плотность электронов равна  $-en_0$  и вся система электрически нейтральна. В отрицательно заряженной среде могут существовать осцилляции зарядовой плотности [28]. Тогда можно записать уравнения (5) движения для элементарного объема среды  $\Delta V$  в следующем виде:

$$mn_0\Delta V \frac{d\vec{v}}{dt} = -en_0\Delta V\vec{E}, \quad (5)$$

где  $\omega_p$  – плазменная частота электронного газа плотности  $n_0$  определяется соотношением (6):

$$\omega_p = \left( \frac{4\pi n_0 e^2}{m} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

где  $m$  – масса электрона;

$e$  – заряд электрона;

$n$  – электронная плотность [25].

### 3.2.2 Плазмоны в тонких пленках

Пусть в пленке металла толщиной  $a$  с плотностью электронов  $n$ , плоскость  $z=0$  будет ее нижней границей [25]. Получим следующее выражение (7) для частот собственных плазменных колебаний:

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega}{\sqrt{2}} \left( 1 \pm e^{-k_{\parallel} a} \right)^{1/2}. \quad (7)$$

Плазменные колебания с частотой  $\omega_{\pm}$  локализованы в пленке и экспоненциально затухают в вакууме. В отличие от объемных и поверхностных плазмонов собственные значения зависят от  $k_{\parallel}$ , что приводит к пространственной дисперсии плазмонов пленки, т.е. зависимости энергии плазмона от волнового вектора. Явление дисперсии используется в методах спектроскопии ХПЭЭ с угловым разрешением, в которых переданный волновой вектор рассчитывается через углы падения и отражения электронов [25].

Эти значения соответствуют объемному и поверхностному плазмону пленки. В предельном случае толстой пленки получим (8):

$$\omega_{+} = \left( \frac{\omega_1^2 + \omega_2^2}{2} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

что соответствует плазмону на границе раздела двух полубесконечных сред и объемному плазмону в одной из этих сред. Нужно помнить, что объемный плазмон подложки существует при всех толщинах пленки  $a$ , включая предельно малые. Возможно, это связано тем, что атомная плотность в направлениях  $X$ -,  $Y$ - имеет «объемные» свойства, а в направлении  $Z$  - «поверхностные» [25].

### 3.3 Растровая электронная микроскопия

При взаимодействии пучка электронов с твердой мишенью возникает большое число различного рода сигналов. Источником этих сигналов являются области излучения, размеры которых зависят от энергии пучка и атомного номера бомбардируемой мишени. Размерами этой области, при использовании определенного сигнала, определяется разрешение микроскопа. На рисунке 10 показаны области возбуждения в образце для разных сигналов [26].

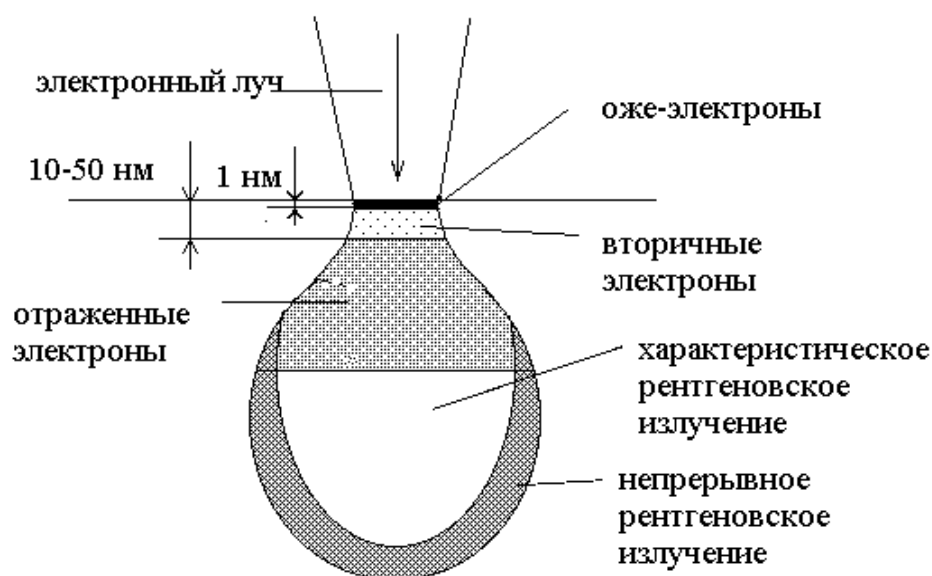


Рисунок 10 – Области генерации сигнала в образце [26]

Распределение отраженных электронов по энергиям для некоторых элементов приведено на рисунке 11. Группу I составляют упруго отраженные электроны с энергией, близкой к энергии первичного пучка. Они возникают при упругом рассеянии под большими углами. С увеличением атомного

номера  $Z$  растет упругое рассеяние и увеличивается доля отраженных электронов [26].

Группа II включает в себя электроны, подвергшиеся многократному неупругому рассеянию и излученные к поверхности после прохождения более или менее толстого слоя материала мишени, потеряв при этом определенную часть своей первоначальной энергии

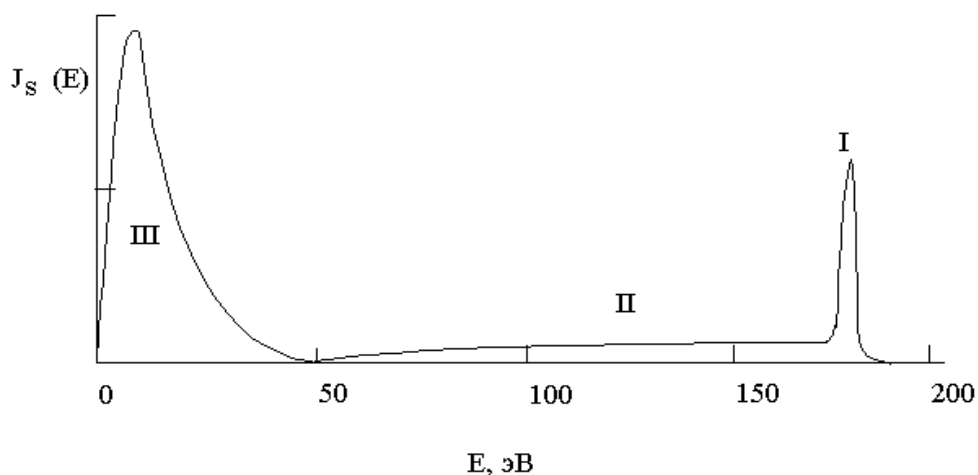


Рисунок 11 – Распределение излучаемых электронов по энергиям [26]

Электроны группы III являются вторичными электронами с малой энергией (менее 50 эВ), которые образуются при возбуждении первичным пучком слабосвязанных электронов внешних оболочек атомов мишени. Количество выходящих вторичных электронов зависит от угла падения первичного пучка. Даже при незначительном изменении угла падения происходит изменение яркости выходного сигнала.

Характеристическое рентгеновское излучение возникает в результате взаимодействия падающих электронов с электронами внутренних К, L, или М оболочек атомов образца. Спектр характеристического излучения несет информацию о химическом составе объекта [23]. Анализ топографии неоднородностей дефектов возможен с помощью фотографий РЭМ-картин.

## 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 4.1 Оборудование

#### 4.1.1 Прибор РНІ Model 590

Тонкие пленки были сформированы в сверхвысоковакуумной камере Varian прибора РНІ-590 с базовым давлением  $10^{-7}$  Па. Установка изображена на рисунке 12.

