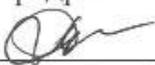


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

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: Исследование кристаллической структуры пленок  $\text{BaSi}_2$  на  $\text{Si}(111)$  методом рентгеновской дифракции

Исполнитель

студент группы 611-об

 15.06.2020 А.А. Попов  
(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  
«16»  2020 г.

**ЗАДАНИЕ**

К выпускной квалификационной работе студента Попова Артёма Александровича

1. Тема выпускной квалификационной работы: Исследование кристаллической структуры пленок BaSi<sub>2</sub> на Si (111) методом рентгеновской дифракции

(утверждена приказом от 30.04.2020 № 810-уч)

2. Срок сдачи студентом законченной работы (проекта) 15.06.2020

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: научные статьи, справочная литература, технические руководства к приборам

4. Содержание выпускной квалификационной работы (проекта) (перечень подлежащих разработке вопросов): показать результаты анализа РЭМ изображений поверхности образцов; показать результаты исследования методом рентгеновской дифракции кристаллической структуры сформированных пленок BaSi<sub>2</sub> на Si(111)

5. Перечень материалов приложения: (наличие чертежей, таблиц, графиков, схем, программных продуктов, иллюстративного материала и т.п.): материал из справочной литературы относящийся к результатам исследований

6. 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 35 с., 13 рисунков, 5 таблиц, 26 источников.

### ДИСИЛИЦИД БАРИЯ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, РЕНТГЕНОГРАММА

Дисилицид бария являясь перспективным материалом для получения фотоэлектрических преобразователей, имеет ряд тонкостей формирования. Экспериментальным путем было выяснено, что лучшие пленки получаются при соосаждении бария и кремния, а также двухстадийной рекристаллизации в режиме твердофазной и реактивной эпитаксией. Анализ рентгенограммы последнего сформированного образца показал, что полученная решетка  $BaSi_2$  несколько уже эталонной, а размеры кристаллитов оказались равными в пределе от 50 до 10 нм.

Цель работы – формирование тонких пленок дисилицида бария на кремниевой подложке и исследование кристаллической структуры пленок  $BaSi_2$  на Si(111) методом рентгеновской дифракции.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Объект исследования	8
2 Методика проведения экспериментов в сверхвысоком вакууме	13
2.1 Формирование тонких пленок в вакууме	13
2.2 Методы легирования	16
3 Методы исследования	19
3.1 Растровая электронная спектроскопия	19
3.2 Рентгеноструктурный анализ	19
4 Экспериментальная часть	22
4.1 Оборудование для проведения эксперимента	22
4.1.1 Прибор РНІ Model 590	22
4.1.2 Дифрактометр ДРОН-7	23
4.2 Формирование методом ТЭФ плёнок дисилицида бария на кремнии и исследование их методом РЭМ	25
4.3 Рентгеноструктурный анализ пленок дисилицида бария	27
Заключение	32
Библиографический список	33

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ

РСА – рентгеноструктурный анализ;

РЭМ – растровая электронная микроскопия;

СВВ-камера – сверхвысоковакуумная камера;

ТФЭ – твердофазная эпитаксия;

ЭОС – электронная оже-спектроскопия.

## ВВЕДЕНИЕ

В современном мире на данный момент большое внимание уделяется технологиям, позволяющим получать энергию из возобновляемых ресурсов. Это связано с общим истощением запасов топлива, в том числе углеводородов. В связи с этим идет повсеместное внедрение технологий, позволяющих получать энергию из возобновляемых ресурсов. Большинство исследований и направлено на улучшение этих технологий.

Одним из самых перспективных источников возобновляемой энергии является солнечная энергия, с чем связан особый интерес науки и техники к изучению и поиску новых материалов, с целью создания более эффективных фотоэлектрических преобразователей.

КПД солнечных батарей зависит от их способа изготовления и от применяемого для этого материала. Из-за того, что солнечные батареи с более высоким КПД имеют достаточно высокую стоимость, а более бюджетные аналоги наоборот имеют достаточно низкое КПД, поиск материалов для изготовления батарей с уравновешенными характеристиками является весьма актуальной задачей. Так, у тонкоплёночных фотоэлементов на основе кремния КПД составляет менее 20 %, а у сложных гетероструктур на основе арсенида галлия КПД достигает 35 %. Использование арсенида галлия для массового производства ФЭП не выгодно в связи с его большой стоимостью, как материала [1].

Пленки на основе  $\text{BaSi}_2$  могут поспособствовать решению этой проблемы. Это было показано в ранее проведенных исследованиях оптических характеристик пленок на основе  $\text{BaSi}_2$ , полученного, в том числе в нашей лаборатории [1], и в работах зарубежных коллег [2].

Цель выпускной квалификационной работы – формирование тонких пленок дисилицида бария на кремниевой подложке и исследование кристаллической структуры пленок  $\text{BaSi}_2$  на  $\text{Si}(111)$  методом рентгеновской дифракции.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- 1) получить тонкие плёнки  $\text{BaSi}_2$  на кремнии методом ТФЭ;
- 2) исследовать сформированные пленки  $\text{BaSi}_2$  методом РЭМ;
- 3) исследовать сформированные пленки  $\text{BaSi}_2$  методом РСА.

## 1 ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Дисилицид бария с химической формулой  $BaSi_2$  представляет собой полупроводниковый силицид. Различные полупроводниковые материалы довольно давно и интенсивно исследуются в форме пленок. Это объясняется, что только плёнки на базе соединений с Si привлекают к себе большое внимание, как инновационные материалы для фотоэлектроники. Дисилицид бария не составляет исключение среди перспективных материалов и обладает рядом преимуществ над другими силицидами. Так, проводя параллель с  $Ca_2Si$ , можно отметить некоторые недостатки силицида кальция. Прежде всего, данный силицид – это полупроводник имеющий энергию прямых переходов в интервале от 0,3 до 0,35 эВ, по данным теоретических вычислений [3 – 5]. Калий, входящий в его состав, принадлежит к подразделению редкоземельных металлов достаточно часто встречающихся в природе. Однако, главные недостатки в применении пленок силицида кальция взаимосвязаны с их формированием. Они формируются на изначально сформированном слое  $Mg_2Si/Si$  (111), являющимся нестабильным химическим соединением при атмосферном давлении [6]. Среди остальных обширно изучаемых полупроводников можно выделить дисилицид железа ( $FeSi_2$ ), также обладающий полупроводниковыми свойствами. Он подходит для применения в оптоэлектронных приборах и кремниевой технологии интегральных схем [7], но он непригоден для использования в солнечных ячейках при температуре порядка 18 до 22 °С из-за ограниченной ширины запрещенной зоны (0,87 эВ) [8].

Для  $BaSi_2$  известно 3 аллотропные модификации: тригональная, орторомбическая и кубическая. Лишь орторомбический дисилицид бария имеет полупроводниковые свойства. Он устойчив при нормальных условиях и не предрасположен к большей коррозии в атмосфере [9].

На рисунке 1 продемонстрирована элементарная ячейка орторомбической структуры дисилицида бария [10].

