

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

Институт компьютерных и инженерных наук
Кафедра физики
Направление подготовки 03.04.01 – Прикладные математика и физика
Направленность (профиль) образовательной программы – Физика твердого тела

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Зав. кафедрой
_____ Е.В. Стукова
« ____ » _____ 2024 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: Формирование полупроводниковых пленок силицида магния на кремнии и исследование их оптических и электронных свойств

Исполнитель студент группы 2112-ом	_____	А.В. Поляков
	(подпись, дата)	
Руководитель канд. физ.-мат. наук, доцент	_____	Д.В. Фомин
	(подпись, дата)	
Руководитель магистер- ской программы	_____	Е.В. Стукова
	(подпись, дата)	
Нормоконтроль	_____	И.В. Верхотурова
	(подпись, дата)	
Рецензент	_____	А.Ю. Милинский
	(подпись, дата)	

Благовещенск 2024

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

Институт компьютерных и инженерных наук
Кафедра физики

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой
_____ Е.В. Стукова
« ____ » _____ 2024 г.

З А Д А Н И Е

К выпускной квалификационной работе студента Полякова Алексея Вячеславовича

1. Тема выпускной квалификационной работы: Формирование полупроводниковых плёнок силицида магния на кремнии и исследование их оптических и электронных свойств

(утверждено приказом от 21.05.2024 № 1323–уч)

2. Срок сдачи студентом законченной работы (проекта) 14.06.2024

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: статьи по формированию тонких плёнок Mg_2Si , статьи и монографии о методах исследования тонких плёнок

4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих к разработке вопросов): формирование тонких плёнок Mg_2Si на Si (111) методом реактивной эпитаксии послойным осаждением при $T_p = 250$ °С; контроль роста плёнок методами электронной оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами; исследование оптических свойств сформированных плёнок методами рамановской, ИК-колебательной и ИК-УФ-спектроскопии; расчёт ширины запрещённой зоны непрямых и прямых переходов для сформированных плёнок; исследование сформированных плёнок методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии.

5. Перечень материалов приложения (наличие чертежей, таблиц, графиков, схем, программных продуктов, иллюстративного материала и т.п.): нет

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

7. Дата выдачи задания 21.05.2024

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

Задание принял к исполнению (дата): 21.05.2024

(подпись студента)

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация содержит 73 с., 59 рисунков, 7 таблиц, 44 источника.

ТОНКИЕ ПЛЁНКИ, СИЛИЦИД МАГНИЯ, РЕАКТИВНАЯ ЭПИТАКСИЯ, ПОСЛОЙНОЕ ОСАЖДЕНИЕ, ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, ШИРИНА ЗАПРЕЩЁННОЙ ЗОНЫ, НЕПРЯМЫЕ И ПРЯМЫЕ ПЕРЕХОДЫ, ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Целью магистерской диссертации является определение оптических, электронных свойств и морфологии поверхности полупроводниковых плёнок силицида магния, сформированных на кремнии.

В работе представлены результаты формирования и исследования трёх образцов, содержащих тонкие плёнки Mg_2Si , перспективного материала для датчиков оптоэлектроники. Тонкие плёнки Mg_2Si были сформированы методом реактивной эпитаксии на Si (111) при температуре прогрева подложек $T_{\text{п}} = 250$ °С. Исследование элементного состава и характера проводимости на этапе формирования плёнок проводилось методами электронной оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами соответственно. Для исследования оптических свойств сформированных плёнок использовались методы рамановской, ИК-колебательной и ИК-УФ спектроскопии. На основе данных ИК-УФ спектроскопии выполнялся расчёт ширины запрещённой зоны не прямых и прямых переходов плёнок. Для не прямых переходов для первого образца она составляет 0,70 эВ; для второго – 0,80 эВ; для третьего – 0,77 эВ. Для прямых переходов значения ширины запрещённой зоны для первого образца составляют 0,93 и 1,08 эВ, для второго – 1,03 и 1,13 эВ, для третьего – 1,00 и 1,11 эВ. Исследование морфологии поверхности плёнок Mg_2Si проводилось методом атомно-силовой микроскопии. В результате исследования скола образцов методом сканирующей электронной микроскопии определена фактическая толщина плёнок Mg_2Si .

ОБОЗНАЧЕНИЯ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ

АСМ – атомно-силовая микроскопия;

ГЦК-решётка – гранецентрированная кубическая решётка;

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия;

КРС – комбинационное рассеяние света;

КТ – комнатная температура;

СВВ камера – сверхвысоковакуумная камера;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

УФ-спектроскопия – ультрафиолетовая спектроскопия.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	7
1 Анализ свойств и методов формирования тонких плёнок Mg_2Si , выполненный на основе литературного обзора	9
1.1 Структурные свойства Mg_2Si	9
1.2 Оптические и электронные свойства тонких плёнок Mg_2Si	11
1.3 Методы формирования тонких плёнок Mg_2Si	17
2 Методы исследования тонких плёнок	20
2.1 Метод электронной оже-спектроскопии	20
2.2 Метод спектроскопии характеристических потерь энергии электронами	22
2.3 Метод рамановской спектроскопии	24
2.4 Методы ИК-колебательной и ИК-УФ спектроскопии	26
2.5 Метод атомно-силовой микроскопии	28
2.6 Метод сканирующей электронной микроскопии	31
3 Анализ результатов исследований тонких плёнок Mg_2Si , сформированных на Si (111)	34
3.1 Подготовка подложек и источников к формированию тонких плёнок	34
3.2 Формирование тонких плёнок Mg_2Si на Si (111)	36
3.3 Разработка устройства для автоматической коммутации нагрузки в вакууме	37
3.4 Контроль роста плёнок методами электронной оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами	43
3.5 Исследование оптических свойств сформированных плёнок методами рамановской, ИК-колебательной и ИК-УФ спектроскопии	49
3.6 Расчёт ширины запрещённой зоны сформированных плёнок на основе данных ИК-УФ спектроскопии	56
3.7 Исследование морфологии поверхности сформированных плёнок методом атомно-силовой микроскопии	59

3.8 Определение толщины сформированных плёнок методом сканирующей электронной микроскопии	62
Заключение	66
Библиографический список	69

ВВЕДЕНИЕ

Невозможно представить жизнь человечества без электричества, так как роль электроэнергетики как для отдельного человека, так и всего населения Земли, огромна. Ведь с использованием электрической энергии связано обеспечение функционирования научной, образовательной, промышленной, транспортной и других сфер деятельности человека. Электричество обеспечивается электроустановками. В состав установок входят различные узлы, в том числе и схемы с оптическими датчиками, выполненными на основе полупроводников. С каждым годом состав электроустановок усложняется. В связи с этим при эксплуатации возникает вероятность электротравматизма и возникновения пожаров в случае короткого замыкания. Именно поэтому во избежание данных последствий электроустановки оснащают релейной защитой, которой должны быть свойственны надёжность и быстрдействие. На сегодняшний день, в связи с развитием современных технологий полупроводникового производства, популярны оптронные модули релейной защиты. Это связано с тем, что оптронные модули представляют собой гальваническую развязку, а также для них характерны простота конструкции, надёжность и компактность.

Помимо электроэнергетики, оптические датчики получили широкое распространение в других отраслях промышленности, в частности, в нефтегазовой. Там они используются для контроля температуры, перепадов давления и регистрации уровня жидкости или газа в ёмкостях и трубах. Использование оптодатчиков в узлах нефтегазового оборудования важно не только для предотвращения различных нештатных ситуаций, но и автоматизации различных производственных процессов.

Общим для описанных выше отраслей является то, что оптические датчики используются в блоках анализа и управления отдельными цепочками, реализующими различные производственные процессы. Оптодатчикам свойственны долговечность, высокая скорость срабатывания, низкое потребление энергии.

В настоящее время широкое применение для этих датчиков получили следующие материалы: кремний, арсенид галлия и другие. Также в качестве материала для оптодатчиков используются соединения металлов с кремнием в виде тонких плёнок. Это связано с тем, что веществам в низкоразмерном состоянии свойственно проявление квантово-размерных эффектов. В частности, огромный интерес у исследователей в научной сфере с точки зрения оптических датчиков вызывают тонкие плёнки Mg_2Si . Это обусловлено тем, что для плёнок данного полупроводника характерны такие оптические и электронные свойства, как проявление фоточувствительности в широкой области спектра излучения и наличие малой величины ширины запрещённой зоны. В то же время, перспективность применения низкоразмерного силицида магния в качестве материала для оптодатчиков связана с тем, что магний и кремний являются широкодоступными элементами на Земной коре. Важно отметить, что одноэлементные вещества, входящие в состав соединения Mg_2Si , являются экологически чистыми и нетоксичными.

Исходя из вышенаписанного, целью данной работы является – определение оптических, электронных свойств и морфологии поверхности полупроводниковых плёнок силицида магния, сформированных на кремнии.

Для достижения вышеуказанной цели были поставлены следующие задачи:

- 1) сформировать тонкие плёнки Mg_2Si на Si (111) методом реактивной эпитаксии послойным осаждением при $T_{\text{п}} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 2) осуществить контроль роста плёнок методами электронной оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами;
- 3) исследовать оптические свойства сформированных плёнок методами рамановской, ИК-колебательной и ИК-УФ спектроскопии;
- 4) провести расчёт ширины запрещённой зоны непрямых и прямых переходов для сформированных плёнок;
- 5) исследовать сформированные плёнки методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии.

1 АНАЛИЗ СВОЙСТВ И МЕТОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЁНОК Mg_2Si , ВЫПОЛНЕННЫЙ НА ОСНОВЕ ЛИТЕРАТУРНОГО ОБЗОРА

1.1 Структурные свойства Mg_2Si

Объектом исследования магистерской диссертации является Mg_2Si и, в частности его тонкие плёнки. Рассмотрим вначале объёмный силицид магния. Анализ статей [1 – 3] показал, что в зависимости от давления, кристаллической решётке объёмного Mg_2Si свойственны различные сингонии: кубическая (от 0 до 7,5 ГПа), ромбическая (от 7,5 до 21,3 ГПа), гексагональная (от 21,3 до 34,0 ГПа), моноклинная (от 34,0 до 76,0 ГПа).

По результатам анализа источников [1 – 3] можно заключить, что объёмный Mg_2Si имеет кубическую решётку, для которой характерна стабильность при величине P ниже 7,5 ГПа. Также эта структура является наиболее выгодной с точки зрения термодинамического равновесия. Это обусловлено высокой температурой плавления (1087 °C) описанного выше полупроводникового вещества (рисунок 1) [4].

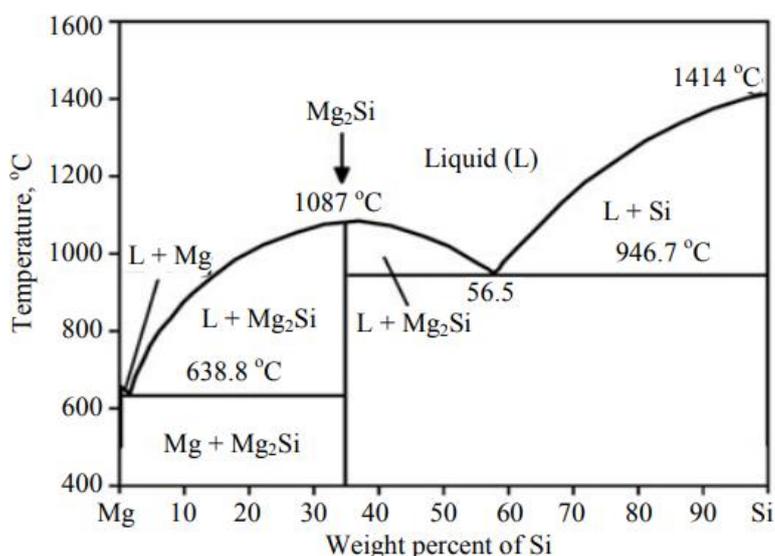


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма двойной системы Mg – Si [4]

Согласно источникам [2; 3; 5] кристаллическая решётка с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ является гранецентрированной кубической (ГЦК). Расположение атомов магния и кремния представлено на модели данной кристаллической решётки (рисунок 2).