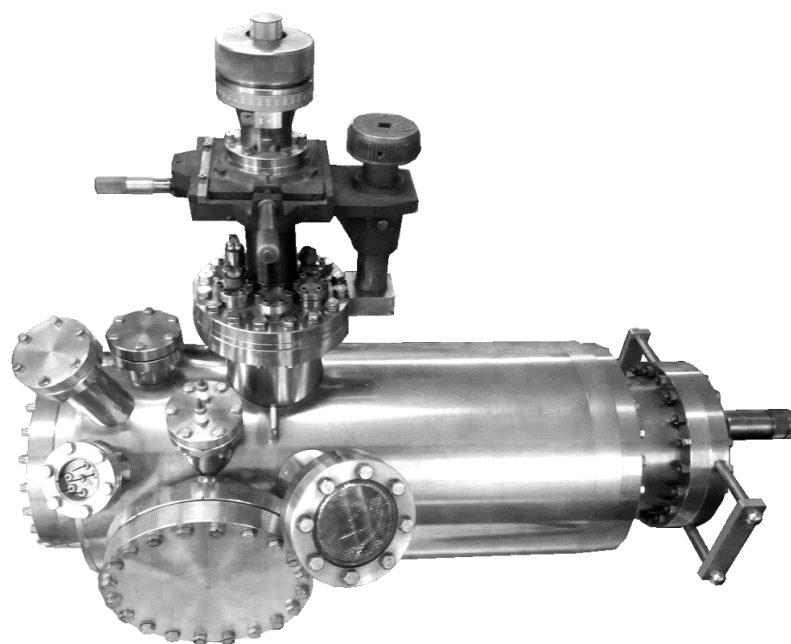


Рисунок 12 – СВВ камера с базовым давлением  $10^{-7}$  Па [20]

Установка состоит непосредственно из самой СВВ камеры с несколькими портами, системы откачки и вентилей для перекрытия, оборудования для работы с образцами и оборудования для анализа поверхности, в которое входят: системы управления, электрического питания и анализа поверхности. Центральной частью установки является аналитическая камера, выполненная из нержавеющей стали, необходимая, как для проведения эксперимента, так и для его визуального наблюдения. На аналитической камере находятся порты разного размера с фланцами, оснащенные токовводами, смотровыми окнами и трехкоординатным манипулятором [20].



Получение вакуума в данной установке обеспечивается высоковакуумным откачным постом, который состоит из турбомолекулярного гибридного насоса, включающего в себя форвакуумный и роторный насосы, систему управления, обеспечивающую управление всеми параметрами работы насосов и возможность подключения вакуумного датчика. Откачной пост закреплен в едином корпусе, на котором собраны все его составные части. Откачка происходит при давлениях равных  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па [20].

СВВ камера прибора РНІ-590 оборудована двухпролетным анализатором типа «цилиндрическое зеркало», который приведен на рисунке 13 в виде схематического изображения. Он позволяет непосредственно исследовать образцы методами ЭОС и СХПЭЭ, которые необходимы для исследования.

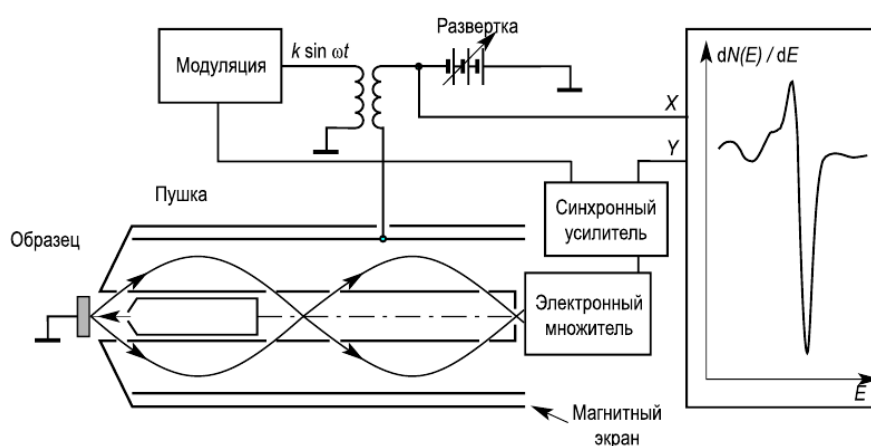


Рисунок 13 – Схематическое изображение двухпролетного анализатора типа «цилиндрическое зеркало» [20]

Для оценки толщины формируемых пленок в лаборатории используют измеритель толщины с разрешающей способностью до 0,1 нм, который изображен на рисунке 14.

В основе работы прибора лежит применение кварцевого резонатора, при этом используют пьезоэлектрические свойства кварца. Сам резонатор представляет собой тонкую пластину кварца, к которой подведены электрические контакты, включенного в электронную схему генератора. При

приложении переменного электрического поля по толщине кварцевой пластины возникают колебания, где их резонансная частота обратно пропорциональна толщине датчика. Зная толщину возможно определить скорость напыления косвенным расчетом [20].

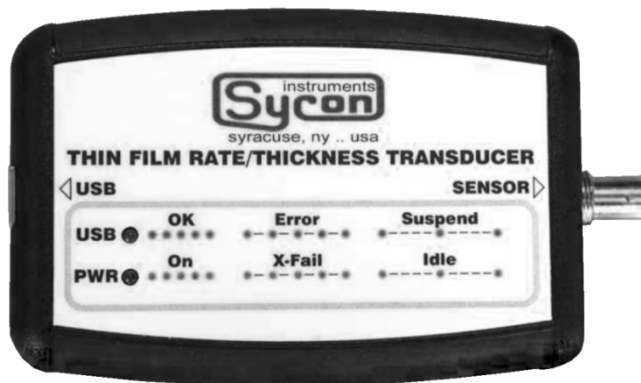


Рисунок 14 – Измеритель толщины пленок Sycon Instruments [20]

#### 4.1.2 Растровый электронный микроскоп TM -1000

Растровый электронный микроскоп Hitachi TM1000 (рисунок 15) предназначен для просмотра изображений образца, облучаемого сфокусированным электронным лучом. Изображение получают благодаря регистрации электронов, рассеянных поверхностью образца в обратном направлении. Просмотр образца может проводиться при столь высокой степени увеличения, которая не доступна при работе с обычными оптическими микроскопами. Благодаря большей глубине резкости, удается получать стереоскопическое изображение. Не требуется трудоемкой подготовки образца и осложненной настройки условий наблюдения. Можно исследовать образцы с диаметром до 70 мм и с толщиной до 20 мм [20].

РЭМ Hitachi TM1000 обладает следующими характеристиками:

- 1) ускоряющее напряжение - 15 кВ;
- 2) степень увеличения от 20 до 10000;
- 3) размер образца – менее 70 мм, толщина образца – менее 20 мм;
- 4) диапазон перемещений столика: по оси X – 15 мм; по оси Y – 18 мм.

Перемещение столика производится вручную;

5) высокочувствительный полупроводниковый детектор обратно рассеянных электронов;

б) размер запоминаемого кадра – 1280x960, 640x480;

7) вакуумная система: предварительная откачка – диафрагменный насос (1 м<sup>3</sup>/час), рабочий вакуум - турбомолекулярный насос (30 л/сек) [5].



Рисунок 15 – Растровый электронный микроскоп Hitachi TM1000 [26]

Электронная пушка состоит из источника электронов (вольфрамовый катод), модулятора (цилиндра Венельта) и анода. Модулятор находится под более отрицательным (на несколько сотен вольт) потенциалом по отношению к катоду, что позволяет сфокусировать электронный пучок в области, расположенной за модулятором, с диаметром  $d_0$  и расходимостью  $\alpha_0$  и называемой кроссовером. На рисунке 16 показана схема электронной пушки. Типичные значения  $d_0$  и  $\alpha_0$  для электронных пушек, используемых в рентгеновских микроанализаторах и растровых электронных микроскопах, составляют  $d_0 \approx 25 \div 100$  мкм и  $\alpha_0 \approx (3 \div 10)^{-3}$  рад [26].

Уменьшенное изображение кроссовера в дальнейшем формируется конденсорной системой микроскопа, которая может состоять из одной или нескольких линз, причем последняя линза, формирующая минимальное пятно зонда на поверхности объекта, называется объективной линзой.

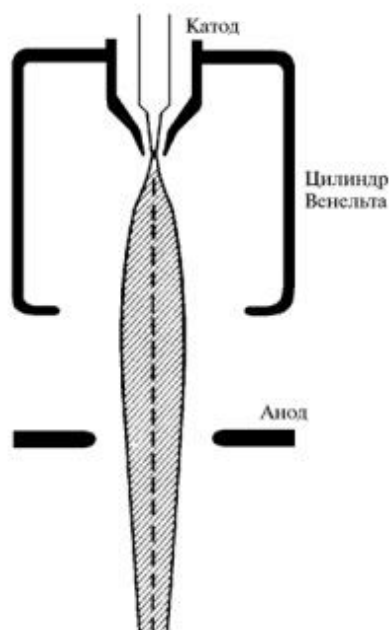


Рисунок 16 – Схема устройства электронной пушки РЭМ [26].