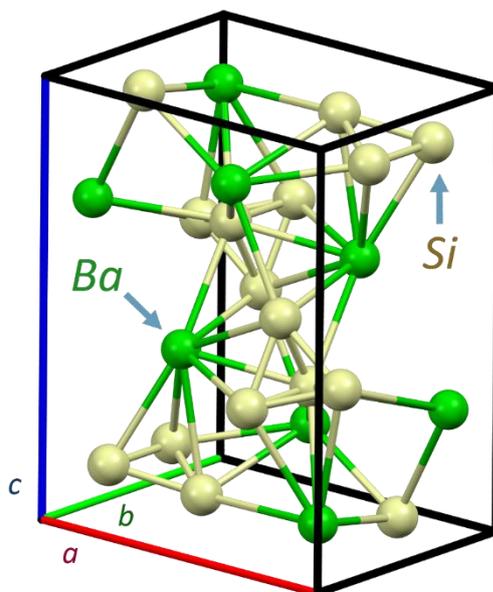


Рисунок 1 – Элементарная ячейка дисилицида бария орторомбической структуры [10]

$BaSi_2$  в простой орторомбической структуры имеет следующие параметры решетки:  $a = 8,942 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,733 \text{ \AA}$  и  $c = 11,555 \text{ \AA}$ . Элементарная ячейка содержит 8 атомов Ba и 16 атомов Si, последние образуют немного искаженные и изолированные тетраэдры, в то время как атомы Ba сосредотачивают ориентацию тетраэдров, а атомы Ba и Si в элементарной ячейке собраны в 2 и 3 химически неэквивалентных набора соответственно. Из-за этого несоответствие решетки между плоскостями  $BaSi_2$  и Si(111) составляет менее 1 %, поэтому наноразмерные пленки  $BaSi_2(100)$  могут эпитаксиально выращены на кремниевых подложках с ориентацией (111) методами, например, твердофазной эпитаксии или молекулярно-лучевой эпитаксии [9].

В тонких пленках  $BaSi_2$  границы зерен и дефекты обычно сосуществуют, это приводит к изменению электрических и оптических свойств пленок в отрицательную сторону с точки зрения создания в дальнейшем солнечных ячеек на основе данных рассматриваемых материалов [10].

Для орторомбического  $BaSi_2$  была определена зонная структура (продемонстрирована на рисунке 2), путем проведения вычисления из первых принципов и с использованием теории функционала плотности [11].

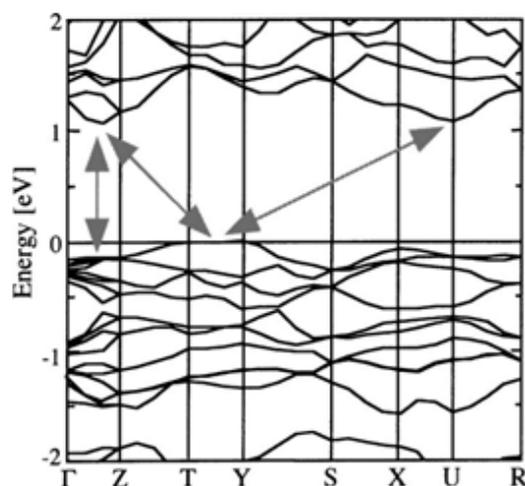


Рисунок 2 – Зонная структура BaSi<sub>2</sub> [9]

На рисунке 2 показано, что орторомбический дисилицид бария не является непрямозонным полупроводником, потому что, максимум валентной зоны проходит вдоль линии T-Y зоны Бриллюэна, а минимальное значение зоны проводимости расположен вдоль линии T-Z (или в точке U). В этом случае непрямой переход поглощения в области наиболее низких энергий происходит за счёт перехода от точки максимума валентной зоны линии T-Y к минимуму зоны проводимости в точке Z или U (0,83 и 0,95 эВ), а прямой переход поглощения в значения более высоких энергий – 1,23 эВ [10].

Изучение процессов температурной зависимости подвижности и концентрации носителей заряда в беспримесных пленках BaSi<sub>2</sub> на Si продемонстрировало, что концентрация и подвижность носителей заряда при КТ соответствуют  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и  $820 \text{ см}^2/\text{В}$ . Данные значения были получены измерением холловского эффекта методом Ван дер Пау в магнитном поле равном 1 Тл. Температурная зависимость концентрации и подвижности зарядов показана на рисунке 3 [12]. Измерение подвижности и величины электронной плотности показали, что при низких температурах возникает большее рассеяние. Это явление связано с повышением удельного сопротивления в BaSi<sub>2</sub> из-за понижения температуры [12].

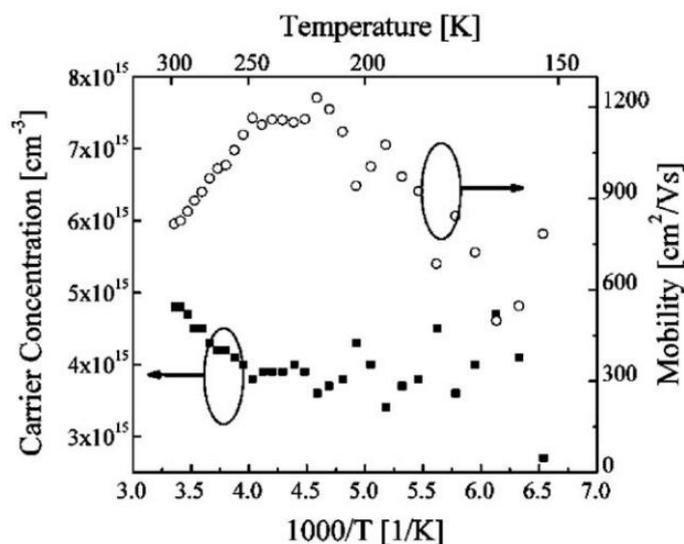


Рисунок 3 – Температурная зависимость концентрации и подвижности электронов в BaSi<sub>2</sub> [12]

На рисунке 4 показана зависимость края собственного поглощения пленки дилицида бария на подложке из плавленного кварца, а не кремния. Причиной послужила необходимость исключения влияния подложки на оптические свойства сформированной пленки [12].

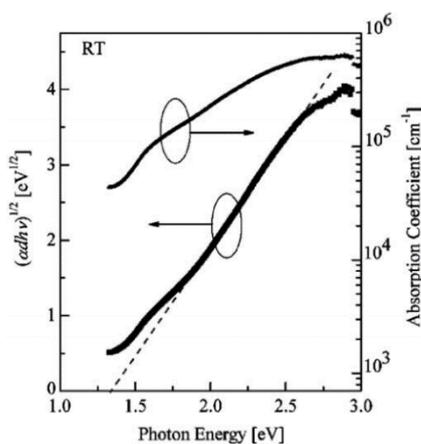


Рисунок 4 – Зависимость  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  и коэффициента поглощения  $\alpha$  от энергии фотонов для пленок BaSi<sub>2</sub> [12]

Край собственного поглощения в таком случае был выявлен линейной аппроксимацией перед пересечением с осью абсцисс сходной  $\alpha=0$  и составил

1,3 эВ. Этот показатель приближается к теоретическим показателям ширины запрещенной зоны, приведенных в других работах [10, 11].

Коэффициент поглощения достигает максимума равного  $10^5 \text{ см}^{-1}$  при энергии 1,5 эВ. Это во всяком случае на два порядка выше, чем у простого Si [12].

## 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В СВЕРХВЫСОКОМ ВАКУУМЕ

### 2.1 Формирование тонких пленок в вакууме

В теориях зародышеобразования в тонких пленках необходимым этапом является соударением молекул пара с подложкой [13].