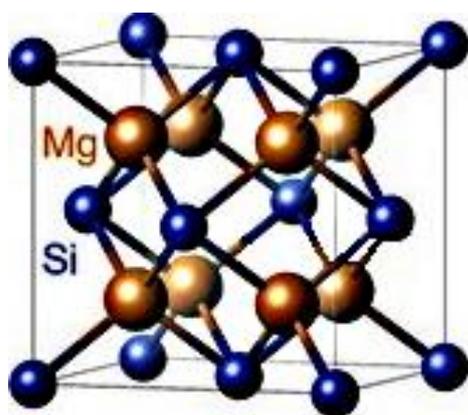


Рисунок 2 – Модель ГЦК решётки объёмного Mg_2Si [3]

Однако наибольший интерес с точки зрения оптоэлектроники представляют тонкие плёнки Mg_2Si . У тонких плёнок Mg_2Si , имеющих толщину одного 2D-слоя, кристаллическая структура отлична по отношению к структуре Mg_2Si в объёмном состоянии. По данным работ [6; 7] эти плёнки имеют гексагональную двумерную кристаллическую решётку. В источнике [7] указано, что для тонких плёнок Mg_2Si свойственна стабильность двумерной структуры в искажённой гексагональной фазе. Модель атомной решётки тонкой плёнки Mg_2Si с поверхностной фазой $^{2/3}\sqrt{3}$ -R30° на Si представлена на рисунке 3.

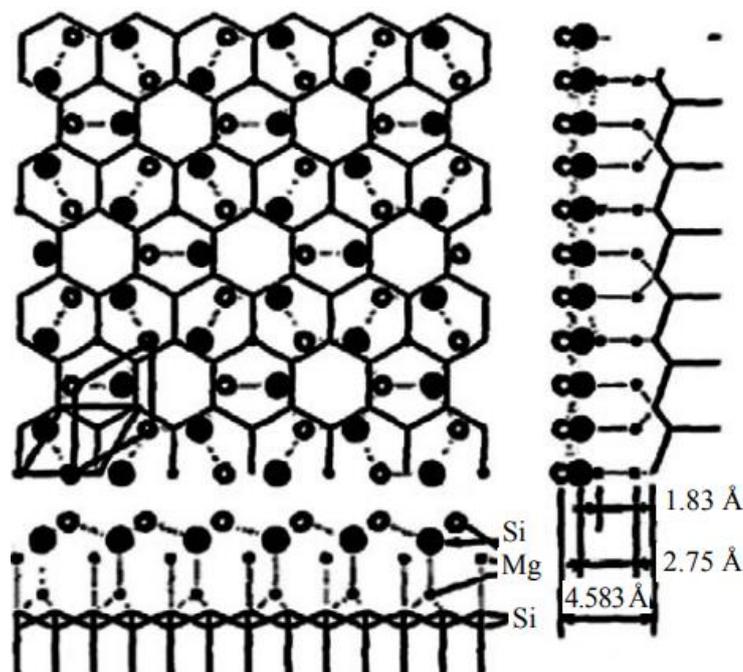


Рисунок 3 – Модель атомной решётки тонкой плёнки Mg_2Si с поверхностной фазой $^{2/3}\sqrt{3}$ -R30° на Si [6]

Тонким плёнкам Mg_2Si , состоящих из некоторого количества 2D-слоёв (двух и более), свойственна стабильность трёхмерной кристаллической структуры, а именно кубической решётки (рисунок 2). Величина периода ГЦК решётки силицида магния лежит в пределах от $6,338 \cdot 10^{-10}$ до $6,390 \cdot 10^{-10}$ м [1; 8].

1.2 Оптические и электронные свойства тонких плёнок Mg_2Si

Рассмотрим оптические и электронные свойства тонких плёнок Mg_2Si на основе работ [1; 6; 9 – 23]. Эти плёнки, согласно источникам [1; 9; 10], фоточувствительны в интервале длин волн от 200 до 2100 нм. Низкоразмерному силициду магния свойственен максимальный коэффициент поглощения во всём диапазоне фоточувствительности, значение которого, согласно статье [11], составляет 96 %. Данные факты свидетельствуют о перспективности применения тонких плёнок Mg_2Si в качестве материала для оптических датчиков.

Проанализировав статьи [1; 6; 12] было установлено, что в результате облучения гетероструктур Mg_2Si/Si светом ближней инфракрасной и видимой области свойственна фотолюминесценция в ближнем ИК- и видимом диапазонах (от 1100 до 1500 нм и от 580 до 630 нм соответственно) происходит их фотолюминесценция. При этом максимумы фотолюминесценции соответствуют одним и тем же значениям длин волн независимо от температуры. На рисунке 4 представлены спектры люминесценции этих гетероструктур в диапазоне длин волн от 1300 до 1500 нм.

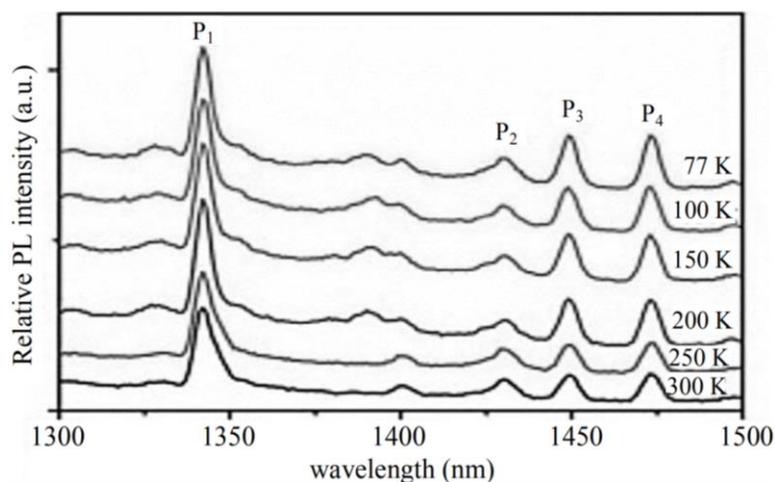


Рисунок 4 – Графики зависимости интенсивности пика люминесценции Mg_2Si/Si от длины волны [12]

На рисунки 4 видно, что с изменением температуры в сторону её увеличения интенсивности пиков люминесценции уменьшается. При этом среди четырёх перечисленных максимумов наиболее выраженным является пик P_1 , соответствующий длине волны 1342 нм. Вышеописанные факты позволяют рассматривать гетероструктуру Mg_2Si/Si в качестве перспективного материала для оптоэлектронных датчиков [1; 12].

Оптимальными методами исследования оптических свойств тонких плёнок силицида магния являются рамановская, ИК-колебательная и ИК-УФ спектроскопия. В статье [13] приведены примеры спектров, полученных при исследовании Mg_2Si в тонкоплёночном состоянии, с использованием метода рамановской спектроскопии. Эти спектры представлены на рисунке 5.

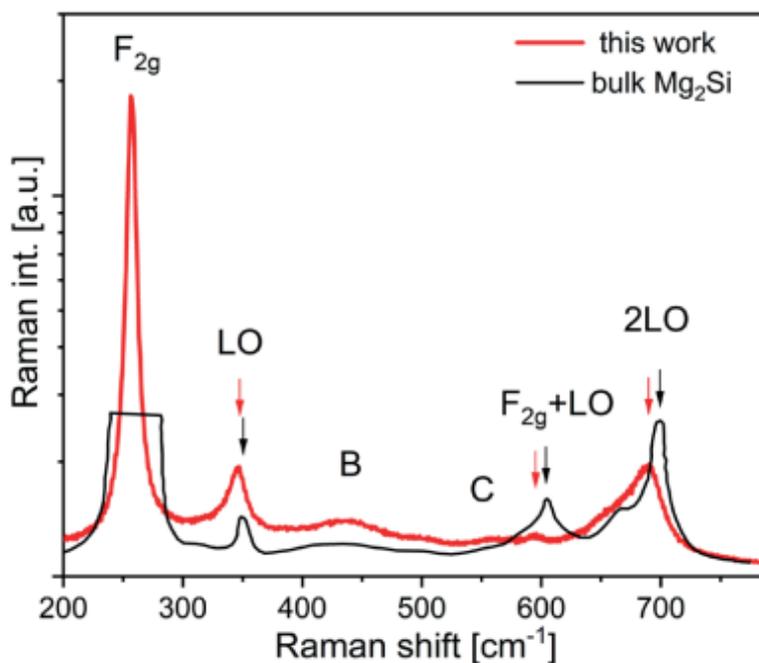


Рисунок 5 – Примеры рамановских спектров образцов, содержащих в своём составе Mg_2Si [13]

На графиках, представленных на рисунке 5, максимумы при значениях рамановского сдвиге 258 и 348 cm^{-1} соответствуют Mg_2Si .

В работе [14] представлены результаты исследования образцов, содержащих Mg_2Si , методом ИК-колебательной спектроскопии (рисунок 6).

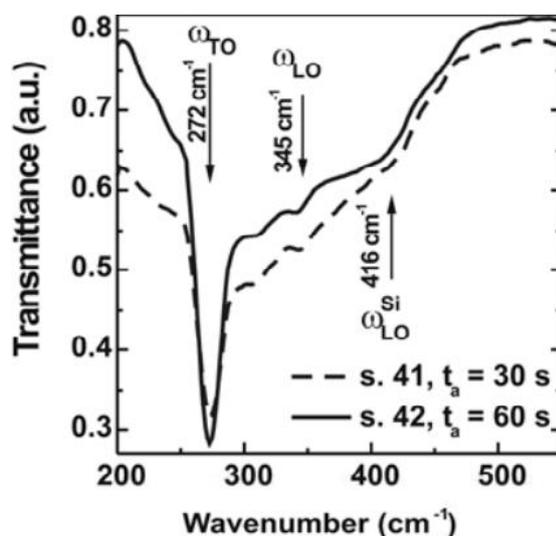


Рисунок 6 – Примеры ИК-колебательных спектров пропускания образцов, содержащих Mg_2Si [14]

На графиках зависимости коэффициента пропускания от волнового числа фотонов, представленных на рисунке 6, наиболее резкое уменьшение коэффициента пропускания (спектральная линия) при 272 см^{-1} свидетельствует о возбуждении фонона Mg_2Si .

В источнике [15] показан пример спектра отражения, полученного при исследовании образца с Mg_2Si методом спектроскопии в диапазоне от инфракрасного до ультрафиолетового излучения (рисунок 7).

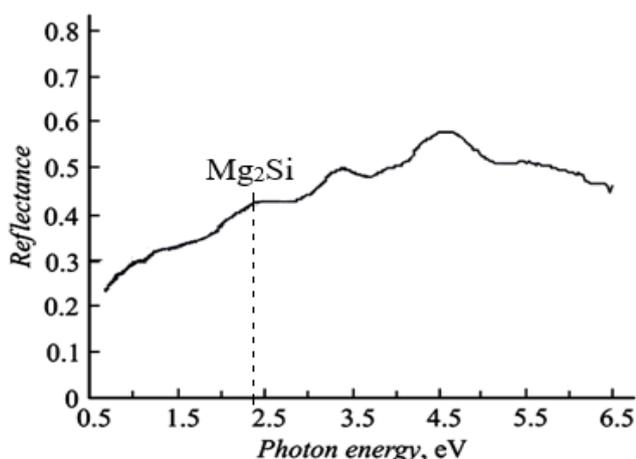


Рисунок 7 – Пример ИК-УФ спектра отражения образца с Mg_2Si [15]

На графике, представленном на рисунке 7, пик малой амплитуды при энергии фотонов $\sim 2,3\text{ эВ}$ свидетельствует о наличии Mg_2Si в составе образца.