#### 4.2 Формирование тонких пленок дिसилицида бария

Тонкие пленки  $BaSi_2$  были сформированы в сверхвысоковакуумной камере с базовым давлением  $10^{-7}$  Па. Для формирования тонких пленок были подготовлены подложки кремния в виде прямоугольных пластин размером 5 на 15 мм, вырезанные из промышленных шайб монокристаллического кремния: КЭФ(111) с удельным сопротивлением 5-15 Ом·см использовалась для подложек, а FZN(111) с удельным сопротивлением 50-75 Ом·см – для источника. На первом этапе все образцы проходили очистку: RCA cleaning. Соотношение раствора, в котором происходило предварительное кипячение, составляло 5:1:1, где на 5 частей деионизированной воды приходится 1 часть аммиака водного и 1 часть пергидроля. После предварительного кипячения образцы проходили этап повторного кипячения, но уже в растворе, где на 6 частей деионизированной воды приходилась 1 часть водного раствора HCl и 1 часть пергидроля. Источник бария проходил очистку в гептане, непосредственно перед загрузкой в камеру. Для легирования пленок в камеру отдельно помещался источник бора, который так же проходил этап очистки, заключающийся в кипячении изопропиловом спирте в течение 10 минут. Оба

источника (барий, бор) помещались в танталовые термоячейки с проколами.

Следующий этап подготовки перед формированием тонких пленок, проводился в камере. Для источника и подложек из кремния первичная очистка проходила в виде их прогрева в течение 6 часов при температуре 600 °С, в дальнейшем происходила высокотемпературная очистка кремниевых пластин при температуре 1250 °С длительностью 1-2 секунды 5 раз. Охлаждение образцов проходило в течение 10 минут. После каждой высокотемпературной очистки бор дегазировался в камере прогревом путем пропускания тока равного 18 А через термоячейку в течении получаса.

Скорость осаждения кремния, бария и бора определялась с помощью измерителя толщины пленок Sycon Instruments по кварцевому пьезоэлектрическому датчику.

Образец 1 формировался методом реактивной эпитаксии в режиме соосаждения Si и Ва. В начале был осажден слой толщиной 80 нм на горячую подложку с  $T = 600$  °С. Далее в режиме твердофазной эпитаксии на подложку в режиме соосаждения Si и Ва осадили слой 120 нм. После этого образец проходил рекристаллизацию в течение 1 часа при температуре 600 °С, а затем еще в течение часа - при температуре 800 °С. В результате толщина сформированного слоя у образца номер 1 составила 200 нм.

Образец номер 2 был так же сформирован в несколько этапов, но уже с осаждением В. На горячую подложку при  $T = 600$  °С в режиме соосаждения Si и Ва был осажден слой толщиной 20 нм методом реактивной эпитаксии. Далее, в течение 6 мин осаждался бор слоем толщиной в 1 нм. В последствии методом твердофазной эпитаксии на подложку в режиме соосаждения Si и Ва был осажден еще один слой толщиной 40 нм. После этого образец проходил рекристаллизацию в течение 1 часа при 600 °С и 800 °С при каждой температуре. На образце 2 образовалась пленка, толщина которой составила 60 нм.

Формирование образца 3 проводилось аналогично образцу 2. Также на кремниевую подложку методом реактивной эпитаксии (при  $T = 600$  °С) был

осажден первый слой, его толщина составила 20 нм. После этого на образец (при комнатной температуре) был нанесен слой бора толщиной 1 нм (в течение 6 минут). Далее в режиме твердофазной эпитаксии на подложку в режиме соосаждения Si и Ba осадили слой толщиной 80 нм. После этого образец проходил рекристаллизацию течение 30 минут при 600 °С и 30 минут при 800 °С. Толщина пленки образца 3 составила 100 нм.

Все этапы формирования образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Этапы формирования образцов

Этап	Образец номер 1 (h=200 нм)	Образец номер 2 (h=60 нм)	Образец номер 3 (h=100 нм)
Осаждение буферного слоя Si	50 нм	50 нм	50 нм
Соосаждение Si и Ba методом реактивной эпитаксии при T = 600 °С	80 нм	20 нм	20 нм
Осаждение слоя В	нет	1 нм	1 нм
Соосаждение Si и Ba методом твердофазной эпитаксии	120 нм	40 нм	80 нм
Рекристаллизация T=600°С и 800 °С	t=1 час	t=1 час	t=30 минут

### 4.3 Анализ свойств тонких пленок дисилицида бария

Каждый этап формирования образцов сопровождался исследованием их in-situ методами ЭОС и СХПЭЭ. При анализе спектров оже-электронов был использован атлас спектров, приведенный в приложениях Б и В.

#### 4.3.1 Анализ состава пленок методом оже-электронной спектроскопии

Контроль при формировании образцов на каждом этапе велся с помощью электронной оже-спектроскопии, определение соотношений атомов в сформированных пленках, проводился методом коэффициентов элементной чувствительности.

Расчет относительной концентрации элементов  $X_i$  в тонкой пленке, проводился с использованием формул (9-11), данных из таблицы 2 и по результатам измерений:

$$X_{Ba} = \left( \frac{I_{Ba}}{S_{Ba}} \right) / \left( \frac{I_{Si}}{S_{Si}} \right), \quad (9)$$

$$X_{Si} = \left( \frac{I_{Si}}{S_{Si}} \right) / \left( \frac{I_{Ba}}{S_{Ba}} \right), \quad (10)$$

где  $S$  – коэффициент элементной чувствительности;

$I$  – концентрация атомов на поверхности.

Найдем отношение концентраций элементов:

$$X_i = \frac{X_{Si}}{X_{Ba}}, \quad (11)$$

Таблица 2 – Результаты расчета концентраций атомов Si и Ba на поверхности сформированных образцов.

	Образец 1	Образец 2	Образец 3
$I_{Si}$	1,98	1,9	1,2
$I_{Ba}$	0,9	0,8	0,7
$\frac{X_{Si}}{X_{Ba}}$	$\frac{1,3}{0,75}$	$\frac{1,16}{0,81}$	$\frac{1,7}{0,578}$

Коэффициенты элементной чувствительности Si и Ba взяты из справочника и равны 0,35 и 0,12 соответственно.

На рисунке 17 представлены оже-спектры образца 1. На нижнем графике, снятом после осаждения буферного слоя Si, наблюдается пик с энергией 92 эВ принадлежащий, по данным из атласа оже-электронной спектроскопии, кремнию, а также пик с энергией 502 эВ принадлежащий

кислороду. Однако, также наблюдается пик примеси большой интенсивности с энергией 272 эВ, принадлежащий углероду. После соосаждения кремния и бария в режиме твердофазной эпитаксии на втором графике наблюдается появление отчетливого пика в районе 600 эВ, принадлежащий барию. На верхнем, как и расположенным над ним оже-спектре, относящимся к процессу рекристаллизации, наблюдается появление интенсивных пиков кремния и бария. Ранее рассчитанное соотношение атомов Si и Ba для этой пленки близко по своему значению к соотношению в соединении  $BaSi_2$ . Обратные пики примеси C и O на последнем этапе формирования пленки менее выражены.

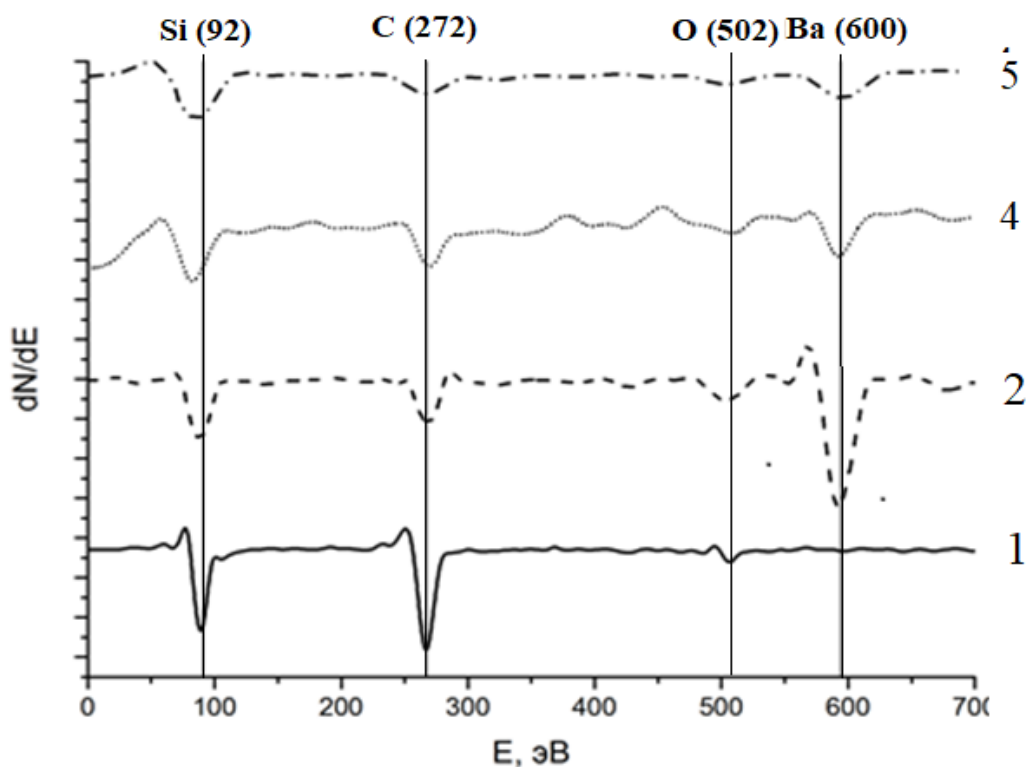


Рисунок 17 – Оже-спектры образца 1

На рисунке 18 изображены полученные спектры образца 2. На нижнем графике наблюдается значительный по интенсивности обратный пик Si в районе 92 эВ, а также обратные пики C и O в районе 272 и 502 эВ, соответственно, что говорит о наличии примеси. На следующем спектре,