Большое значение при процессе испарения вещества в вакууме имеет термодинамическое равновесие. Условие данного равновесия состоит в том, что существование двух состояний вещества с одинаковой температурой и находящихся в контакте друг с другом протекает без значительных изменений со временем. Иначе говоря, это значит, что за все время прохождения данного процесса количество испаряющегося вещества равно количеству конденсирующегося вещества. Твердые тела и жидкости в таком случае характеризуются некоторым значением давлением паров, которое зависит лишь от температуры. В прочем эти скорости испарения не превышают определенного значения, пропорционального равновесному давлению пара. Данное давление насыщенного пара перед поверхностью конденсированной фазы даёт возможность давать оценку способности вещества к испарению, а также температуры. С помощью них определяются необходимые скорости для испарения [13].

Уравнение для потока атомов и молекул на подложку, находящуюся на расстоянии  $L$  от источника напыления, записывается в виде:

$$I = \frac{p(T)A}{\pi L^2 \sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (1)$$

где  $p(T)$  – равновесное давление паров напыляемого материала при температуре  $T$ ;

$A$  – на данной площади происходит сублимация или испарение;

$m$  – масса молекулы;

$k_B$  – константа Больцмана;

$T$  – температура.

Исходя из формулы (1) приходим к заключению, что время образования монослоя можно представить, в виде:

$$\tau = \frac{n_0}{I} = \frac{n_0 \sqrt{2\pi m k_B T}}{p(T)}, \quad (2)$$

где  $n_0$  – число атомов (молекул) в монослое.

Для получения стандартных скоростей напыления от 0,1 до 1 мс/мин на расстоянии  $L = 10$  см и с площади  $A = 0,5$  см<sup>2</sup>, необходимо равновесное давление паров около  $10^{-5}$  или  $10^{-4}$  Торр. Оценку температуры и давление паров можно оценить по данным исходя из графиков на рисунке 5 [14].

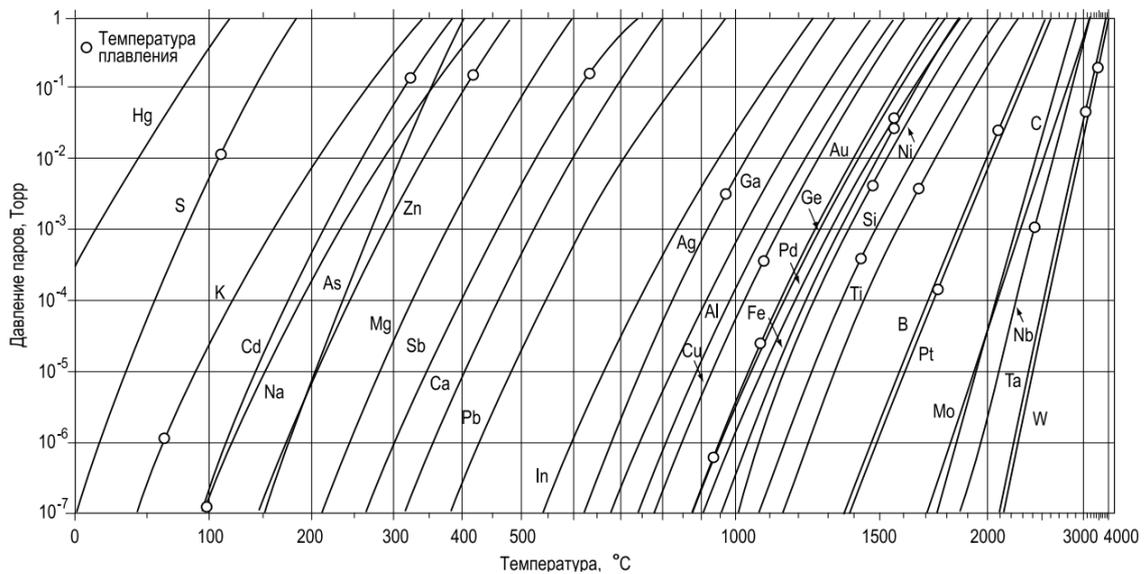


Рисунок 5 – Равновесное давление паров некоторых элементов как функция температуры [14]

После же столкновения молекулы могут:

- 1) адсорбироваться и крепко прикрепиться на подложке;
- 2) через определенное время после адсорбции испариться;
- 3) мгновенно десорбировать с подложки.

В общем случае атомы пара соударяются об поверхность подложки с энергиями значительно большими  $kT$ , где  $T$  – значение температуры подложки. Время, нужное для того чтобы соударяющийся атом потерял свою затратил кинетическую энергию и закрепится на подложке, порядка  $2/v$ , где  $v$  – частота колебаний решетки в подложке. Исходя из этого атом, со ударившись с подложкой, за некоторое количество колебаний решетки уменьшает большую часть своей избыточной энергии, и это приводит систему «пар-подложка» к термодинамическому равновесию [15].

Сплошная пленка получается только при очень высоких скоростях падения на подложку атомов, и поэтому взаимодействие между отдельными адсорбированными атомами нельзя не принять во внимание. Адсорбированные атомы могут перемещаться по поверхности, ударяясь с другими атомами, поэтому могут возникать скопления из адсорбированных атомов. Данные скопления называют зародышами. В отличие от отдельных атомов, они имеют малую устойчивость к испарению. Возрастание значений температуры подложки при иной скорости осаждения приводит к возрастанию размера критического зародыша, кроме того, островковая структура сохраняется до значительных средних толщин. Необходимо отметить, что при высоких температурах подложки есть вероятность, что получится барьер зародышеобразования для металлов, которые не имеют этого барьера при более низких температурах подложки. Скорость, при помощи которой создаются сверхкритические зародыши, быстро уменьшается с увеличением температуры. Это означает, что при больших температурах подложки пройдет более длительное время, прежде чем сформируется непрерывная пленка. Увеличение скорости осаждения приводит к увеличению скорости зародышеобразования, а также образованию более маленьких островков. Это означает, что в среднем непрерывная пленка формируется при меньших толщинах [15].

Тенденция к формированию островковой структуры возникает и усиливается при большей температуре подложки, в материале с малой температурой кипения, при небольшой скорости осаждения, при достаточно невысо-

кой связи между пленкой и подложкой, при высокой энергии поверхности в материале пленки либо при низкой энергии поверхности подложки. Далее после образования, присоединяя к себе атомы мигрирующие по поверхности подложки в поисках области с сильной связью, критический зародыш начинает расти. Как только островки станут в меру большими и встретятся друг с другом, на месте их соединения образуется граница зерен или одно зерно. На рисунке 6 представлена последовательность формирования зародышей и роста пленки вплоть до появления непрерывной пленки [15].

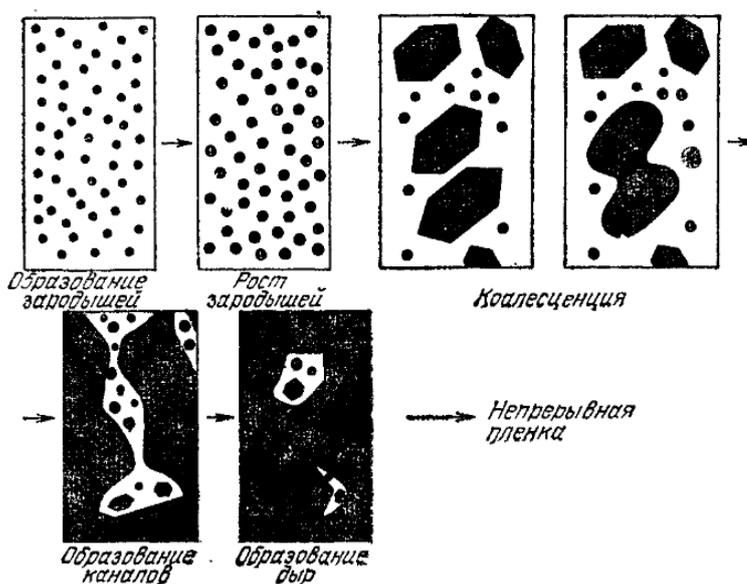


Рисунок 6 – Схема стадий роста пленок [15]

Общая механика роста поликристаллических слоев схожа с механизмом роста эпитаксиальных пленок, за исключением того, что срастающиеся островки в данном случае имеют свободную относительную ориентацию, она подчиняется случайному закону распределения. Фактором, который определяет размер зерен в готовой пленке, является процесс рекристаллизации, который происходит при коалесценции островков либо зародышей [15].