Также для оптических датчиков на основе тонких плёнок Mg_2Si важны их электронные свойства. Mg_2Si является узкозонным полупроводником с шириной запрещённой зоны 0,74 эВ [7; 16 – 18]. Кроме непрямых переходов, для тонких плёнок Mg_2Si характерны прямые переходы, соответствующие следующим значениям энергии: по статье [18] – 0,83 и 0,99 эВ; по данным работы [15] – 0,9 и 0,95 эВ; согласно источнику [19] – 1,14 эВ. Эти факты подтверждают перспективность использования плёнок Mg_2Si в качестве материала для оптодатчиков.

Ширина запрещённой зоны тонких плёнок Mg_2Si определена как экспериментально, так и теоретически. Схемы экспериментального расчёта данного параметра на основе ИК-спектров поглощения приведены на рисунках 8, 9 и 10.

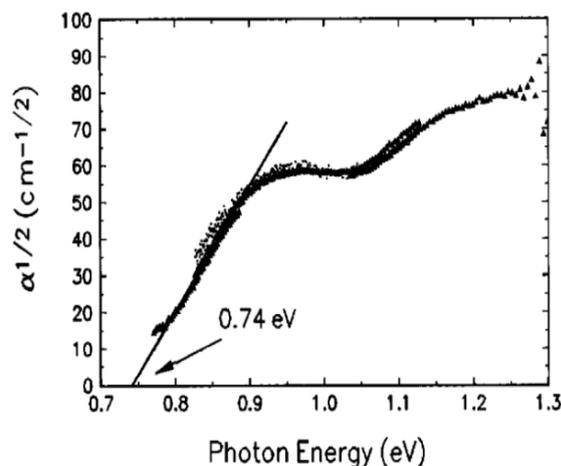


Рисунок 8 – Схема экспериментального расчёта ширины запрещённой зоны для непрямых переходов (0,74 эВ) [18]

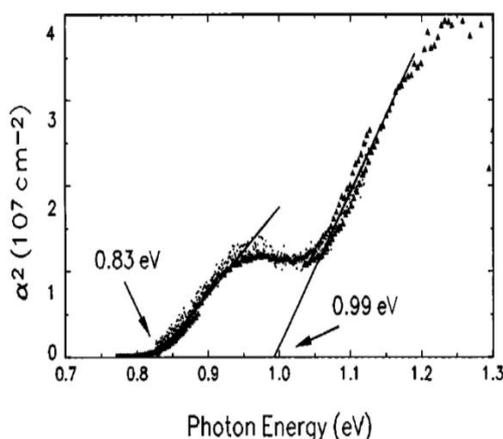


Рисунок 9 – Схема экспериментального расчёта ширины запрещённой зоны для прямых переходов (0,83 и 0,99 эВ) [18]

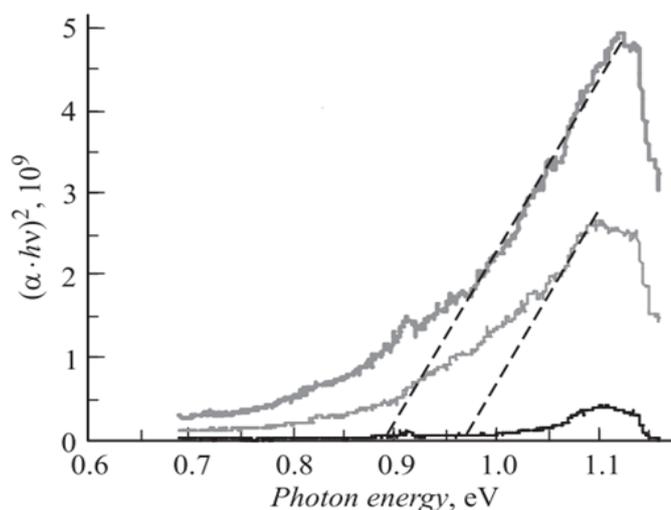
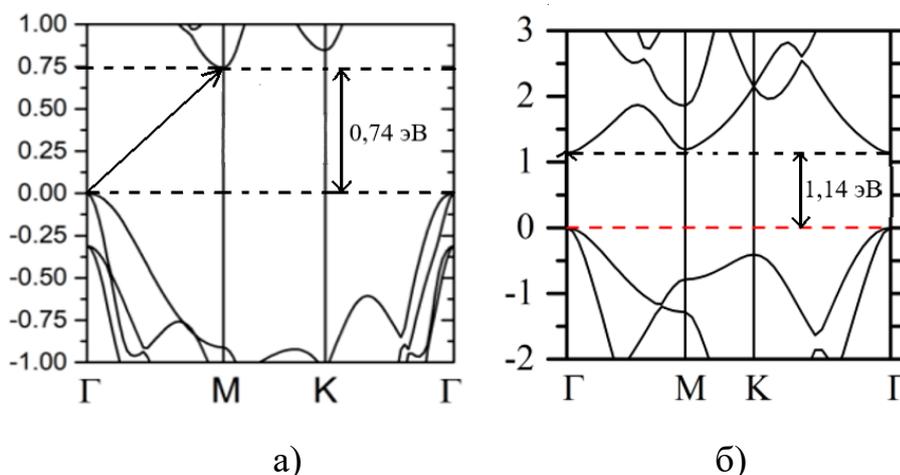


Рисунок 10 – Схема экспериментального расчёта ширины запрещённой зоны для прямых переходов (0,90 и 0,95 эВ) [15]

На основе расчёта зонной структуры низкоразмерного силицида магния в работах [7; 19] была определена ширина запрещённой зоны этого полупроводникового материала. Схемы, представляющие собой зонные диаграммы тонких плёнок Mg_2Si , представлены на рисунке 11.



а – для непрямых переходов [7]; б – для прямых переходов [19]

Рисунок 11 – Зонная диаграмма тонких плёнок Mg_2Si (0 эВ соответствуют максимумы валентных зон)

Проанализировав рисунки 8 – 11 можно заключить, что значения ширины запрещённой зоны, рассчитанные экспериментально и теоретически, как для непрямых, так и для прямых переходов, хорошо коррелируют друг с другом.

На основе анализа источников [9; 17 – 23], в которых приведены оптические и электронные свойства Mg_2Si и наиболее широко используемых на сегодняшний день полупроводниковых материалов для датчиков оптоэлектроники ($GaAs$, Si и $BaSi_2$), составлена таблица 1. В этой таблице представлен результат сравнения этих свойств силицида магния со свойствами, арсенида галлия, кремния и дисилицида бария.

Таблица 1 – Перечень свойств $GaAs$, Si , $BaSi_2$ и Mg_2Si [9; 17 – 23]

Полупроводник	Интервал длин волн фоточувствительности, нм	Ширина запрещённой зоны, эВ	Тип (согласно зонной структуре)
$GaAs$	от 100 до 1000	1,43	прямозонный
$BaSi_2$	от 590 до 1750	1,23	
Si	от 190 до 1100	1,12	
Mg_2Si (объёмный)	от 200 до 1800	0,77	Непрямозонный
Mg_2Si (тонкоплёночный)	от 200 до 2100	0,74	

Сопоставив данные для каждого полупроводника, представленные в таблице 1, между собой, заметно, что наиболее широким интервалом длин волн фоточувствительности и минимальным значением ширины запрещённой зоны обладает тонкоплёночный Mg_2Si . Именно поэтому данный полупроводник является наиболее перспективным материалом для оптических датчиков, отличительная особенность которых заключается в большем быстродействии по сравнению с датчиками на основе $GaAs$, Si , $BaSi_2$ и объёмного Mg_2Si .

Важное значение для свойств оптических датчиков имеет подвижность носителей заряда полупроводника, на основе которого они изготовлены. Согласно статьям [1; 22; 23], тонким плёнкам Mg_2Si свойственны высокая подвижность электронов и низкая подвижность дырок: от 400 до 550 $см^2/(В·с)$ и от 65 до 70 $см^2/(В·с)$ соответственно. Данные значения подвижности носителей заряда подтверждают перспективность тонкоплёночного силицида магния для датчиков оптоэлектроники.

Для эффективного получения плёнок Mg_2Si необходимо проанализировать эффективность методов их формирования.

1.3 Методы формирования тонких плёнок Mg₂Si

На основе анализа источников [1; 6; 13; 15; 19] установлено, что формирование тонких плёнок Mg₂Si и его гетероструктур происходит с использованием разных методик, перечень которых приведён в таблице 2, с указанием следующих параметров: интервала температур, скорости осаждения магния и толщины плёнки.

Таблица 2 – Перечень распространённых методов формирования тонких плёнок Mg₂Si на Si (111) [1; 6; 17; 19]

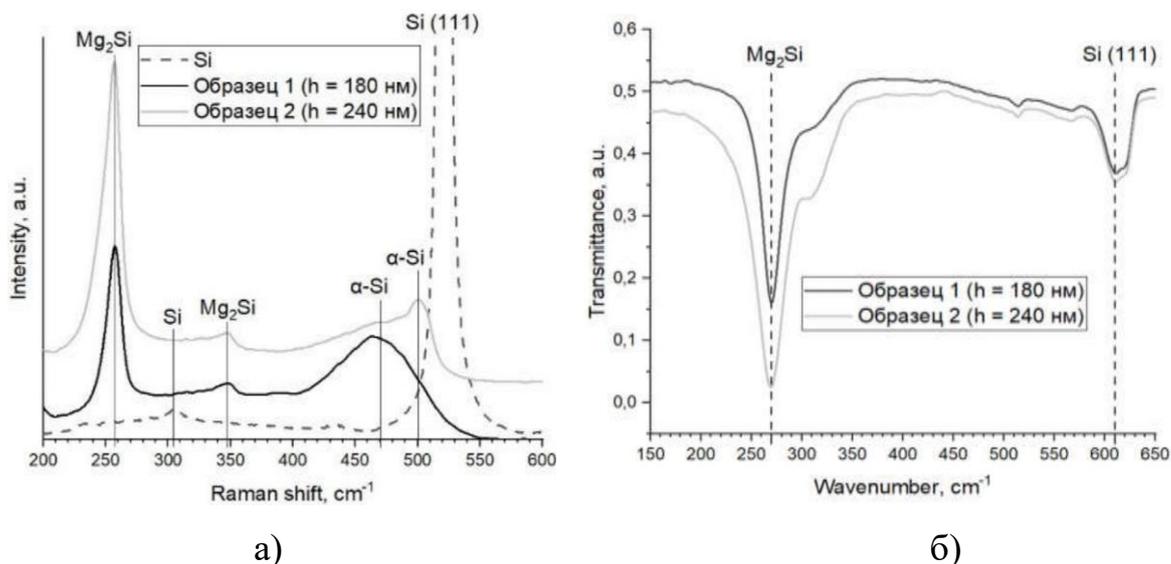
№	Метод	Интервал температур, °С		Скорость осаждения магния, нм/с	Толщина плёнки, нм
		Прогрев подложки	Отжиг		
1	Имплантация ионов магния в монокремний с последующим импульсным ионным отжигом	КТ	КТ	–	до 100
2	Молекулярно-лучевая эпитаксия	250 – 300	–	–	до 1400
3	Сверхбыстрая реактивная эпитаксия	340 – 350	–	400,00 – 500,00	800 – 1000
4	Реактивная эпитаксия	200 – 250	–	0,04 – 0,16	60 – 240

Числовые значения диапазона температур, скорости осаждения магния и толщины плёнки, характерные для реактивной эпитаксии (строка 4 в таблице 2), приведены по итогам формирования плёнок Mg₂Si в лаборатории физики поверхности Научно-образовательного центра (НОЦ) им. К.Э. Циолковского АмГУ. В результате проведения сравнительного анализа методов, представленных в таблице 2, можно заключить, что одним из эффективных методов формирования тонких плёнок Mg₂Si является реактивная эпитаксия (высокоскоростная и низкоскоростная). Не менее значимым является метод молекулярно-лучевой

эпитаксии. Однако недостатком данного метода является то, что для его реализации требуется сложное по конструкции дорогостоящее оборудование и затратное его обслуживание. Среди методов, перечисленных в таблице 2, низкой стоимостью отличаются сверхбыстрая и низкоскоростная реактивные эпитаксии. Важно отметить, что при выполнении экспериментов, связанных с формированием тонких плёнок Mg_2Si данными методами, возникают похожие трудности. К ним относится необходимость стабильного поддержания относительно низких температур (от 200 °С до 350 °С) прогрева подложек, на которых происходит формирование силицида магния. Это связано с тем, что магнию свойственны низкий коэффициент конденсации и высокое давление паров [1; 6]. Несмотря на это, отработка технологии формирования тонких плёнок Mg_2Si методом низкоскоростной реактивной эпитаксии активно применяется.