снятом после этапа осаждения методом РЭ пленки толщиной 20 нм, видно, что полученная тонкая пленка содержит бор, после его соосаждения с кремнием. Бор на образце наблюдается на третьем графике. Затем, на завершающих этапах соосаждения Si и Ba методом ТФЭ и рекристаллизации, помимо пиков кремния и бария, по-прежнему наблюдаются обратные пики углерода и кислорода, но невысокой концентрации. Пик В на графиках оже-электронов на последних стадиях формирования пленки не наблюдается. Вероятно, что В участвовал в формировании пленки  $BaSi_2$  без выхода на ее поверхность.

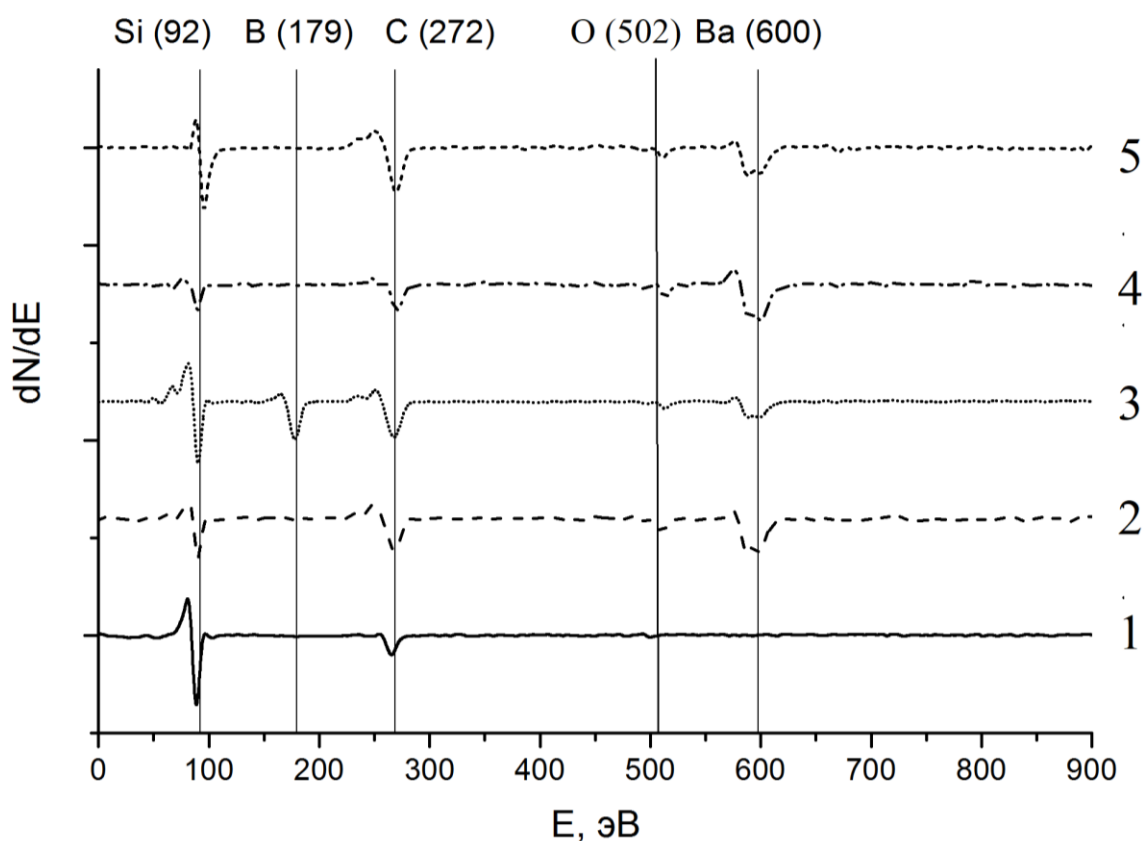


Рисунок 18 – Оже-спектры образца 2

На рисунке 19 показаны спектры сформированного образца 3. На всех графиках наблюдается отчетливый пик углерода в районе 272 эВ, пик кремния в районе 92 эВ и бария в районе 600 эВ, которые сравнимы по интенсивности с пиком углерода. Незначительный обратный пик кислорода

(502 эВ) наблюдается только на нескольких этапах формирования. Пик бора в районе 179 эВ наблюдается только после его осаждения. После рекристаллизации пленки, пик бора на графиках уже не наблюдается, это говорит о возможно недостаточной скорости диффузии атомов бора при формировании пленки  $BaSi_2$  за отведенное время рекристаллизации.

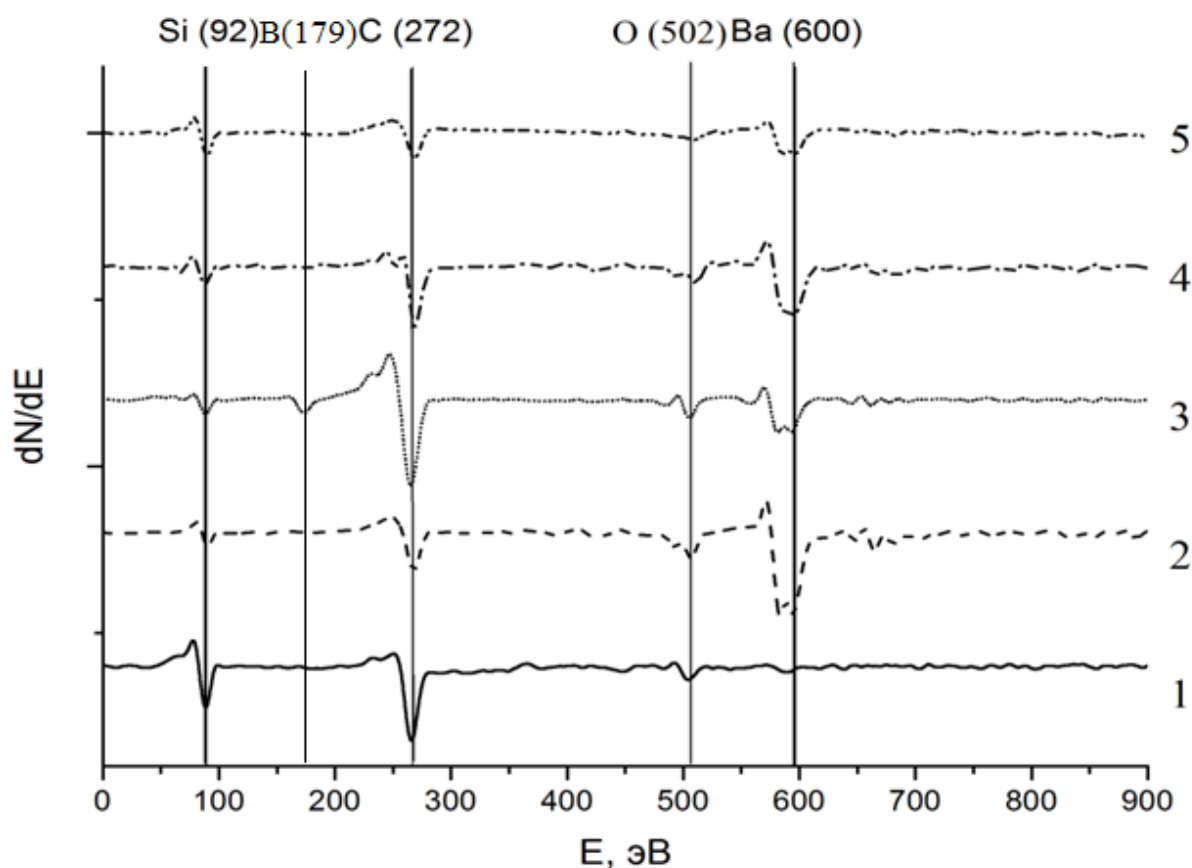


Рисунок 19 – Оже-спектры образца 3

#### 4.3.2 Анализ электронных свойств пленок методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронами.

Расчетные значения энергии плазмона представлены в таблице 3. Например, для Si равны 16,0 эВ, что на каждый атом приходится четыре валентных электрона и что все облако валентных электронов осциллирует относительно ионных остовов [27].