## 2.2 Методы легирования

Легирование любых полупроводников представляет собой такой процесс, при котором вводятся примеси или же создаются структурные дефекты

для направленного изменения электрических свойств полупроводника. Эти свойства зависят от разных факторов, в том числе от природы и концентрации введенных примесей доноров или акцепторов. 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 [16].

Возможны следующие способы легирования:

- 1) легирование уже выращенных кристаллов;
- 2) легирование кристаллов в процессе выращивания из жидкой фазы;
- 3) легирование кристаллов в процессе выращивания из газовой фазы.

Легирование уже выращенных кристаллов осуществляется методом диффузии примеси из внешней газовой, жидкой или твердой фаз, методом радиационного легирования и методом ионной имплантации [16].

В данной работе будет рассматриваться метод термодиффузионного легирования примеси. Такой выбор был обусловлен лабораторным обеспечением и оборудованием, которое имеется в распоряжении. Метод диффузии в технологии производства объемных легированных материалов не получил распространения из-за малых скоростей диффузии в кристаллах. Тем не менее, сами процессы диффузии играют большую роль в технологии получения и обработки полупроводниковых материалов и создании приборов на их основе. Сам метод заключен в том, что легирующая примесь приводится в соприкосновение с поверхностью монокристалла кремния. Монокристалл разогревается, и атомы примеси проникают внутрь монокристалла, замещая атомы кремния в решетке [16].

Одним из перспективных направлений в получении эффективных солнечных элементов на основе дисилицида бария является формирование тонкой пленки с дырочной проводимостью  $p\text{-BaSi}_2$  на кремниевой подложке с электронным типом проводимости  $n\text{-Si}$  [17].

В качестве легирующей примеси для получения дырочного типа прово-

димости обычно применяют один из самых распространенных и широко применяемых в производстве микроэлектроники элемент – бор. Этот выбор не только логически и теоретически обоснован, но хорошо согласуется с уже известными работами, описывающими формирование ФЭП на основе структуры p-BaSi<sub>2</sub>/n-Si легированной бором [18, 19].

Пример процесса термодиффузионного легирования, который выполняется в 2 этапа изображен на рисунке 7 [20].

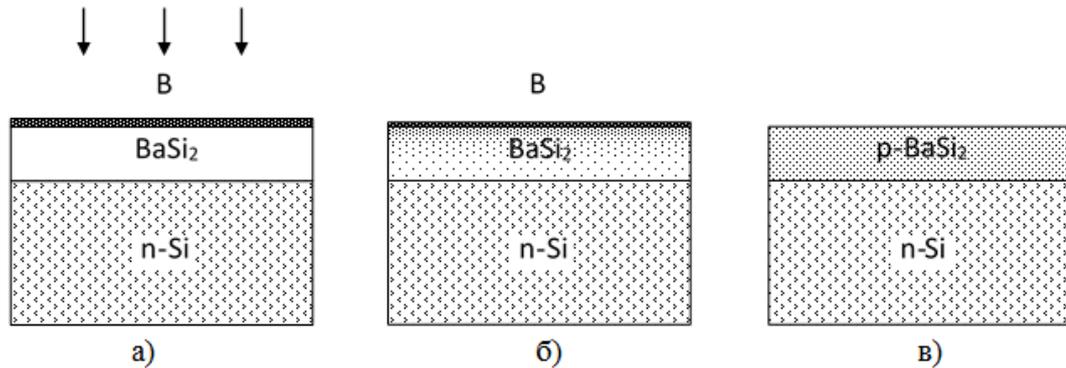


Рисунок 7 – Этапы процесса легирования, где: а – загонка; б – отжиг; в – конечный результат [20]

На первом этапе происходит напыление методом ТФЭ тонкого слоя легирующего элемента при относительно невысокой температуре подложки. Этот этап называют загонкой. На втором этапе проводят отжиг, где проходит высокотемпературный нагрев образца [20].

На этих этапах необходимо учитывать такие параметры как: толщина осажденной пленки, температура подложки на первом этапе, время и температура отжига на втором этапе. Так же на конечный результат легирования будет влиять непосредственно чистота самой поверхности и источника легирующей примеси [20].

## 3 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 3.1 Метод растровой электронной микроскопии

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) – прибор класса электронный микроскоп, предназначенный для получения изображения поверхности объекта с высокой пространственным разрешением, также информации о составе, строении и других свойствах приповерхностных слоев. Основан на принципе взаимодействия электронного пучка с исследуемым объектом [21].

Основой сканирующего электронного микроскопа служит электронная пушка и электронная колонна, функция которой состоит в формировании острорасфокусированного электронного зонда средних энергий (200 эВ – 50 кэВ) на поверхности образца. Прибор оснащен вакуумной системой, есть предметный столик, позволяющий перемещать образец минимум в трех направлениях. При взаимодействии электронов с образцом возникают несколько видов сигналов, каждый из которых улавливается специальным детектором. Изображения, продуцируемые микроскопом, могут быть построены с использованием различных сигналов, часто нескольких сигналов одновременно (во вторичных электронах, в отраженных электронах, рентгеновское изображение) [21].

Детекторы СЭМ позволяют отобразить и проанализировать излучение, возникшее в процессе взаимодействия, и частицы, изменившие энергию в результате взаимодействия электронного зонда с образцом. Исследование морфологии поверхности образцов проводилось на растровом электронном микроскопе высокого разрешения маркой в режиме вторичных электронов [21].

### 3.2 Метод рентгеноструктурного анализа

В основе рентгеноструктурного анализа (рентгенодифракционного анализа) лежит физическое явление – дифракция. В данном случае под дифракцией понимается явление сильного рассеяния волн на периодической решетке рассеивателя при определенных углах падения и длинах волн. Простей-

ший случай такого явления возникает при рассеянии света на дифракционной решетке. Аналогичное явление наблюдается при рассеянии рентгеновского излучения, используемого в рентгенофазном анализе, целью которого является идентификация вещества в смеси по набору его межплоскостных расстояний ( $d$ ) и относительным интенсивностями ( $I$ ) соответствующих линий на рентгенограмме. При этом интенсивные пики рассеяния наблюдаются тогда, как выполняется условие Вульфа-Брэгга (рисунок 8) [22]:

$$2d \cdot \sin 2\theta = n\lambda, \quad (3)$$

где  $d$  – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями;

$\theta$  – угол, под которым наблюдается дифракция;

$n$  – порядок дифракции;

$\lambda$  – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл, м.