В лаборатории физики поверхности НОЦ им. К.Э. Циолковского АмГУ проводятся эксперименты по формированию низкоразмерного силицида магния поочерёдным осаждением слоёв магния и кремния методом низкоскоростной реактивной эпитаксии. Так, в результате нескольких экспериментов при различных температурах прогрева кремниевых подложек (от 200 °С до 250 °С) сформированы плёнки Mg_2Si на Si (111) в условиях сверхвысокого вакуума при $P_{\text{баз.}} = 10^{-7}$ Па. Относительно низкая температура прогрева подложек достигнута путём пропуска через них постоянного тока величиной в несколько миллиампер. Стабильность тока на протяжении каждого эксперимента обеспечена за счёт применения прецизионного источника тока Keysight E36104A с точностью удержания значения тока на выходе прибора – 0,5 мА. Для определения величины тока, соответствующей конкретному значению температуры, проводилась калибровка температуры прогрева подложек с использованием термодпары К-типа [1; 24].

Для сформированных плёнок получены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и ИК-колебательные спектры (рисунок 12).



а – КРС; б – ИК-колебательные

Рисунок 12 – Спектры тонких плёнок Mg₂Si, сформированных методом реактивной эпитаксии при T_п = 250 °C [25]

Анализ графиков показал, что пики на КРС-спектрах при рамановском сдвиге 258 и 348 см⁻¹ (рисунок 12, а) и минимум коэффициента пропускания при волновом числе фотонов 272 см⁻¹ (рисунок 12, б) свидетельствуют о плёнке, содержащей в своём составе Mg₂Si.

Таким образом, в результате представленного выше литературного обзора установлено, что силицид магния в тонкоплёночном состоянии обладает отличительными свойствами по отношению к объёмному Mg₂Si. Сравнивая характеристики низкоразмерного силицида магния с кремнием, арсенидом галлия и дисилицидом бария, можно сделать вывод, что тонким плёнкам Mg₂Si свойственны широкий диапазон спектральной фоточувствительности от 200 до 2100 нм и малая ширина запрещённой зоны равная 0,74 эВ. В то же время для Mg₂Si в низкоразмерном состоянии характерна высокая подвижность электронов от 400 до 550 см²/(В·с) и низкая подвижность дырок от 65 до 70 см²/(В·с). Именно поэтому тонкие плёнки Mg₂Si перспективны для оптических датчиков на основе этого материала. В лаборатории физики поверхности НОЦ им. К.Э. Циолковского АмГУ отработана технология низкоскоростной реактивной эпитаксии, которая стала основой для получения плёнок Mg₂Si в этой магистерской диссертации.

2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЁНОК

2.1 Метод электронной оже-спектроскопии

Одним из методов вторичной электронной эмиссии является электронная оже-спектроскопия (ЭОС). Данный метод основан на взаимодействии электронов с исследуемым веществом, в результате чего возникает оже-эффект, состоящий в том, что атом ионизируется дважды. Этот процесс протекает в несколько этапов. На первом этапе при облучении вещества высокоэнергетическими электронами с энергией от 2 до 3 кэВ образуется вакансия на одной из внутренних оболочек атома. При этом атом переходит в возбуждённое состояние, которое невыгодно энергетически. На втором этапе происходит релаксация возбуждения вследствие заполнения вакансии электроном одной из вышележащих оболочек этого же атома при переходе электрона с вышележащего уровня на нижележащий. В связи с этим на вышележащем уровне возникает вакансия. В результате перехода электрона выделяется энергия, равная энергетическому промежутку между вышележащим и нижележащим уровнями. Выделение энергии может происходить как излучательным, так и безызлучательным способом. На третьем этапе в случае излучательного выделения энергии происходит испускание рентгеновского фотона, а безызлучательного – другой электрон эмитирует с более высоколежащей оболочки, в результате чего на ней образуется вакансия. Эмиссия электрона с этой оболочки и есть оже-эффект, а сам электрон – оже-электрон. Исходя из вышеописанного, можно заключить, что в оже-процессе принимают участие три электрона [26 – 29].

В зависимости от энергетических уровней, на которых находятся электроны, участвующие в оже-процессе, существуют различные серии оже-переходов: KLL, LMM, MNN, NOO, LVV и др. Для каждого из вышеперечисленных переходов величина энергии падающих электронов не оказывает влияние на кинетическую энергию оже-электронов. Ведь кинетическая энергия оже-электронов зависит от электронной структуры атома, следовательно, от энергии связи электрона на энергетическом уровне и энергии ионизации атома [26 – 29].

На рисунке 13 приведена схема, иллюстрирующая оже-эффект на примере KL_1L_2 перехода. Для других переходов схема оже-эффекта идентична.

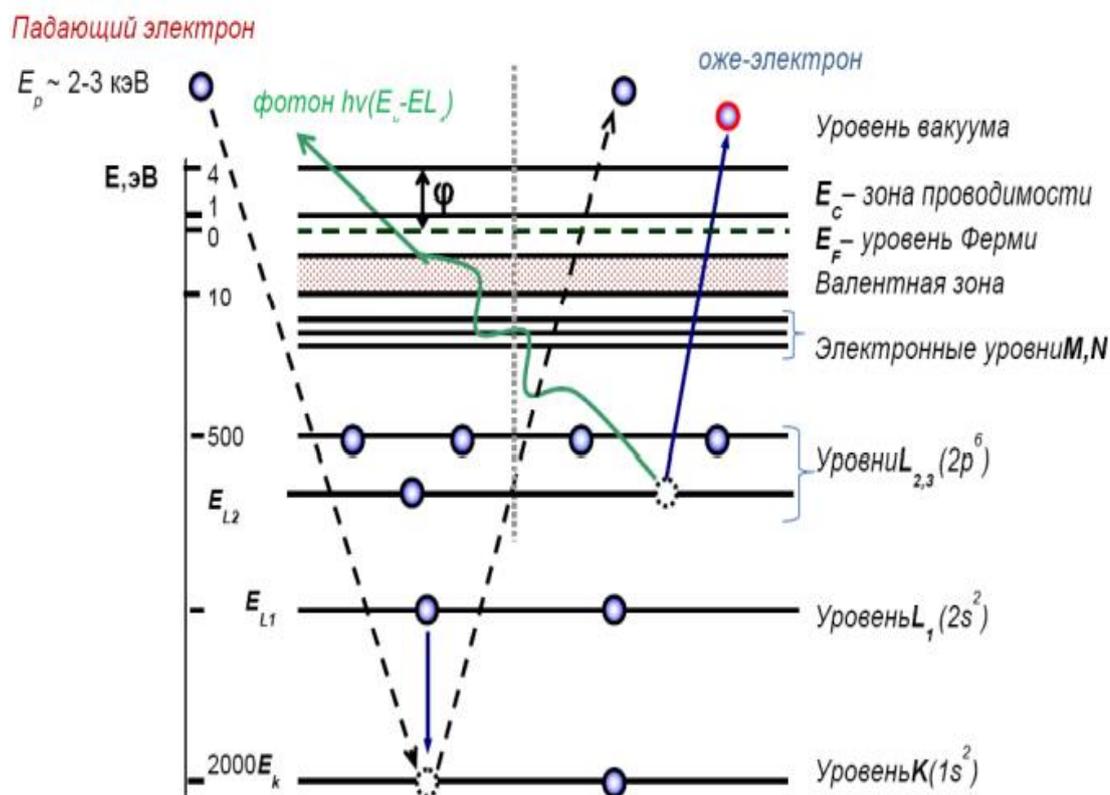


Рисунок 13 – Схема, иллюстрирующая оже-эффект [27]

Кинетическая энергия оже-электронов в случае KL_1L_2 – перехода вычисляется и использованием формул (1) и (2):

$$E(KL_1L_2) = E(K) - E(L_1) - E(L_2) - \varphi, \quad (1)$$

$$\varphi = E_{\text{vacuum}} - E_{\text{Fermi}}, \quad (2)$$

где $E(K)$, $E(L_1)$, $E(L_2)$ – энергия связи электронов на уровнях K, L₁, L₂;

φ – работа выхода материала [27; 28].

Оже-анализ заключается в изучении элементного состава образца по энергетическому положению минимумов на спектре в дифференциальном виде. Максимальная глубина исследования образца методом ЭОС составляет 5 нм [27; 28].

2.2 Метод спектроскопии характеристических потерь энергии электронами

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ) – метод вторичной электронной эмиссии, основывающийся на измерении потерь энергии неупруго рассеянных электронов после облучения исследуемой поверхности первичными электронами [27; 28].

Энергия потерь равна разности энергий падающих и рассеянных электронов:

$$\Delta E = E_{\text{пад}} - E, \quad (3)$$

где $E_{\text{пад}}$ – энергия падающих электронов;

E – энергия рассеянных электронов [28].

В случае упругого рассеяния энергетические потери отсутствуют. Схема метода СХПЭЭ представлена на рисунке 14.

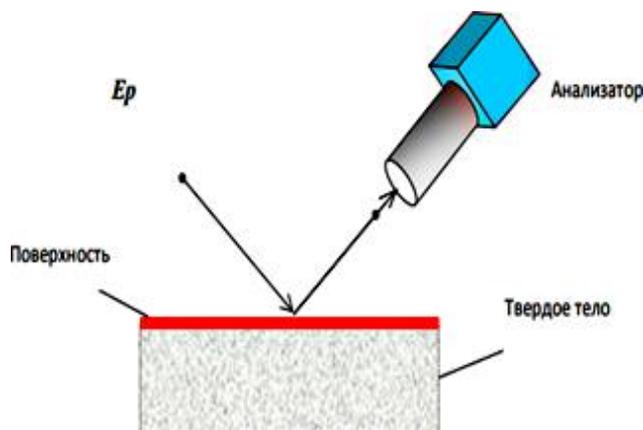


Рисунок 14 – Схема метода СХПЭЭ [27]

В результате взаимодействия падающих электронов с поверхностью исследуемого вещества, потери энергии обусловлены разнообразными процессами: возбуждение плазмонов зоны проводимости, поверхностных фононов, межзонных электронных переходов, поверхностных и объёмных плазмонов, глубоких уровней. Это связано с тем, что величина энергетических потерь находится в широком диапазоне энергий от 0,001 до 10000 эВ. Проанализировав источники [27; 28], составлена таблица 3, в которой приведена классификация методов СХПЭЭ.