Частота гармонических осцилляций электронов под действием силы представлена в формуле (12) в СГСЭ:

$$\omega_p = \left( \frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{1/2}, \quad (12)$$

в СИ (13):

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{m e_0}}, \quad (13)$$

где  $h = 6,58e^{-16}$  эВ/с;

$N_a = 6,02e^{23}$  1/моль – число Авогадро;

$e = 4,8 \cdot 10^{-10}$  Фр – элементарный заряд;

$m = 9,11e^{-28}$  г – масса электрона;

$n = 10^{23}$  см<sup>-3</sup>.

Количество атомов в объеме можно посчитать так (14) [27]:

$$N = \frac{\rho}{M_v \cdot N_a}, \quad (14)$$

где  $\rho$  – плотность;

$M_v$  – молярный объем;

$N_a$  – число Авогадро;

$N = 4,9769e^{22} \sim 0,5 \cdot 10^{23}$  1/см<sup>3</sup>.

По формуле Ленгмюра получаем (15) для объемного плазмона [27]:

$$E_p = \left( \frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{0,5 \cdot h} = 16,5 \text{ эВ}, \quad (15)$$

для поверхностного плазмона (16):

$$E_s = \frac{1}{2}^{0,5} \cdot E_p \sim 11,7 \text{ эВ}. \quad (16)$$

Такие значения энергий, в спектрах ХПЭЭ чистого кремния, соответствуют объемному и поверхностному плазмонам, 17 и 11 эВ соответственно [27].

Таблица 3 – Значения энергий плазмонов в спектрах ХПЭЭ [27]:

Вещество	Плотность	Молярная масса	Атомная плотность	Валентные электроны	Плотность валентных электронов	Энергия объемного плазмона	Энергия поверхностного плазмона
	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	M, г/моль	$\rho_a$ , 1/см <sup>3</sup>	$N_e$	$n$ , 1/см <sup>3</sup>	$E_p$ , эВ	$E_s$ , эВ
Si	2,33	28	$5,01e^{22}$	4	$2,00e^{23}$	16,62	11,75
C	2,25	12	$1,13e^{23}$	4	$4,52e^{23}$	24,95	17,64
B	2,34	10,8	$1,30e^{23}$	3	$3,91e^{23}$	23,23	16,43
B <sub>4</sub> C	2,52	55,2	$2,75e^{22}$	16	$4,40e^{23}$	24,63	17,41
SiO <sub>2</sub>	2,6	60	$2,61e^{22}$	12	$3,13e^{23}$	20,78	14,69
Ba	3,5	137,3	$1,54e^{22}$	4	$6,14e^{22}$	9,20	6,51
BaSi <sub>2</sub>	3,63	193,3	$1,13e^{22}$	12	$1,36e^{23}$	13,68	9,67

Общими замечаниями при анализе спектров ХПЭЭ являются:

- при образовании силицидов объемный плазмон кремния уширяется в сторону меньших энергий (влево);

- наличие больших пиков до 10 эВ и левее – говорит об образовании металлической проводимости у образца. Обратное характерно для полупроводникового спектра проводимости.

Анализируя спектры ХПЭЭ образца 1 (рисунок 20), можно говорить о том, что на первом спектре, соответствующем этапу очистки подложки, наблюдается пик с энергией 17 эВ принадлежащий объемному плазмону кремния. Уширенный пик 10 эВ кремния говорит о растравленной поверхности образца.

Наличие на втором спектре пика в районе 10 эВ, соответствующего поверхностному плазмону дисилицида бария, говорит о том, что после соосаждения бария и кремния, образовался силицид бария с металлическими свойствами. Однако, после рекристаллизации пленки появление уширенного

пика в области 13 эВ на спектре (5 этап), является подтверждением того, что на последнем этапе была получена пленка с полупроводниковыми свойствами. В системе Ва/Si одним из силицидов обладающих полупроводниковым типом проводимости является дисилицид бария.

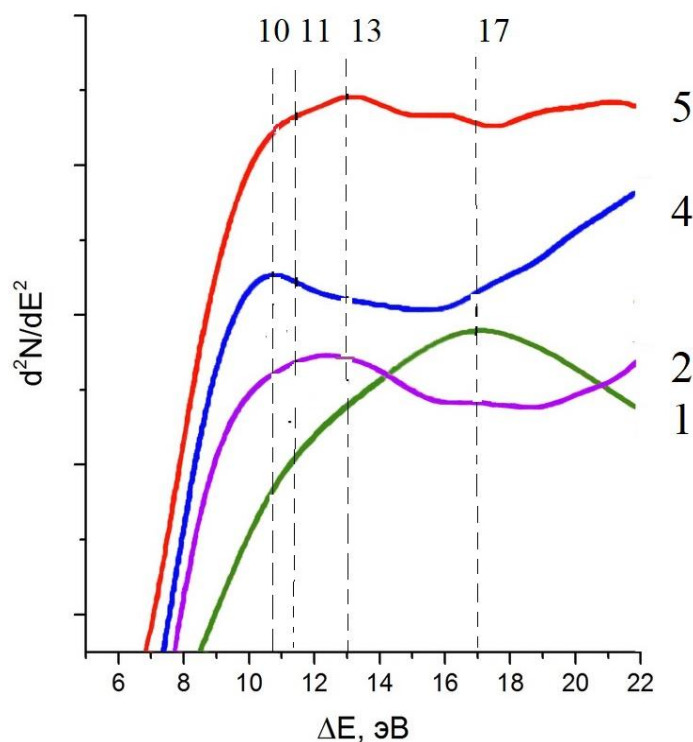


Рисунок 20 – Спектры ХПЭЭ на каждом этапе образца 1

На рисунке 21 изображены спектры ХПЭЭ образца 2. На спектре буферного слоя кремния, имеются ярко выраженные пики кремния в районе 10 и 17 эВ, соответствующие поверхностному и объемному плазмону кремния. На спектре, соответствующему реактивному эпитаксиальному осаждению, уширение пика в районе 9 эВ, говорит об образовании свободного бария и силицидов бария с металлическими свойствами. Пиков, соответствующих поверхностному плазмону бора в районе 7 эВ и объемному в районе 14,7 эВ, на спектре не наблюдается, что связано с небольшим количеством осажденного вещества. После соосаждения методом твердофазной эпитаксии бария и кремния, а также рекристаллизации наличие пика в области 13 эВ говорит о возникновении объемного плазмона

дисицида бария, что говорит об образовании полупроводниковой пленки на сформированном образце.

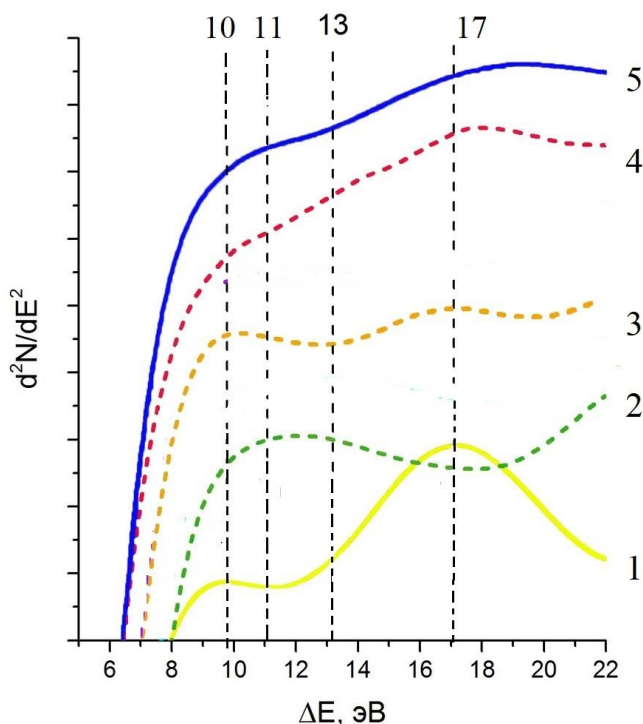


Рисунок 21 – Спектры ХПЭЭ на каждом этапе образца 2

Спектры ХПЭЭ образца номер 3 отображены на рисунке 22. На спектре чистого кремния, наблюдаются ярко выраженные пики кремния в районе 10 и 17 эВ, которые соответствуют поверхностному плазмону и объемному плазмону кремния. В режиме соосаждения методом реактивной эпитаксии, наблюдается уширение пика в районе 9 эВ, что говорит об образовании достаточного количество не только свободного бария, но и силицидов бария с металлическими свойствами. На спектре соответствующему этапу осаждения бора на образец наблюдается пропадание объемного пика в районе 9 эВ. Пиков, соответствующих поверхностному и объемному плазмону бора в 7 и 14,7 эВ, на спектре не наблюдается, предположительно это как и в предыдущем случае связано с небольшим количеством осажденного В. После соосаждения методом ТФЭ бария и кремния, а также рекристаллизаций пленки наличие пика в области 13 эВ говорит о

возникновении объемного плазмона дисилицида бария. Смещение спектров по энергии, после осаждения бора, говорит о его влиянии на сформированную пленку. После рекристаллизации наличие пика в области 13 эВ подтверждает, что в ходе эксперимента была сформирована полупроводниковая пленка.