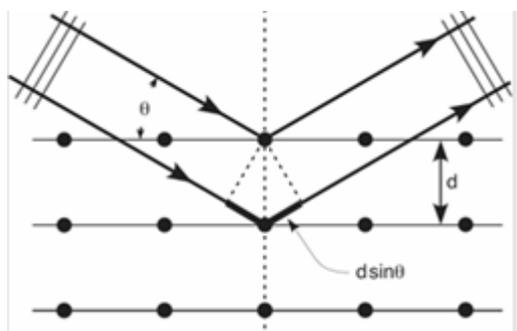


Рисунок 8 – Схема падения и отражения рентгеновского луча

В случае взаимодействия порошка с монохроматическими рентгеновскими лучами всегда найдется для каждого сорта плоскостей определенное число кристалликов, попавших в «отражающее» положение. В этом случае под углом  $\theta$  будет наблюдаться дифракционный максимум для данного сорта плоскостей, характеризующийся разной интенсивностью. Угловое положение максимума будет определяться значением  $d$ , а последнее – геометрией кристаллической решетки [22].

Каждая фаза обладает своей кристаллической решеткой и характеризуется только ей присущим набором межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$ , в этом случае на рентгенограмме присутствуют пики одного вещества.

Если исследуемый объект состоит из нескольких фаз, то каждой фазе будет соответствовать своя собственная дифракционная картина [22]. В этом случае на рентгенограмме присутствуют пики всех фаз образца. Интенсивность рефлексов каждой фазы будет зависеть от ее количества в исследуемой смеси и степени кристаллизации [22].

## 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 4.1 Оборудование для проведения эксперимента

#### 4.1.1 Прибор РНІ Model 590

При проведении эксперимента тонкие пленки получают в сверхвысоковакуумной установке РНІ-590 с базовым давлением  $10^{-7}$  Па. Установка показана на рисунке 9.

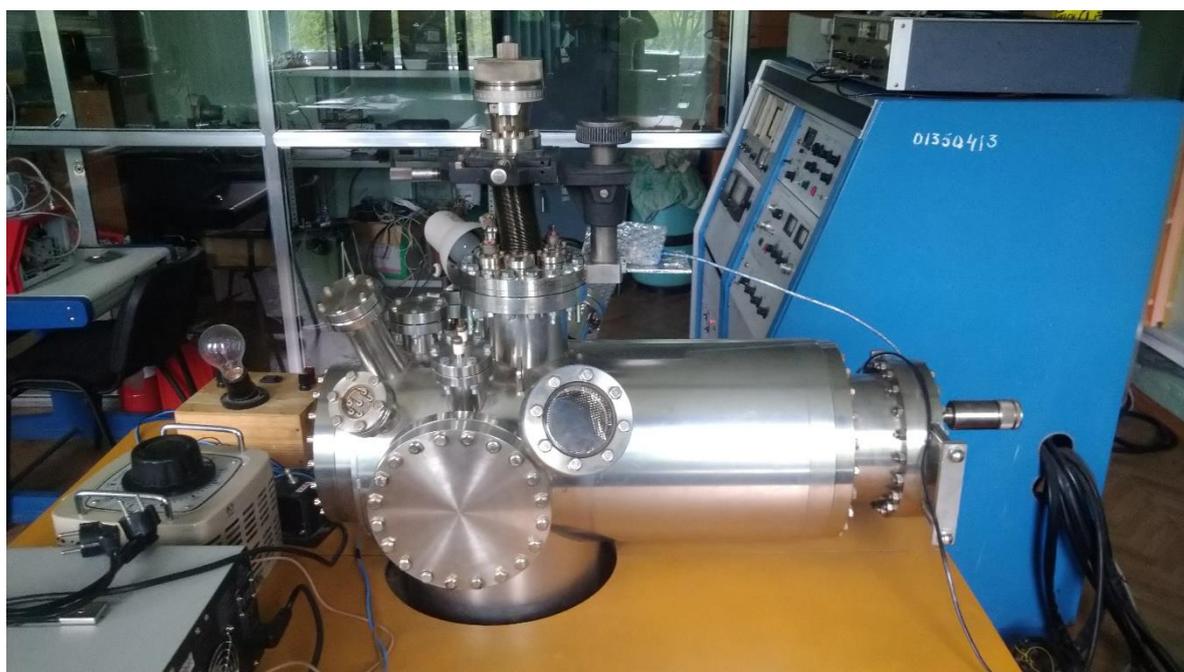


Рисунок 9 – СВВ установка

Установка состоит из СВВ камеры с несколькими портами, системы откачки и вентилей для перекрытия, оборудования для работы с образцами и оборудования для исследования поверхности, в которых находятся: системы управления, анализа поверхности и электрического питания. Центральной частью установки является аналитическая камера, которая выполнена из нержавеющей стали, необходимая, для проведения эксперимента, и для его визуального осмотра. На аналитической камере имеются порты разных размеров с фланцами, оснащенные токовводами, окнами для осмотра и трехкоординатным манипулятором. Вакумноплотное соединение обеспечивается с помощью сжатия между двумя идентичными фланцами уплотнительного

кольца: прокладки из меди высокой чистоты [23].

Чтобы получить глубокий вакуум в камере применяется высоковакуумный откачной пост. Пост состоит из высоковакуумных турбомолекулярных гибридных насосов; форвакуумных насосов различной производительности, системы электропитания и управления, обеспечивающей манипуляцию со всеми параметрами работы насосов, а также возможность подключения вакуумного датчика. Откачной пост закреплен в монолитном, маленьком переносном корпусе, на котором расположены все его отдельные части. Вакуумизация камеры проходит до давления равного  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па [23].

СВВ камера прибора РН-590 так же оснащена двухпролетным анализатором по типу «цилиндрическое зеркало», который приведен на рисунке 10 в виде схематического изображения. Он позволяет *in-situ* исследовать образцы методами ЭОС и СХПЭЭ, что и требуется при исследовании тонких пленок [23].

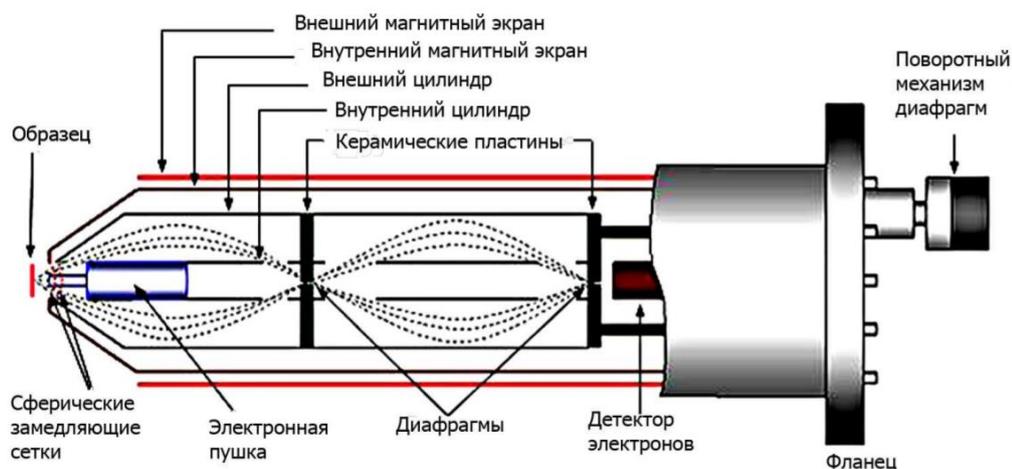


Рисунок 10 – Схема изображения двухпролетного анализатора типа «цилиндрическое зеркало» [23]

#### 4.1.2 Дифрактометр ДРОН-7

Рентгеновский дифрактометр ДРОН-7, показанный на рисунке 11, представляет собой стационарный прибор и выполнен в виде приборного каркаса, в нем располагаются основные блоки: рентгеновская трубка в за-

щитном кожухе, высоковольтный источник питания рентгеновской трубки, дифрактометрическая стойка с гониометром, блок детектирования, блок управления и сбора данных, блок управления приводом, защита от неиспользованного рентгеновского излучения. Он передоложен работать преимущественно на фазовый анализ, при этом исследуются изотропные поликристаллические образцы с прямой плоскостью [24].