Таблица 3 – Классификация методов СХПЭЭ [27; 28]

Диапазон энергетических потерь, эВ	Процессы, обусловленные потерями энергии	Вид СХПЭЭ	Энергия первичных электронов, эВ
0,001 – 1	Возбуждение плазмонов зоны проводимости и поверхностных фононов	СХПЭЭ высокого разрешения	до 20
1 – 100	Возбуждение межзонных электронных переходов, поверхностных и объёмных плазмонов	Обычная СХПЭЭ	100 – 500
100 – 10000	Возбуждение глубоких уровней	СХПЭЭ глубоких уровней	от 1000

Из анализа таблицы 3 можно заключить, что наиболее распространёнными процессами, обусловленными потерями энергии, являются возбуждение межзонных электронных переходов, поверхностных и объёмных плазмонов. Это связано с тем, что для СХПЭЭ высокого разрешения используется низкоэнергетический пучок первичных электронов, а для СХПЭЭ глубоких уровней – высокоэнергетический. Для реализации этих методов требуется дорогостоящее оборудование.

Величина энергии первичных электронов не влияет на их энергетические потери в результате неупругого рассеяния. Значения энергетических потерь, связанных с конкретными процессами, зависят только от рода веществ. Именно поэтому эти энергетические потери являются характеристическими [27; 28].

Максимумы на спектре ХПЭЭ располагаются в зависимости от энергии первичных электронов. При этом разность энергетических положений максимумов, связанных с потерями на неупругое и упругое рассеяние, остаётся постоянной даже при изменении энергии падающих электронов [27; 28].

Анализ спектров ХПЭЭ, полученных в результате исследования образцов, заключается в идентификации вещества по энергетическому положению максимумов, соответствующим потерям энергии. По сдвигу пиков по энергиям можно определить, металлическими или полупроводниковыми свойствами обладает исследуемое вещество. Вычисление второй производной спектров ХПЭЭ по энергии значительно облегчает анализ спектров. Максимальная глубина исследования образцов – 5 нм [27; 28].

2.3 Метод рамановской спектроскопии

Рамановская спектроскопия – это метод оптической спектроскопии, основанный на взаимодействии света с веществом, в результате чего происходит рассеяние света, сопровождающееся изменением частоты рассеиваемого света [29 – 32].

Если энергии падающего фотона недостаточно, чтобы перевести электрон из основного колебательного состояния в возбуждённое, происходит переход электрона в некоторое виртуальное состояние между этими двумя состояниями. Однако электрон этой возбужденной молекулы не может долго оставаться в виртуальном состоянии. В связи с этим электрон возвращается в основное состояние [30; 31].

Если электрон переходит в исходное основное состояние, то частота и энергия испускаемого фотона будет такой же, как и у падающего. В результате фотон рассеивается упруго. Это рэлеевское рассеяние [30; 31].

Если электрон переходит в более высокое основное состояние, по сравнению с исходным, то частота и энергия испускаемого фотона будет меньше, чем у падающего. В результате фотон рассеивается неупруго. Это стоксово рассеяние [30; 31].

Если электрон переходит в более низкое основное состояние, чем первоначальное, то частота испускаемого фотона будет больше, по сравнению с падающим. В результате фотон рассеивается сверхупруго. Это антистоксово рассеяние [30; 31].

Схема, иллюстрирующая электронные переходы, показана на рисунке 15.

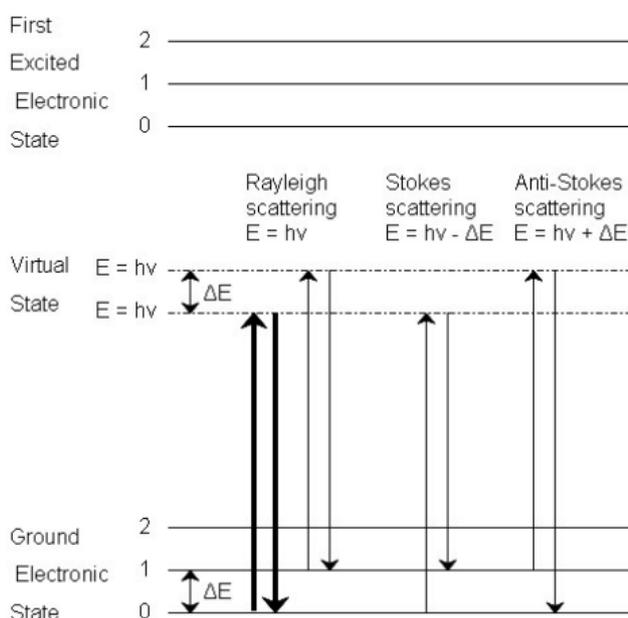


Рисунок 15 – Схема электронных переходов в рамановской спектроскопии [31]

Частота рассеянного фотона равна разности частот падающего фотона и собственных колебаний молекулы (рисунок 16).

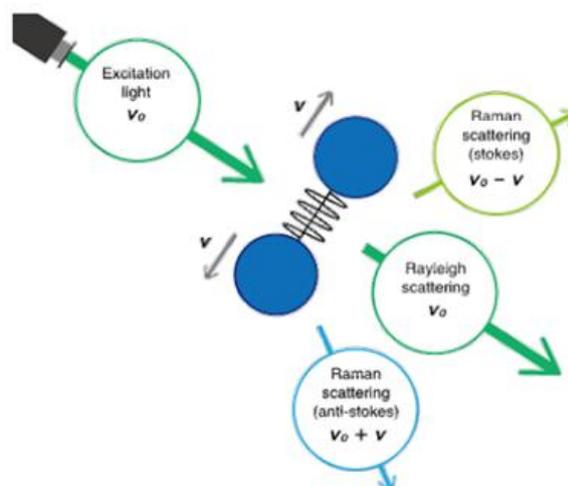


Рисунок 16 – Схема, иллюстрирующая основные виды рассеяния света [31]

Среди вышперечисленных видов рассеяния на практике наиболее часто используют стоксовое рассеяние. Экспериментальным результатом в рамановской спектроскопии является спектр комбинационного рассеяния. Спектры комбинационного рассеяния света измеряются при облучении исследуемого образца высокоинтенсивным лазером определённой длины волны и пропускании рассеянного света через спектрометр. В полученных спектрах по горизонтальной оси отложен КРС сдвиг, а по вертикальной оси – интенсивность рассеянного света. КРС сдвиг – это разность энергий между падающим и рассеянным светом. В рамановской спектроскопии в большинстве случаев используются лазеры, работающие на длинах волн, соответствующих ближнему инфракрасному и видимому излучению. Ультрафиолетовые лазеры используются редко, так как облучение образца фотонами с ультрафиолетовыми длинами волн приводит к его фоторазрушению [29 – 32].

Различные материалы имеют разные режимы колебаний и, следовательно, свои собственные характерные спектры комбинационного рассеяния света. В связи с этим, с использованием библиотеки спектров, а также по максимумам при конкретных значениях КРС сдвига можно идентифицировать вещества, содержащиеся в образце, а также колебательные процессы молекул, происходящие в результате воздействия лазерного луча на образец.

Величина резонансных частот зависит от атомного веса и силы химической связи. Остальные частоты инфракрасного излучения проходят через вещество, не поглощаясь. Также, в результате колебаний должна измениться величина дипольного момента молекулы. Интенсивность спектральных полос прямо зависит от изменения дипольного момента во второй степени [29; 30; 33].

Ультрафиолетово-видимая спектроскопия основана на взаимодействии излучения видимого и УФ-диапазона с веществом. Когда свет определенной длины волны облучает молекулу, она возбуждается. В результате происходит переход электрона из состояния с более низкой энергией (основного) в состояние с более высокой энергией (возбуждённого). Когда электрон отрывается от орбиты, он поглощает световую энергию, равную разности энергий между этими двумя энергетическими уровнями. Однако поглощается только свет, обладающий определёнными значениями энергии, при которых возможен переход электрона с одного уровня на другой. Это обусловлено тем, что энергетические уровни вещества квантованы [33].

Схема электронных, колебательных и вращательных энергетических уровней молекулы представлена на рисунке 19.

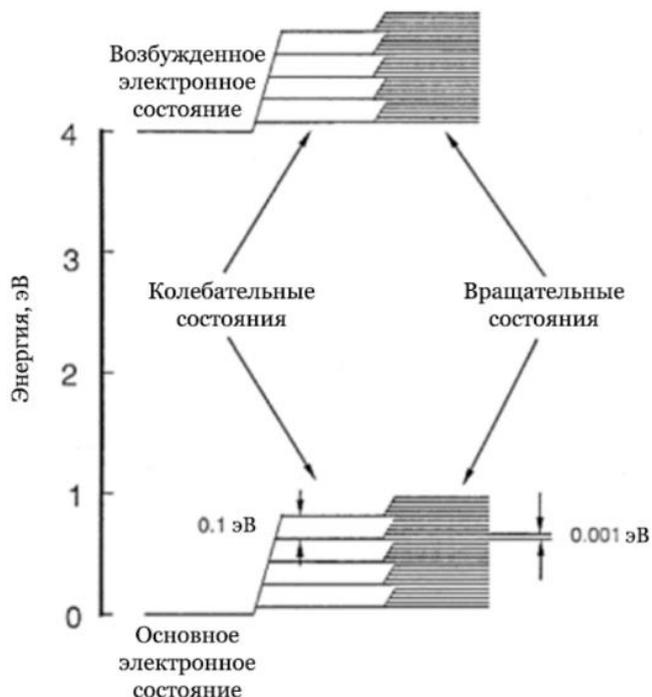


Рисунок 19 – Схема электронных, колебательных и вращательных энергетических уровней в молекуле [33]

В результате поглощения веществом излучения в ИК-УФ диапазоне интенсивность света уменьшается. Интенсивность прошедшего излучения (I) связана с интенсивностью падающего излучения (I_0), коэффициентом поглощения вещества (α) и толщиной поглощающего слоя (d) уравнением, математически описывающим закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d}, \quad (4)$$

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (5)$$

где T – коэффициент пропускания [14; 29].

Итоговым результатом исследования оптических свойств образца методами инфракрасной и ультрафиолетово-видимой спектроскопии является спектр пропускания, отражения или поглощения. Суть анализа ИК-УФ спектров заключается в сопоставлении спектра исследованного образца с известными спектрами веществ, после чего по положению полос поглощения можно определить, какие вещества входят в состав образца. По спектральным линиям на ИК-колебательных спектрах можно идентифицировать, какие колебательные процессы молекул возбуждаются происходящие в результате воздействия ИК-излучения на образец [29; 30; 33].

2.5 Метод атомно-силовой микроскопии

Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) основан на измерении силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом микроскопа. В качестве зонда используется наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли, называемой кантилевером. Сила, действующая на зонд со стороны образца, приводит к изгибу консоли [28; 29; 34].

Регистрация перемещения зонда при изгибе консоли осуществляется оптической системой. Луч лазера направляется на внешнюю поверхность кантилевера, отражается и попадает на четырёхквadrантный фотодиод, который позволяет определять направление и уровень смещения консоли (рисунок 20) [28; 29; 34].