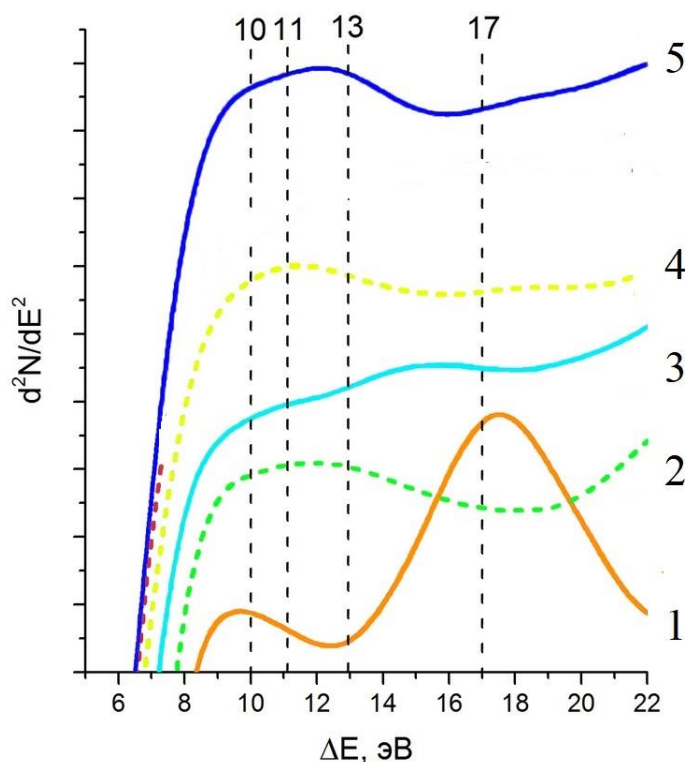


Рисунок 22 – Спектры ХПЭЭ на каждом этапе образца 3

Для того, чтобы точно установить был ли сформирован именно дисилицид бария (не смотря на определение по данным СХПЭЭ полупроводникового характера полученных пленок), пленки будут доисследованы методом рентгеноструктурного анализа за пределами университета.

#### 4.3.3 Анализ структуры поверхности пленок методом растровой электронной микроскопии

Следующий этап эксперимента заключался в исследовании поверхности сформированных пленок методом растровой электронной

микроскопии. Существуют различные виды классификаций механизмов формирования тонких пленок на подложках. Для каждого образца было снято изображение с увеличением в 5000 раз.

На рисунке 23 изображена микрофотография поверхности образца номер 1. На данном РЭМ изображении наблюдается большое количество трещин в пленке и отслаивание, что обусловлено возникновением механических напряжений в результате быстрого охлаждения образца, т.к. коэффициент термического расширения у пленки и подложки различен.

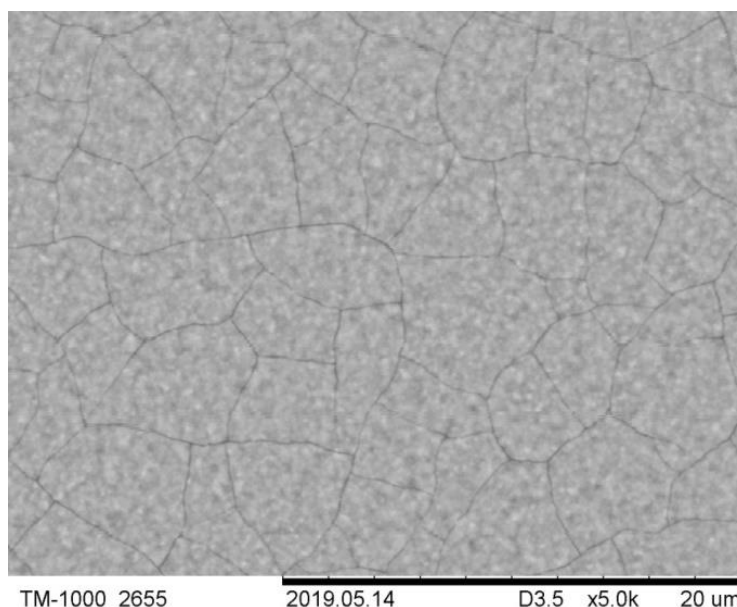


Рисунок 23 – РЭМ-изображение толстой пленки  $BaSi_2$  легированной В образца номер 1 с увеличением в 5000 раз

На рисунке 24 представлена микрофотография поверхности тонкой пленки образца номер 2. Пленка имеет более неоднородный рельеф, не имеется растрескиваний, по сравнению с образцом номер 1. можно предположить, что светлые пятна соответствуют кроплениям кристаллической решетки. Важно учитывать, что толщина пленки 1 образца в сравнении со вторым в 2 раза меньше, и пленка с меньшей толщиной более сплошная.



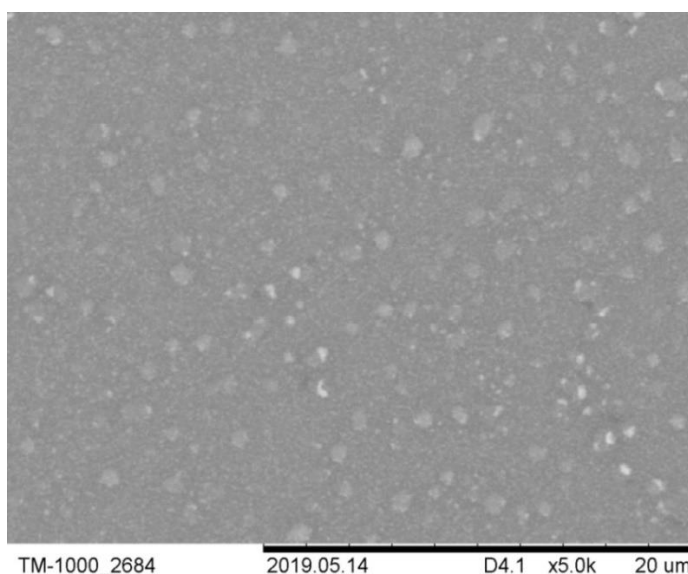


Рисунок 24 – РЭМ-изображение тонкой пленки  $\text{BaSi}_2$  легированной В образца номер 2 с увеличением в 5000 раз

На рисунке 25 приведено РЭМ-изображение тонкой пленки 3 образец, формирование которого было схоже с образцом номер 2. Можно заметить, что пленка на данном образце также не содержит трещин, имеет на поверхности только небольшого размера островки. При этом поверхности пленки 3 образца имеет более развитую морфологию, чем у образца 2.

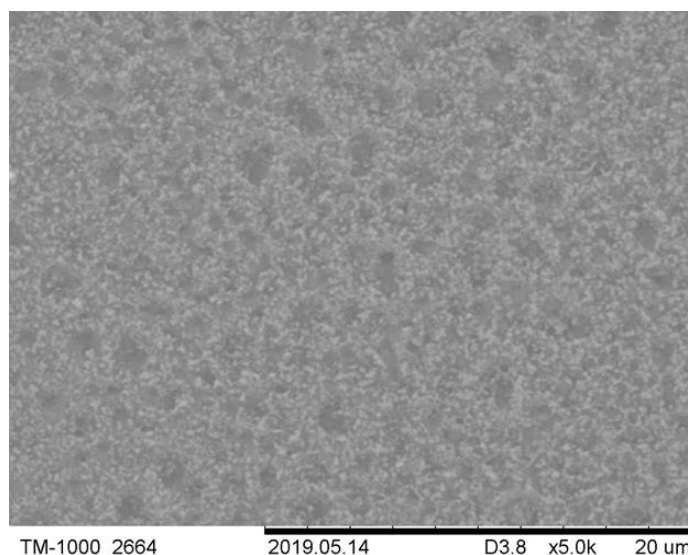


Рисунок 25 – РЭМ-изображение тонкой пленки  $\text{BaSi}_2$  легированной В образца номер 3 с увеличением в 5000 раз

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы в СВВ камере лаборатории физики поверхности НОЦ АмГУ методами ТФЭ и РЭ были сформированы 3 образца: полупроводниковая толстая пленка дилицида бария толщиной 200 нм, и две легированные бором пленки  $\text{BaSi}_2$  толщинами 80 и 100 нм соответственно. При формировании пленок, *in-situ* были получены графики оже-спектров и спектров характеристических потерь энергии электронами, отражающие все этапы их формирования. *Ex-situ* методом растровой электронной микроскопии осуществлено исследование топографии неоднородностей дефектов и состояния поверхности образцов.