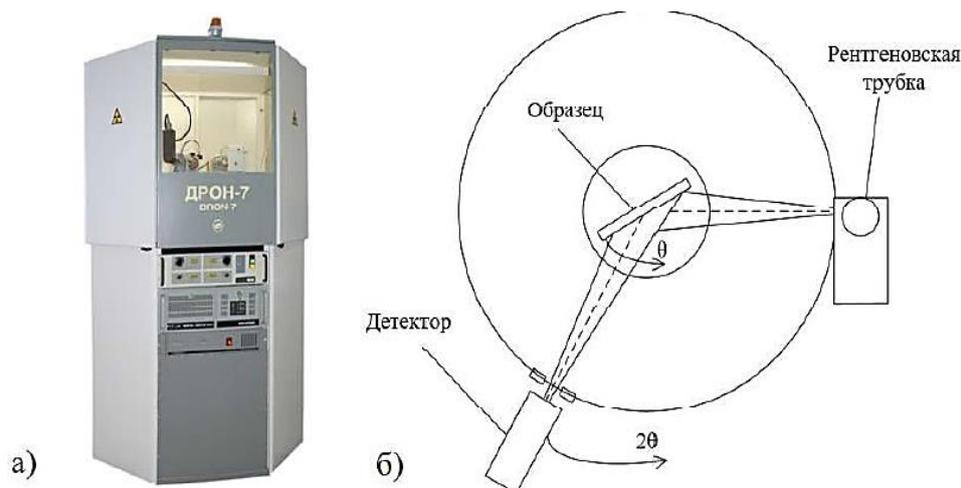


Рисунок 11 – а) Дифрактометр ДРОН-7, б) схема проведения анализа [24]

Работа дифрактометра заключается на дифракции рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристаллической решетки применяемого вещества. Регистрация дифракционной картины максимумов интенсивности от систем различных кристаллографических плоскостей осуществляется при вращении детектора и/или образца вокруг оси гониометра. Расходящийся пучок рентгеновских лучей отражается от кристаллографических плоскостей с индексами  $(hkl)$ , параллельных плоскости образца, и фокусируется на приемной щели детектора [24].

Управление дифрактометром, сбор данных и их обработка осуществляются с помощью ПК на предустановлено необходимое программное обеспечение – комплекс PDWin. Программа управления и сбора данных обеспечивает:

- 1) контроль состояния основных узлов и механизмов дифрактометра;
- 2) автоматическое построение кривой амплитудного распределения;
- 3) уточнение параметров элементарной ячейки;
- 4) пошаговое измерение дифракционного спектра в заданном угловом диапазоне и с заданной экспозицией в режимах  $\Theta$ ,  $2\Theta$  и  $2\Theta/\Theta$ -сканирования предварительная обработка данных [24].

#### **4.2 Формирование методом ТФЭ плёнок дисилицида бария на кремнии и исследование их методом РЭМ**

В лаборатории физики поверхности НОЦ АмГУ, где выполнялась работа, формирование плёнок в настоящий момент происходит методом твёрдофазной эпитаксии. Одновременное соосаждение бария и кремния позволяет исключить время на перемешивание слоев бария и кремния в процессе формирования пленки по сравнению с послойной ТФЭ [25].

Тонкие пленки  $\text{BaSi}_2$ , исследуемых образцов, были сформированы в сверхвысоковакуумной камере с базовым давлением  $10^{-7}$  Па. Для получения тонких пленок дисилицида бария, изготавливались пластинки размером 5 на 15 мм из шайб монокристаллического кремния FZN(111) с удельным сопротивлением от 50 до 75 Ом·см. Источник кремния изготавливался тех же размеров, из шайбы КДБ Si(111) с удельным сопротивлением от 5 до 15 Ом·см. Данный тип кремния, легированного бором, был выбран для получения плёнки дисилицида бария с легированной бором.

Сначала все образцы проходили RCA cleaning. Соотношение раствора, в котором происходило предварительное кипячение, приходилось как 5:1:1, где на 5 частей деионизированной воды приходится 1 часть аммиака водного и 1 часть пергидроля. Далее образцы проходили этап повторного кипячения, в котором на 6 частей деионизированной воды приходилась 1 часть водного раствора HCl и 1 часть пергидроля. Источник бария отчищался в гептане, сразу перед загрузкой в камеру. Источник барий помещался в танталовую ячейку с проколом.

Далее шел этап очистки для образцов и источников, который проводил-

ся уже после загрузки в СВВ-камеру. Для источника и подложек кремния первая очистка проходила в форме дегазации занявшая 6 часов с температурой 600 °С, а дальше происходила высокотемпературная чистка кремниевых пластин с температурой 1250 °С в виде трех «вспышек» длительностью 1 с. каждая. Охлаждение образцов заняло 10 минут.

Полученные образцы формировались в СВВ камере с базовым давлением  $10^{-7}$  Па методом твердофазной эпитаксии по следующей методике:

1) Формирование 20 нм затравочного слоя дисилицида бария, соосаждением бария и кремния со скоростью 0,6 и 0,4 нм/мин при температуре подложки 600 °С.

2) Осаждение пленки до 100 нм с помощью соосаждения бария и кремния с такими же скоростями при комнатной температуре.

3) Рекристаллизация путем прогрева общая для всех образцов при 600°С и повторная при 600 °С (образец №1), 700 °С (образец №2) и 800 °С (образец №3), каждая рекристаллизация проводилась в течении часа.

4) Охлаждение образцов в течении 10 минут до комнатной температуры.

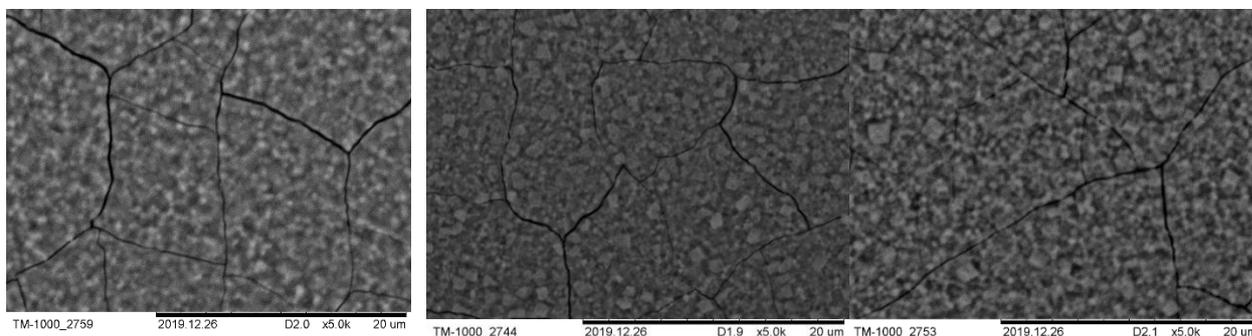
Данные о формировании образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Условия формирования образцов № 1-3

Образец	№ 1 h=120 нм	№ 2 h=120 нм	№ 3 h=120 нм
Формирование затравочного слоя	20 нм		
Осаждение плёнки	100 нм		
Рекристаллизация (общая при T= 600 °С, t=1 час, и, повторная в таблице)	T= 600 °С t=1 час	T= 700 °С t=1 час	T= 800 °С t=1 час
Охлаждение	10 минут		

Морфология поверхности образцов была изучена с помощью растрового электронного микроскопа HITACHI TM1000 с разрешением 100 нм/пиксель, результат показан на рисунке 12.