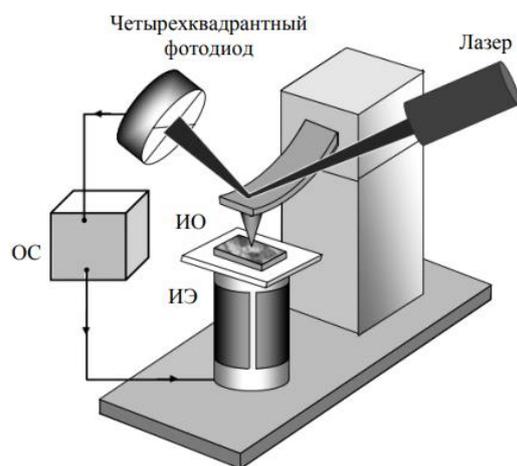


Рисунок 20 – Схема, иллюстрирующая принцип работы атомно-силового микроскопа [34]

На рисунке 20 представлены следующие обозначения: ОС – обратная связь, ИЭ – исполнительный элемент (пьезоэлемент); ИО – исследуемый образец [34].

Регистрируя уровень изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью образца. При приближении зонда к образцу он сначала притягивается к поверхности благодаря наличию дальнедействующих сил Ван-дер-Ваальса. Притягивающие силы могут быть также обусловлены электростатическим взаимодействием. При дальнейшем сближении зонда и образца возникают силы отталкивания, появление которых связано со взаимодействием электронных оболочек ближайших атомов. Когда величина зазора между зондом и образцом станет меньше среднего межатомного расстояния, а затем, при последующем сближении атомов, то силы отталкивания будут обусловлены кулоновским взаимодействием атомных ядер [28; 29; 34].

Значение силы взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом определяется следующей формулой [29]:

$$F = \frac{C_1}{R^{13}} + \frac{C_2}{R^7}, \quad (6)$$

где R – расстояние между зондом и поверхностью образца;

C_1, C_2 – постоянные величины.

Первое слагаемое выражения (6) соответствует короткодействующим силам отталкивания (repulsive force), а второе – далекодействующим силам притяжения (attractive force). График зависимости силы взаимодействия зонда с поверхностью образца (force) от расстояния между ними (tip-to-surface distance) представлен на рисунке 21. Существует три способа исследования образца методом АСМ: контактный (contact), бесконтактный (non-contact) и полуконтактный [28; 29; 34].

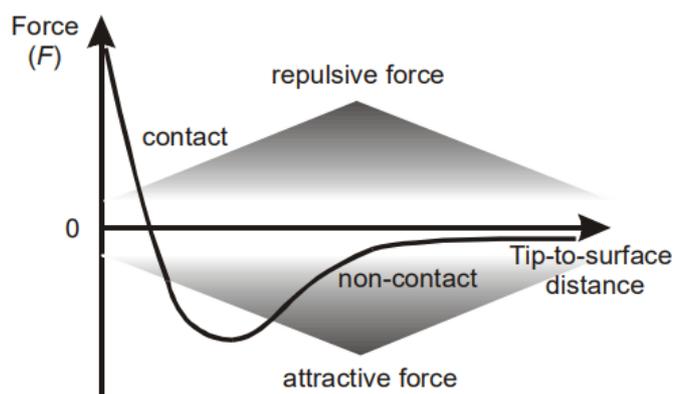


Рисунок 21 – График зависимости силы взаимодействия зонда с поверхностью образца от расстояния между ними [29]

В контактном режиме расстояние между зондом и поверхностью составляет единицы ангстрем. При этом на зонд действует сила отталкивания величинной порядка 10^{-9} Н. Эта сила задается пьезоэлектрическим элементом позиционирования, толкающим зонд к поверхности [28; 29].

При бесконтактном режиме величина зазора между зондом и поверхностью находится в диапазоне от 5 до 15 нм. Данный режим используется, когда возникает опасность повреждения зондом поверхности образца [28; 29].

Несмотря на достоинства контактной и бесконтактной методик, на практике чаще применяют полуконтактный режим. Ведь для бесконтактного режима, по сравнению с другими, характерно отсутствие соприкосновения зонда с образцом, низкая скорость сканирования. Для контактного режима, по отношению к остальным, свойственны малый зазор между зондом и поверхностью образца, высокая скорость сканирования, в результате чего вероятно повреждение поверхности образца при исследовании её рельефа [28; 29].

Схема процесса сканирования поверхности образца показана на рисунке 22.

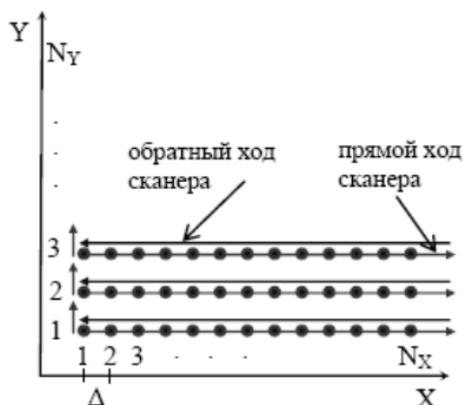


Рисунок 22 – Схема процесса сканирования поверхности образца [29]

Экспериментальным результатом исследования поверхности образца методом атомно-силовой микроскопии является АСМ-изображение. Интерпретируя полученное АСМ-изображение образца, можно оценить морфологию поверхности образца, в частности механизм его роста. Также по АСМ-изображению можно рассчитать параметры шероховатости поверхности [28; 29; 34].

2.6 Метод сканирующей электронной микроскопии

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) основан на поточечном воздействии сфокусированного электронного пучка и последующей регистрации возбуждаемых сигналов для построения СЭМ-изображения [27 – 29].

Схема, сканирующего электронного микроскопа показана на рисунке 23.

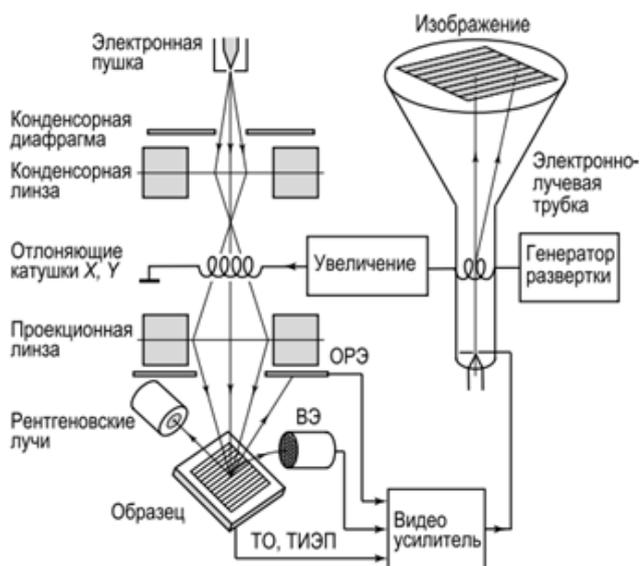


Рисунок 23 – Схема сканирующего электронного микроскопа [28]

На рисунке 23 приведены следующие обозначения: ОРЭ – обратно рассеянные электроны, ВЭ – вторичные электроны; ТО – ток через образец; ТИОП – ток, индуцированный электронным пучком [23].

При исследовании образца методом СЭМ поверхность сканируется электронным пучком с энергией от 1 до 10 кэВ, испускаемым электронной пушкой. Далее этот пучок проходит последовательно управляющую линзу-конденсор, отклоняющие катушки, линзу-объектив (проекционную линзу) и создает на поверхности образца небольшое освещённое пятно, размеры которого можно регулировать управляющей системой. Диаметр пятна на поверхности образца составляет от 1 до 10 нм. В результате сфокусированный пучок сканируется по поверхности с помощью системы отклоняющих катушек синхронно с пучком электронов в видеотрубке, которая используется в качестве оптического дисплея. Магнитное поле, создаваемое электрическим током в катушках, пропорционально приложенному к ним напряжению. Затем облучаемая при сканировании поверхность начинает излучать вторичные, обратнорассеянные или поглощённые электроны, либо рентгеновские лучи (рисунок 24). После этого они регистрируются, усиливаются, преобразуются по интенсивности, далее подаются на экран электронно-лучевой трубки, создавая видимое изображение поверхности. Если сканировать исследуемую поверхность тонким и интенсивным пучком электронов и подавать сигналы от детектора вторичных и обратнорассеянных электронов на экран, можно получать увеличенное изображение поверхности. При проведении исследования образцов методом СЭМ нужно поддерживать высокий вакуум [27 – 29].

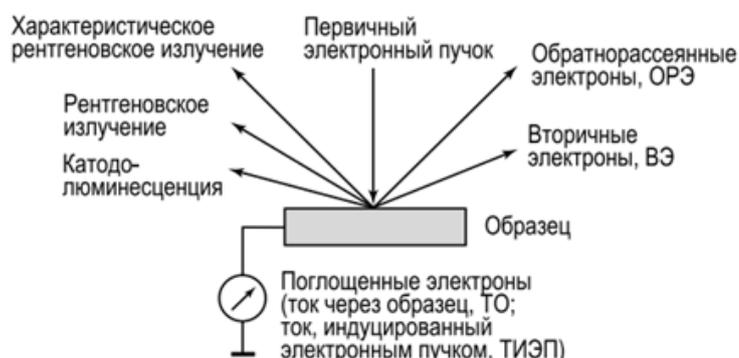


Рисунок 24 – Типы сигналов, генерируемых при облучении поверхности пучком первичных электронов [28]

Сканирующие электронные микроскопы по принципу действия похожи на обычный телевизор с электронно-лучевой трубкой (рисунок 25).

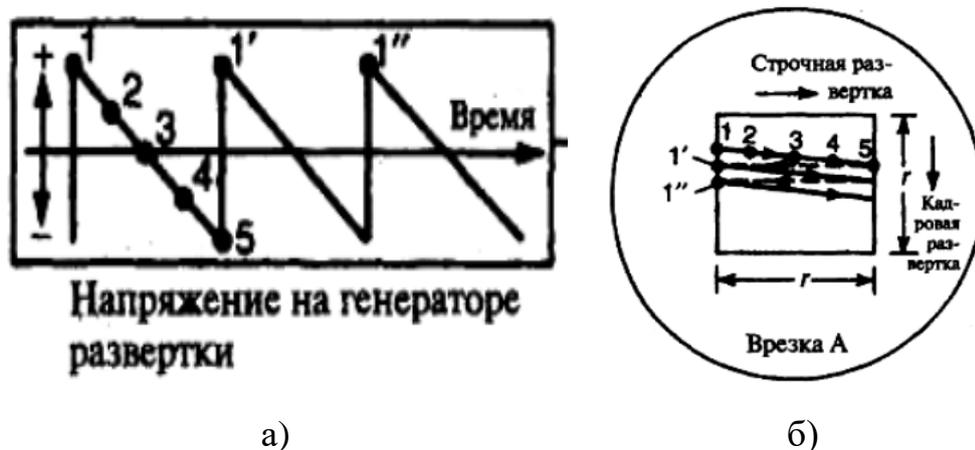


Рисунок 25 – График зависимости напряжения на генераторе развёртки от времени (а), схема сканирования поверхности образца (б) [28]

Экспериментальным результатом исследования поверхности образца методом сканирующей электронной микроскопии является СЭМ-изображение. В результате интерпретации полученного СЭМ-изображения образца можно оценить морфологию поверхности, в частности механизм роста. По СЭМ-изображению можно определить размеры кристаллитов и толщину плёнки по сколу [27; 28].

Таким образом, в результате изучения методов исследования тонких плёнок можно заключить, что методы вторичной электронной эмиссии лучше использовать для контроля роста плёнок, а именно для исследования их элементного состава (ЭОС) и характера свойств – металлических или полупроводниковых (СХПЭЭ). Методы рамановской, ИК-колебательной и ИК-УФ спектроскопии позволят в ходе выполнения магистерской диссертации исследовать оптические и электронные свойства плёнок. Для исследования рельефа поверхности оптимально использовать методы зондовой микроскопии (АСМ, СЭМ). По результатам исследования скола методом СЭМ можно определить толщину плёнки.