При анализе полученных данных, были сделаны следующие выводы:

1) по спектрам оже-электронов методом коэффициентов элементной чувствительности определено наличие атомов кремния и бария в сформированных пленках, в соотношении близком к 2:1, таком же как и у  $\text{BaSi}_2$ ;

2) методом СХПЭЭ показано, что сформированные пленки обладают полупроводниковым характером проводимости, таким же, как и  $\text{BaSi}_2$ ;

3) сравнительным анализом РЭМ изображений образцов установлено, что более толстые пленки (образец 1) подвержены растрескиванию и отслаиванию от поверхности подложки. Изменение условий рекристаллизации пленок привело к развитию морфологии поверхности у образца 3, по сравнению с образцом 2.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 McFarland, E. W., *Energy & Environmental Science* 2014, 7 (3), 846-854.
- 2 Green, M.A. Solar cell efficiency tables (version 51) / M.A. Green, Y. Hi-shikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl - Ebinger, W.Y. Ho - Baillie // *Prog Photo-volt Res Appl*, - 2017. № 26 - P. 3-12.
- 3 Green, M. A., *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2007, 18 (1), 15-19.
- 4 W. Y., Solar cell efficiency tables (version 49). 2017, 25 (1), 3-13.
- 5 Wang, W.; Winkler, M. T.; Gunawan, O.; Gokmen, T.; Todorov, T. K.; Zhu, Y.; Mitzi, D. B., *Advanced Energy Materials* 2014, 4 (7), 1301465.
- 6 K. O. Hara, Y. Nakagawa, T. Suemasu, and N. Usami, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54,07JE02 (2015).
- 7 K. Toh, T. Saito, and T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 068001 (2011).
- 8 Suemasu, T. Exploring the potential of semiconducting BaSi<sub>2</sub> for thin-film solar cell applications / T. Suemasu, N. Usami. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2017. № 50. – P. 1-18.
- 9 K. O. Hara, C. Yamamoto, J. Yamanaka, K. Arimoto, K. Nakagawa, and N. U.sami, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 04FS01 (2018).
- 10 T. Suemasu and N. Usami, *J. Phys. D Appl. Phys.* 50, 023001 (2017).
- 11 Галкин, Н. Г. Электронная структура и моделирование диэлектрической функции эпитаксиальных пленок на / Н. Г Галкин, А. М. Маслов, А. О. Таланов // *Институт автоматизи и процессоров управления Дальневосточного отделения Российской академии наук.* – 2001. – С.
- 12 Migas, D. B. Isostructural BaSi<sub>2</sub>, BaGe<sub>2</sub> and SrGe<sub>2</sub>: electronic and optical properties / D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, V. E. Boriscnko // *Phys. Stat. Sol.* – 2007. – No. 7 – P. 2611–2618.
- 13 Фомин, Д. В. Формирование тонких пленок Ва на Si (111) и

исследование / Д. В. Фомин, В. Л. Дубов, Д. А. Безбабный // АмГУ. – 2014. – С. 42

14 Оура, К. Введение в физику поверхности / К. Оура [и др.]. – М.: Наука, 2005. – 150 с.

15 Jones, S.W. Diffusion in Silicon / S.W. Jones – 2008. – 68 p.

16 Дубов, В. Л. Возможность формирования эффективного ФЭП на основе p-BaSi<sub>2</sub>/n-Si / В.Л. Дубов, Д.В. Фомин // Современные проблемы науки. Материалы Российской национальной научной конференции с международным участием, г. Благовещенск, 22 декабря 2017 г. – Часть I. – Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2017. - С. 6-7.

17 Evers, J. Transformation of Three-Connected Silicon in BaSi<sub>2</sub> / J. Evers // Journal of Solid State Chemistry. – 1980. – No. 32 – P. 77-86.

18 Nakamura, T. Investigation of the energy band structure of orthorhombic BaSi<sub>2</sub> by optical and electrical measurements and theoretical calculations / T. Nakamura, T. Suemasu, K. Takakura, F. Hasegawa // Applied Physics Letters. – 2002. – V. 81, No. 6 – P. 1032–1034.

19 Jones, S.W. Diffusion in Silicon / S.W. Jones – 2008. – 68 p.

20 Фомин, Д.В. Экспериментальные методы физики твердого тела : учебное пособие / Д.В. Фомин. – М. : Директ-Медиа, 2014. – С.189.

21 Технология тонких пленок (справочник): пер. с англ. / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга - М.: Сов. радио, 1977. - Т.1. – 664 с.

22 Дубов, В.Л. Твёрдофазный рост и структура плёнок дисилицида бария на Si (111) / В.Л. Дубов, Д.В. Фомин, Н.Г. Галкин // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. – 2016. № 2. – С. 114-119.

23 Ajmal Khan, M. Precipitation control and activation enhancement in boron-doped p+-BaSi<sub>2</sub> films grown by molecular beam epitaxy / M. Ajmal Khan, K. Nakamura, W. Du, K. Toko, N. Usami, T. Suemasu // Appl. Phys. Lett. – 2014. – №104 – P. 252104-1- 252104-4.

24 Jones, S.W. Diffusion in Silicon / S.W. Jones – 2008. – 68 p.

25 Фелдман, Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фелдман, Д. Майер – М.: гос. изд. тех-теор. лит, 1943. - 128 с.

26 Формирование тонкой пленки  $\text{BaSi}_2$  на  $\text{Si}(111)$  методами реактивной и твердофазной эпитаксий / В. Л. Дубов, А. С. Герман, Д. В. Фомин // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: Материалы XVI региональной научной конференции, Хабаровск, 1–4 октября 2018 г. - / под ред. А. И. Мазура. – Хабаровск : Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2018. – С. 173-174.

27 Лифшиц, В. Г. Спектры ХПЭЭ поверхностных фаз на кремнии./ В. Г. Лифшиц, Ю. В. Луняков// Владивосток: Дальнаука, 2004. – 313 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1— Характеристики легирующих примесей в кремнии

Полупроводник	Примесь (А — акцептор, Д — донор)	Энергия ионизации, эВ *	Ковалентный радиус, нм	Кэф. рас-пределения, К	Макс. раство-римость, ат/см <sup>3</sup> **
Si	B (А)	+0,045	0,88	0,8	6 · 10 <sup>20</sup> (1400 °С)
	Al (А)	+0,057	0,126	0,02	2 · 10 <sup>19</sup> (1250 °С)
	Ga (А)	+0,065	0,126	0,003	1 · 10 <sup>19</sup> (1250 °С)
	In (А)	+0,16	0,144	4 · 10 <sup>-4</sup>	
	Tl (А)	+0,26	0,147	~ 10 <sup>-5</sup>	
	P (Д)	-0,044	0,11	0,35	1,3 · 10 <sup>21</sup> (1200 °С)
	As (Д)	-0,049	0,118	0,3	1,8 · 10 <sup>21</sup> (1200 °С)
	Sb (Д)	-0,039	0,136	0,023	6 · 10 <sup>19</sup> (1350 °С)
	Bi (Д)	-0,069	0,146	7 · 10 <sup>-4</sup>	8 · 10 <sup>17</sup> (1320 °С)
	Fe (Д)	-0,53	0,126	8 · 10 <sup>-6</sup>	3,2 · 10 <sup>16</sup> (1320 °С)
	Fe (Д)	+0,40			
	Mn (Д)	-0,53	0,127	~ 10 <sup>-5</sup>	3,8 · 10 <sup>16</sup> (1320 °С)
	Au (А)	+0,39	0,150	2,5 · 10 <sup>-5</sup>	1,2 · 10 <sup>17</sup> (1300 °С)

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Оже-спектры чистого Si и В из атласа спектров оже-электронов