Из РЭМ-изображений видно, что на поверхности образцов №1, №2 и №3 наблюдаются зёрна размерами от 200 до 300 нм с редкими кристаллитами до 2 микрометров и сетка трещин, которая образуется вследствие несовпадения эпитаксиальных соотношений пленки дисилицида бария и подложки кремния, а также из-за разных коэффициентов термического расширения кремния и дисилицида бария.



1)

(2)

(3)

Рисунок 12 – РЭМ изображения образцов №1, №2 и №3, сформированных методом твердофазной эпитаксии при соосаждении Ba и Si на подложку Si(111)

Таким образом, анализ РЭМ изображений показал, что полученные плёнки дисилицида бария не обладают достаточной адгезией к подложке кремния. Возможно, для большей адгезии необходимо увеличить время охлаждения образцов после их рекристаллизации, так как при этом, времени будет достаточно для перестройки гетерограницы при сжатии с разной скоростью пленки бария и подложки кремния.

#### **4.3 Рентгеноструктурный анализ пленок дисилицида бария**

На рисунке 13 показаны спектры рентгеновской дифракции, измеренные в области  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $90^\circ$  для образцов тонких пленок  $BaSi_2$  на кремнии.

Из рентгеновских спектров образцов № 1, 2, 3 можно предположить, что термический отжиг при 600, 700 и 800 °С привел к образованию поликристаллических пленок  $\text{BaSi}_2$  с орторомбической структурой. Все линии на спектре относятся к  $\text{BaSi}_2$ . Линии достаточно хорошо видны; мала полуширина, указывает на большую степень кристалличности. Таким образом данные образцы пленок поликристалличны. Основной является ориентация (411). Линия самой высокой интенсивности соответствует отражению от плоскости (211), также как и у эталона. Если соотнести относительные интенсивности линий, которые совпадают с числом отражающих плоскостей в определенном направлении, для эталона и осажденных пленок, то можно обнаружить, что отражение от плоскостей (112) и (013) намного меньше, чем в эталоне. Интенсивности других линий близки к эталону. Ниже приведён расчёт периодов решетки для образцов и эталона. Поэтому для него из известных значений межплоскостных расстояний для разных индексов Миллера, представленных в таблицах 2-4, были составлены системы уравнений. Для образца под номером 1 были взяты значения межплоскостных расстояний для периодов (201), (211) и (004), для образца под номером 2 (112), (110), (013), для образца под номером 3 (111), (411), (401).

Таблица 2 – Значения межплоскостных расстояний

в Å

Индексы Миллера			Эталон	Образец № 1
h	k	l		
2	0	1	4,165	4,153
2	1	1	3,542	3,538
4	1	1	2,083	2,082

Системы уравнений для эталона и образца № 1:

$$\begin{cases} 0,087 = 4/b^2 \\ 0,089 = 1/b^2 + 9/c^2 \\ 0,0197 = 1/a^2 + 1/c^2 \end{cases} \quad (4)$$

$$\begin{cases} 0,087 = 4/b^2 \\ 0,0898 = 1/b^2 + 9/c^2 \\ 0,02 = 1/a^2 + 1/c^2 \end{cases} \quad (5)$$

Таблица 3 – Значения межплоскостных расстояний

в Å

Индексы Миллера			Эталон	Образец № 2
h	k	l		
2	0	1	4,164	4,160
2	1	1	3,541	3,537
4	1	1	2,084	2,084

Система уравнений для образца № 2:

$$\begin{cases} 0,089 = 4/b^2 \\ 0,121 = 9/a^2 + 1/c^2 \\ 0,25 = 4/a^2 + 9/b^2 \end{cases}$$

Таблица 4 – Значения межплоскостных расстояний

в Å

Индексы Миллера			Эталон	Образец № 3
h	k	l		
2	1	1	3,541	3,540
0	0	4	2,883	2,884
1	1	2	3,931	3,927

Система уравнений для образца № 3:

$$\begin{cases} 0,182 = 9/a^2 + 9/c^2 \\ 0,0899 = 4/b^2 \\ 0,27 = 9/b^2 + 9/c^2 \end{cases} \quad (6)$$

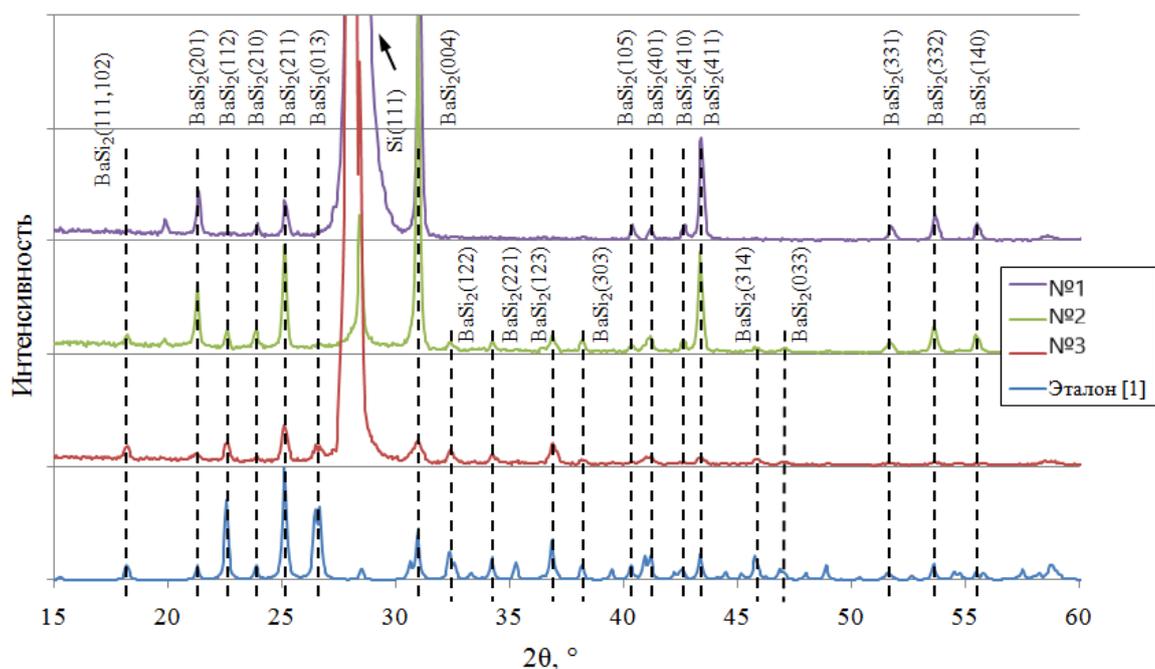


Рисунок 13 – Рентгеновские спектры образцов 1-3

Кристаллическая решетка  $BaSi_2$  немного искажена по сравнению с эталоном  $BaSi_2$  [26]. Межплоскостные расстояния ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) меньше для всех образцов (таблица 5). В таблице 5 указаны вычисленные из межплоскостных расстояний постоянные решетки орторомбического дисилицида бария для эталонного поликристаллического образца и пленок в образцах № 1, № 2 и № 3. Главная часть элементарной ячейки для всех пленок  $BaSi_2$  также была меньше, чем для обычной ячейки дисилицида бария. Все полученные пленки сжимаются во всех плоскостях элементарной ячейке. Наименьший объем элементарной ячейки заметен для образца, сформированного при  $800^\circ\text{C}$ , имеющего максимальное сжатие решетки ( $-2,50\%$ , таблица 5). Если принять во внимание, что толщина пленки в образце при  $T=800^\circ\text{C}$  значительно уменьшилась по сравнению с пленкой при  $T=600^\circ\text{C}$  и  $T=700^\circ\text{C}$ , то можно предположить большую передислокацию структуры пленки исходя из десорбции значительной части бария и роста адсорбата кремния на подложке. В таком случае возрастания размера зерен  $BaSi_2$  в конечном итоге не наблюдается. Для остальных образцов такой процесс сжатия тоже был виден, но доля атомов кремния, образовывала кластеры кремния между зернами дисилицида бария.