3 АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ ТОНКИХ ПЛЁНОК Mg_2Si , СФОРМИРОВАННЫХ НА Si (111)

3.1 Подготовка подложек и источников к формированию тонких плёнок

В данной магистерской диссертации формирование тонких плёнок Mg_2Si осуществлялось на кремниевых подложках. Для подложек и источника кремния были взяты кремниевые пластины размером 15×5 мм, вырезанные из промышленных шайб, марки и удельные сопротивления которых представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Перечень кремниевых подложек и источников

	Марка шайбы	Удельное сопротивление, Ом·см
Подложки	КЭФ-100 Si (111)	от 2 до 15
Источник	FZN-100 Si (111)	от 50 до 85

В отношении источника Si и кремниевых подложек выполнялась двухэтапная очистка. Первый этап заключался в очистке подложек и источника в химических растворах до загрузки в сверхвысоковакуумную (СВВ) камеру (на основе стандартных методик) и включал в себя две стадии. Перечень этих стадий представлен в таблице 5. Значения температуры (таблица 5) были измерены инфракрасным пирометром.

Таблица 5 – Перечень стадий первого этапа очистки подложек и источника Si

Стадия	Химические растворы	Соотношение по объёму	t, мин.	T, °C
1	Смесь дистиллированной воды, аммиачной воды и перекиси водорода	5:1:1	20	80
2	Смесь дистиллированной воды, соляной кислоты и перекиси водорода	6:1:1	20	80

Второй этап очистки осуществлялся в СВВ камере. Для подготовки атомарно-чистой поверхности, подложек и источника Si они подвергались прогреву при температуре $T = 600$ °C в течение 1 ч, а затем при $T = 1250$ °C в течение 3 с три раза.

В качестве источника Mg использовалась магниевая стружка с чистотой 99,999 %. Очистка термоячейки из тантала, используемой для загрузки Mg, осуществлялась также в два этапа. На первом этапе очистка термоячейки выполнялась в ультразвуковой ванночке в растворе изопропилового спирта в течение 10 мин. На втором этапе танталовую ячейку вместе с магнием прогревали в СВВ камере, пропуская постоянный ток через неё. Увеличение электрического тока происходило постепенно от 0 до 5 А в течение 40 мин.

После очистки источников в СВВ камере выполнялась их калибровка. В процессе калибровки источников Mg и Si проводилось измерение скорости осаждения вещества по кварцевому датчику толщины (работающему на частоте 6 МГц). Этот датчик размещался внутри СВВ камеры и подключался к прибору Sycon Instruments. Данные из прибора Sycon Instruments поступали в компьютер, где они обрабатывались с помощью программы Sycon STM Instrument Interface. Для настройки программы из ее базы выбирался материал, соответствующий тому, который осаждается на датчик. Определение толщины формируемой плёнки происходило на основе контроля изменения массы вещества, осаждённого на кварцевый датчик. Интерфейс данной программы представлен на рисунке 26.



Рисунок 26 – Интерфейс программы, управляющей работой прибора Sycon Instruments

Калибровка проводилась до получения стабильной скорости осаждения вещества в течение заданного времени после температурной стабилизации датчика. В результате получили, что скорость осаждения Mg имеет следующие значения: для первого образца – 11 нм/мин, для второго – 10,5 нм/мин, для третьего – 7,3 нм/мин. Величина скорости осаждения кремния для образца 1 составила 0,8 нм/мин, а для второго и третьего – 1,32 нм/мин. Измерение скорости осаждения вещества в дальнейшем позволило рассчитать толщину сформированной плёнки. Перед формированием каждого образца проводили перекалибровку источников.

3.2 Формирование тонких плёнок Mg₂Si на Si (111)

Формирование тонких плёнок Mg₂Si на Si (111) проводилось с использование метода реактивной эпитаксии, реализованном в СВВ камере Varian, для которой характерно базовое давление $P_{\text{баз}} = 10^{-7}$ Па. Образцы, содержащие эти плёнки, были получены при температуре прогрева подложек $T_{\text{п}} = 250$ °С. На подложках формировался буферный слой Si. Затем проводилось поочерёдное осаждение бислоёв (Mg и Si): трехкратное – для образца 1; четырехкратное – для образца 2, пятикратное – для образца 3. Перечень этапов формирования образцов, с указанием расчётных толщин слоёв, приведён в таблице 6.

Таблица 6 – Перечень этапов формирования образцов, полученных при $T_{\text{п}} = 250$ °С

№	Этап	Образец 1	Образец 2	Образец 3
		Расчётная толщина слоя h, нм	Расчётная толщина слоя h, нм	Расчётная толщина слоя h, нм
1	Осаждение буферного слоя Si	60	60	60
2	Осаждение 1 слоя Mg	45	60	60
3	Осаждение 2 слоя Si	15	20	20
4	Осаждение 3 слоя Mg	45	60	60
5	Осаждение 4 слоя Si	15	20	20
6	Осаждение 5 слоя Mg	45	60	60
7	Осаждение 6 слоя Si	15	20	20
8	Осаждение 7 слоя Mg	-	60	60
9	Осаждение 8 слоя Si	-	20	20
10	Осаждение 9 слоя Mg	-	-	60
11	Осаждение 10 слоя Si	-	-	20

В результате при $T_{\text{п}} = 250$ °С были получены три образца, содержащие тонкие плёнки с расчётными толщинами 180, 320 и 400 нм соответственно.

3.3 Разработка устройства для автоматической коммутации нагрузки в вакууме

Поскольку для формирования тонких плёнок был выбран метод низкоскоростной реактивной эпитаксии, требовалось нагревать пластины Si, выступающие в качестве подложек. Для осуществления этого необходимо было пропускать вначале переменных ток (при высоком напряжении, прикладываемом к пластине) для её обратимого пробоя, а затем постоянный ток для удержания стабильной температуры прогрева Si. С целью автоматизации процесса, обеспечивающего электрический пробой подложки (или источника) Si, автором в соавторстве было разработано устройство для автоматической коммутации нагрузки в вакууме с источника переменного тока на источник постоянного тока.

Структурная схема устройства для автоматической коммутации нагрузки в вакууме (рисунок 27) определяет основные узлы устройства и их связь между собой, функциональные особенности этих узлов и прибора в целом. Источнику переменного тока (ЛАТРу с электродвигателем) присвоен номер 1; источнику постоянного тока соответствует номер 2; узлу защиты от теплового пробоя нагрузки присвоен номер 3; узлу гальванической развязки соответствует номер 4; фильтру сигнала присвоен номер 5; повторителю сигнала соответствует номер 6; компаратору присвоен номер 7; узлу управления блоком коммутации (на основе триггера задержки) соответствует номер 8; электронному ключу присвоен номер 9; узлу коммутации нагрузки соответствует номер 10; нагрузке присвоен номер 11.

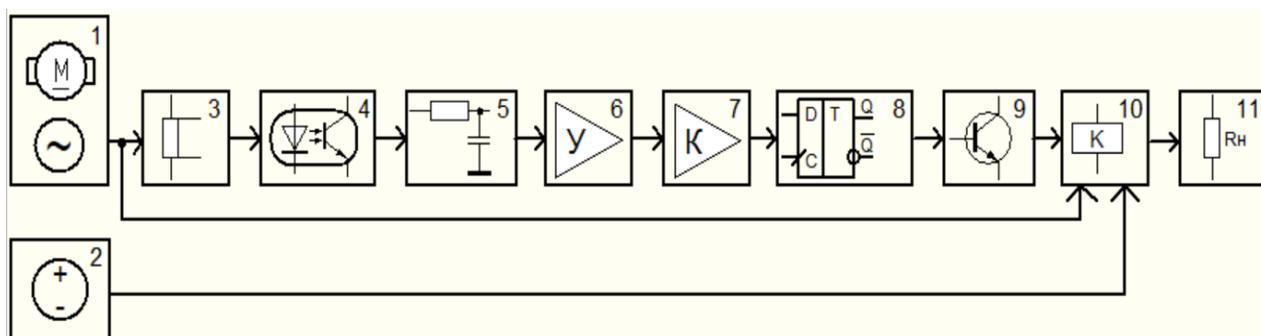


Рисунок 27 – Структурная схема устройства для автоматической коммутации нагрузки в вакууме

На рисунке 28 представлена принципиальная схема узла управления блоком коммутации нагрузки, построенная на основе триггера задержки. В качестве силового транзистора используется транзистор, собранный по схеме Дарлингтона. Коммутация нагрузки построена на основе реле, обозначенного как К2.3. Подключение питания к узлу управления блоком коммутации нагрузки осуществляется замыканием ключа К2.2. Сброс триггера происходит в результате нажатия кнопки К2.1.

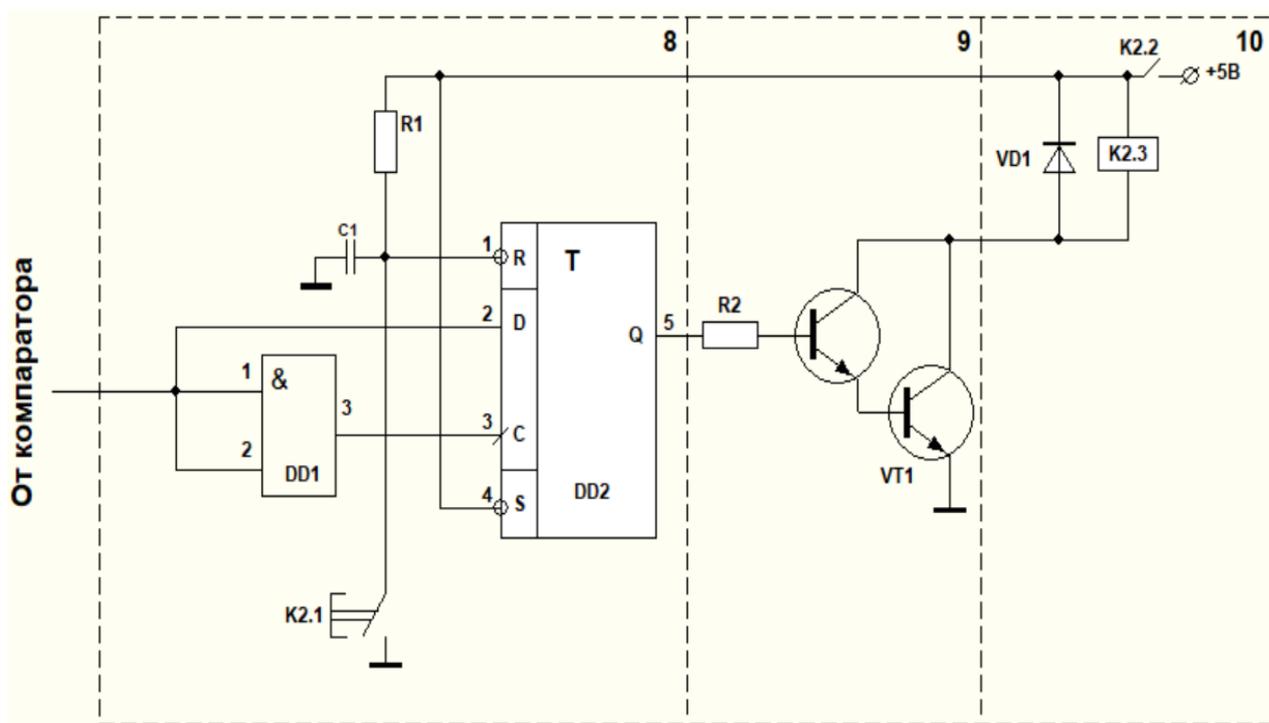


Рисунок 28 – Принципиальная схема узла управления блоком коммутации нагрузки

На рисунке 29 представлена принципиальная схема узла управления работой электродвигателя, включающая в себя кнопки К3.1 и К3.2; тумблер К3.3, электродвигатель М1 и предохранитель F1. Кнопка К3.1 предназначена для пуска электродвигателя, К3.2 – для шунтирования К3.1. Тумблер К3.3 используется для переключения направления вращения вала электродвигателя. С помощью электродвигателя М1 осуществляется вращение вала ЛАТРа.