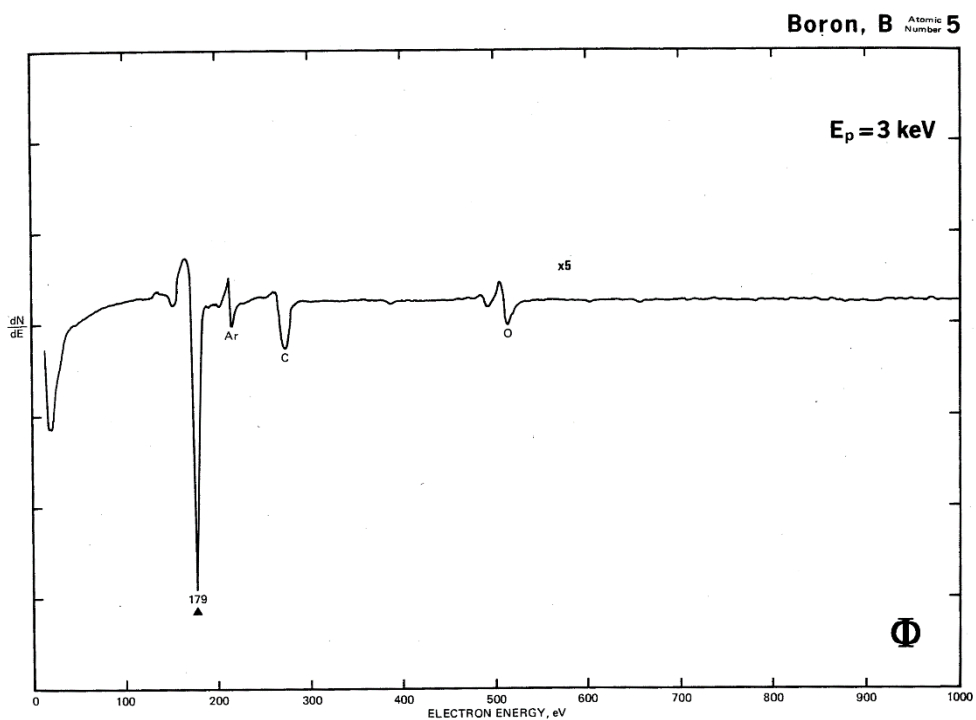


Рисунок Б.1 – Оже-спектр чистого В

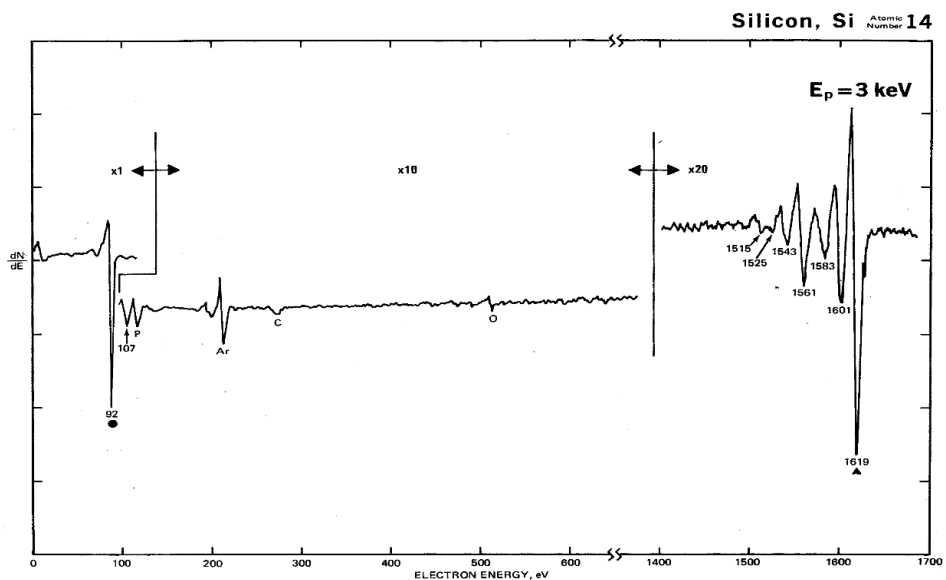


Рисунок Б.2 – Оже-спектр чистого Si

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

Оже-спектры чистого С и Ва из атласа спектров оже-электронов

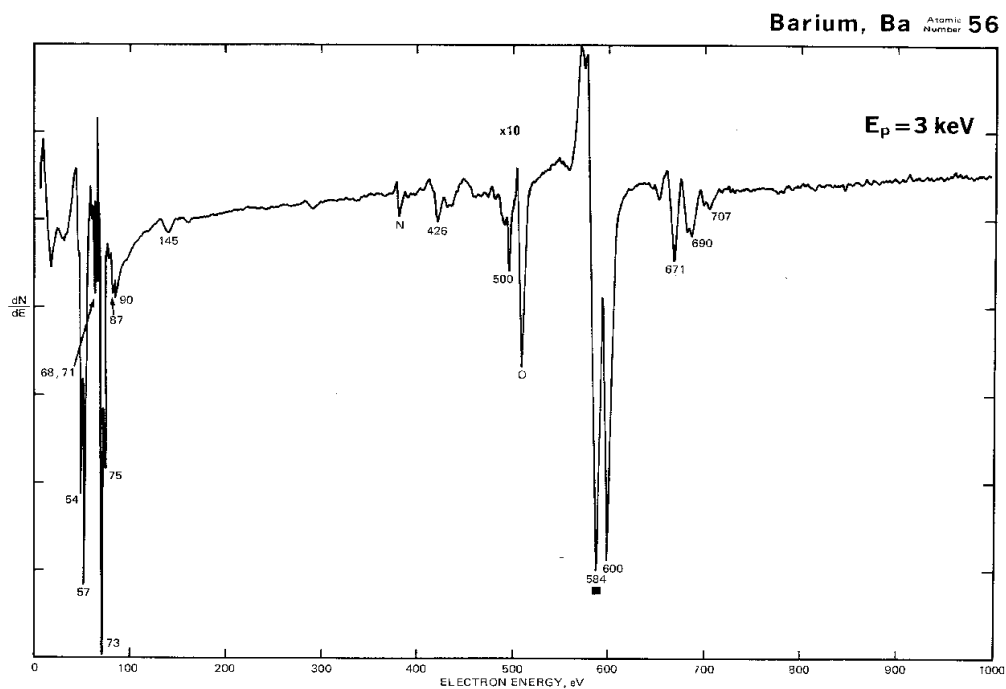


Рисунок В.1 – Оже-спектр чистого Ва

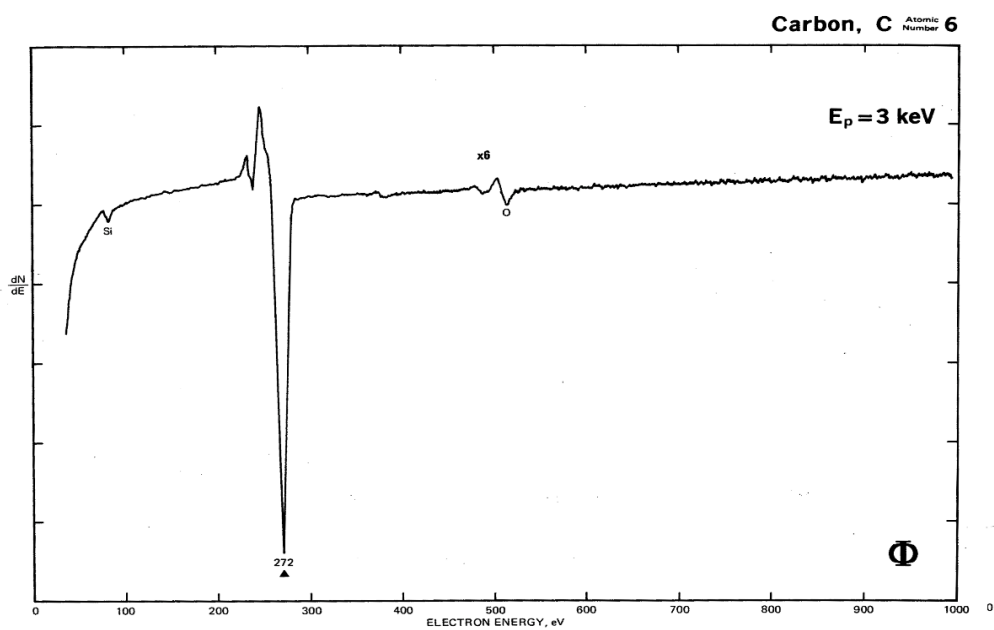


Рисунок В.2 – Оже-спектр чистого С