Таблица 5 – Параметры элементарной ячейки сформированных пленок BaSi<sub>2</sub> для образцов, полученных методом твердофазной эпитаксии при соосаждении

Образец	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$\varepsilon, \%$
Эталон BaSi <sub>2</sub>	9,009	6,778	11,602	708,452	0
№1 T=600 °C	8,909	6,749	11,504	691,778	-2,353
№2 T=700 °C	8,920	6,724	11,533	691,839	-2,345
№3 T= 800 °C	8,953	6,687	11,536	690,734	-2,501

Методом РСА показано, что основной является ориентация (411), выявлено, что отражение от плоскостей (112) и (013) значительно меньше, чем в эталоне, а интенсивности остальных линий близки к эталону.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы методом твердофазной эпитаксии были сформированы три образца, содержащие 120 нм пленки дисилицида бария на Si (111). Отличие в формировании образцов заключалось в температуре их рекристаллизации. Так, при 600 °С был получен образец №1, при 700 °С – образец №2 и при 800 °С – образец №3. Все образцы прошли исследование методами РЭМ и РСА.

1) Методом РСА показано, что все образцы содержат плёнки  $\text{BaSi}_2$ , при этом для образцов №1 и №2 основной ориентацией является плоскость (411), а для образца №3 – (211). Выявлено, что отражение от плоскостей (112) и (013) у образцов значительно меньше, чем в эталоне, в тоже время интенсивности остальных линий близки к эталону. Таким образом, все три образца содержат поликристаллические плёнки  $\text{BaSi}_2$  орторомбической структуры.

2) Методом РЭМ показано наличие дефектов и шероховатостей у всех трёх образцов, формировавшихся с использованием метода твердофазной эпитаксии. Анализ РЭМ изображений показал, что полученные плёнки дисилицида бария не обладают достаточной адгезией к подложке кремния.

Предложено: для большей адгезии необходимо увеличить время охлаждения образцов после их рекристаллизации, так как при этом, времени будет достаточно для перестройки гетерограницы при сжатии с разной скоростью пленки дисилицида бария и подложки кремния.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Дубов, В.Л.  $BaSi_2$  — перспективный материал для фотоэлектрических преобразователей (обзор) / В.Л. Дубов, Д.В. Фомин. // Успехи прикладной физики. – 2016. № 6. – С. 599-605.
- 2 Suemasu, T. Exploring the potential of semiconducting  $BaSi_2$  for thin-film solar cell applications / T. Suemasu, N. Usami. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2017. № 50. – P. 1-18.
- 3 Галкин, Н. Г. Электронная структура и моделирование диэлектрической функции эпитаксиальных пленок  $\beta-FeSi_2$  на  $Si(111)$  / Н. Г. Галкин, А. М. Маслов, А. О. Таланов // Институт автоматизации и процессоров управления Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2001. – С. 6
- 4 Imai, Y. Epitaxial Growth of Semiconducting  $BaSi_2$  Thin Films on  $Si(111)$  Substrates by Reactive Deposition Epitaxy / Y. Inomata, T. Nakamura, T. Suemasu, F. Hasegawa // Institute of Applied Physics – 2004. – P. 4155–4156
- 5 Imai, Y. Energetics of alkaline–earth metal silicides calculated using a first–principle pseudopotential method / Y. Imai, A. Watanabe // National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. – 2001. – P.9.
- 6 Arnaud, B. Local–field and excitonic effects in the calculated optical properties of semiconductors from first–principles / B. Arnaud, M. Alouani // Institut de Physique et Chimie des Materiaux. – 2001. – P. 14.
- 7 Фомин, Д. В. Формирование тонких пленок  $Ba$  на  $Si(111)$  и исследование / Д. В. Фомин, В. Л. Дубов, Д. А. Безбабный // АмГУ. – 2014. – С. 42
- 8 Альтман Ю. Военные нанотехнологии. Возможности применения и превентивного контроля вооружений / Ю. Альтман // Техносфера – 2006.
- 9 Evers, J. Transformation of Three-Connected Silicon in  $BaSi_2$  / J. Evers // Journal of Solid State Chemistry. – 1980. – No. 32 – P. 77-86.
- 10 Migas, D. V. Isostructural  $BaSi_2$ ,  $BaGe_2$  and  $SrGe_2$ : electronic and opti-

cal properties / D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, V. E. Boriscenko // Phys. Stat. Sol. – 2007. – No. 7 – P. 2611–2618.

11 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.

12 Morita, K. Optical and electrical properties of semiconducting BaSi<sub>2</sub> thin films on Si substrates grown by molecular beam epitaxy / K. Morita, Y. Inomata, T. Suemasu // Thin Solid Films – 2006. – No. 508 – P. 363–366.

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

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

15 Технология тонких пленок (справочник): пер. с англ. / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга - М.: Сов. радио, 1977. - Т.2. – 768 с.

16 Курносов, А. И. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем / А. И. Курносов, В. В. Юдин – М.: Высш шк., 1986. – 368 с.

17 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.

18 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.

19 Ajmal Khan, M. In-situ heavily p-type doping of over 10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup> in semiconducting BaSi<sub>2</sub> thin films for solar cells applications / M. Ajmal Khan, K. O. Hara, W. Du, M. Baba, K. Nakamura, M. Suzuno, K. Toko, N. Usami, T. Suemasu

// Appl. Phys. Lett. – 2013. – №102 – P. 112107-1- 112107-3.

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

21 Morita, K. Optical and electrical properties of semiconducting BaSi<sub>2</sub> thin films on Si substrates grown by molecular beam epitaxy / K. Morita, Y. Inomata, T. Suemasu // Institute of Applied Physics. – 2005. – P. 363-366.

22 Jozwiak, W.K. Reduction Behavior of Iron Oxides in Hydrogen and Carbon Monoxide Atmospheres / W.K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T.P. Maniecki, W. Ignaczak, W. Maniukiewicz // Applied Catalysis A– 2007. – №326 – P. 17-27.

23 Фомин, Д.В. Экспериментальные методы физики твердого тела : учебное пособие / Д.В. Фомин. – М. : Директ-Медиа, 2014. – 185с.

24 Шамрай В. Ф. Опыт использования дифрактометра ДРОН-7 с приставкой ПГТМ для исследования текстур / В.Ф. Шамрай, В.А. Лифшиц, В.Н. Серебряный, О.Е. Грушко// ВИАМ. – 2008. – С. 10.

25 Кириладш, А. И. Фотоэлектронные преобразователи на основе пористого арсенида галлия/ А. И. Кириладш, С. В. Симченко, В. В. Кидалов// Физическая инженерия поверхности. – 2012. – Т. 10. – № 2. – С. 217-220.

26 Coey, J.M.D. Reduction Behavior of Iron Oxides in Hydrogen and Carbon Monoxide Atmospheres / J.M.D. Coey, C.L. Chien // Half-Metallic Ferromagnetic Oxides, MRS Bulletin – 2003. – №28 – P. 720-724.