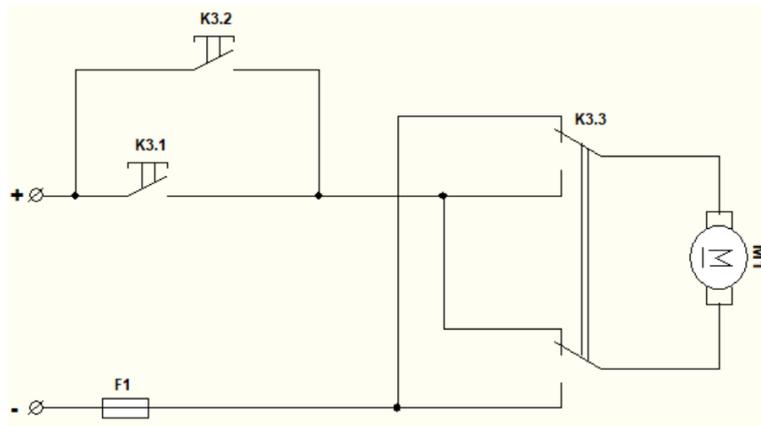
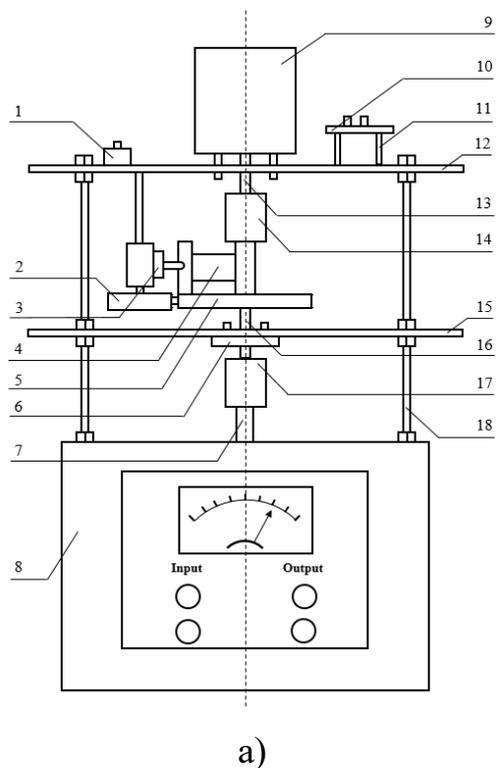


Рисунок 29 – Принципиальная схема узла управления работой электродвигателя

На схематическом изображении подключения электродвигателя к ЛАТРу (рисунок 30) компоненты обозначены следующим образом: 1 – кнопка К3.1; 2 – кнопка К3.2; 3 – тумблер К3.3; 4 – молоточек; 5 – диск; 6 – подшипник; 7 – вал ЛАТРа; 8 – корпус ЛАТРа; 9 – электродвигатель; 10 – плата с разъёмами; 11 – малые стойки; 12 – площадка для размещения электродвигателя; 13 – вал электродвигателя; 14 – верхняя переходная муфта; 15 – площадка для размещения подшипника; 16 – промежуточный вал; 17 – нижняя переходная муфта; 18 – большие стойки.



а – схема; б – фото

Рисунок 30 – Изображение подключения электродвигателя к ЛАТРу

На схематическом изображении узла управления работой электродвигателя (рисунок 31) буквой А обозначено положение рычага тумблера 3, соответствующее вращению вала ЛАТРа против часовой стрелки, В – по часовой стрелке. Обозначение «start» соответствует начальному положению переключающего молоточка 4; «min» – положению вала ЛАТРа, при котором на его выходе присутствует 0 В; «max» – положению вала ЛАТРа, при котором на его выходе устанавливается максимальное значение переменного напряжения.

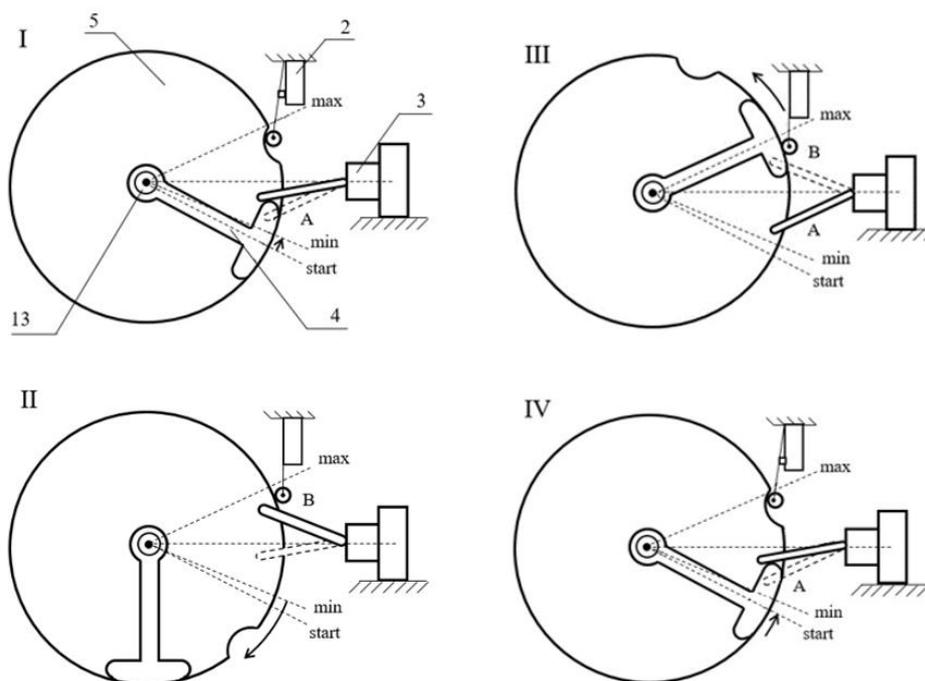


Рисунок 31 – Схематическое изображение узла управления работой электродвигателя

Принцип управления работой электродвигателя состоит из четырёх этапов.

На I этапе, для включения электродвигателя необходимо нажать и удерживать кнопку 1 (рисунок 30). При этом тумблер 3 находится в положении А (рисунок 31). В результате вал электродвигателя 13 начинает вращаться против часовой стрелки до того момента, пока молоточек 4 из положения «start» не продвинется вместе с диском 5 и не переключит рычаг тумблера 3 в положение В, при котором вал электродвигателя начнёт вращаться из положения «min» в обратную сторону (по часовой стрелке). При этом кнопка 2 находится в отжатом состоянии.

На II этапе, при вращении диска 5 по часовой стрелке происходит фиксация кнопки 2 путём выхода ролика с прижимной пластиной этой кнопки на грань диска. Это приводит к шунтированию пусковой кнопки 1 (рисунок 30), после чего её можно не удерживать.

На III этапе молоточек 4 (рисунок 31) достигает положение «max», при котором он возвращает рычаг тумблера 3 из положения В в положение А. Это приводит к смене направления вращения вала электродвигателя 13 (против часовой стрелки). При этом кнопка 2 по-прежнему остаётся замкнутой.

На IV этапе вращение вала электродвигателя 13 против часовой стрелки приводит к тому, что молоточек 4 возвращается к положению «start». Одновременно с этим в выемку диска 5 попадает ролик с прижимной пластиной кнопки 2, в результате чего происходит её расфиксация. Это, в свою очередь, приводит к размыканию цепи питания электродвигателя, и его вал останавливается.

Принцип работы устройства для автоматической коммутации нагрузки в вакууме заключается в следующем. Вначале замыкается ключ К2.2 (рисунок 28) для подключения питания к схеме (+5В), при этом на входе R триггера DD2 формируется импульс сброса. Затем подключается к сети переменного тока ЛАТР и нажимается кнопка К3.1 (рисунок 29), которая удерживается в нажатом состоянии в течение 2 с. После прохождения I этапа (рисунок 31) управления работой электродвигателя, кнопка К3.1 шунтируется кнопкой К3.2. На стадии выполнения II этапа, на выходе ЛАТРа происходит постепенное увеличение переменного напряжения, прикладываемого к кремниевой нагрузке, соединённой с ЛАТРОм цепью, в которую также включена лампа накаливания (выполняющая роль токового шунта). В процессе этого, в зависимости от удельного сопротивления нагрузки, при определённом значении переменного напряжения наступает её электрический пробой, в результате чего загорается лампа накаливания. На изменение падения напряжения на лампе реагирует светодиод гальванической развязки на основе оптопары, что приводит к открыванию взаимодействующего с ним фототранзистора (рисунок 27). Сигнал с него поступает на RC-цепочку, где претерпевает сглаживание. Далее сигнал подаётся через повторитель на вход компаратора, где

сравнивается с опорным напряжением. Когда уровень напряжения входного сигнала и уровень опорного напряжения на компараторе сравниваются, то он переключается в состояние, соответствующее логической «единице». Сигнал от компаратора поступает сначала на информационный вход D триггера DD2 (рисунок 28), затем через повторитель DD1 – на вход синхронизации C этого триггера. При этом на инверсных входах R и S присутствует сигнал высокого уровня, соответствующий логической «единице». В результате триггер изменяет своё состояние (на его выходе Q устанавливается логическая «единица»). Это приводит к переводу силового транзистора VT1 в открытое состояние. В результате через обмотку реле К2.3 начинает протекать ток, что приводит к замыканию его контактов, которые переключают кремниевую нагрузку с источника переменного тока (ЛАТРа) на источник постоянного тока. При размыкании цепи переменного тока на выходе компаратора появляется сигнал, соответствующий логическому «нулю», который далее поступает входы триггера D и C. Однако на выходе Q останется логическая «единица», так как триггер изменяет своё состояние только по переднему фронту сигнала синхронизации. В результате силовой транзистор остаётся в открытом состоянии, что обеспечивает непрерывную работу реле К2.3. В этот момент времени завершается III этап управления работой электродвигателя (рисунок 31).

После переключения нагрузки с источника переменного тока на источник постоянного тока узел управления работой электродвигателя ЛАТРа из этапа III переходит на этап IV, по окончании которого электродвигатель автоматически отключается.

Отключение нагрузки от источника постоянного тока производится нажатием кнопки сброса К2.1 (рисунок 28). В результате на выходе триггера Q формируется логический «ноль», что приведёт к закрыванию силового транзистора VT1 и размыканию контактов реле К2.3.

Впоследствии способ передачи крутящего момента от вала электродвигателя к валу ЛАТРа был изменён. В результате модернизации устройства был добавлен редуктор.

Фотография лабораторного прототипа модернизированного устройства представлена на рисунке 32.



Рисунок 32 – Фотография лабораторного прототипа после модернизации

На основе выполненной разработки, представленной выше, был изготовлен лабораторный прототип, прошедший успешные тестовые испытания, после чего была оформлена заявка № 2024114854 от 31.05.2024 на изобретение в Роспатент.

3.4 Контроль роста плёнок методами электронной оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами

При выполнении магистерской диссертации контроль роста плёнок на каждом этапе их формирования осуществлялся методами ЭОС и СХПЭЭ с помощью двухпролётного энергоанализатора типа «цилиндрическое зеркало» РНИ-model 15-255g, с относительным разрешением от 0,15 % до 0,50 %, установленного в камере Varian. Данный анализатор позволил с высокой точностью методом ЭОС определить элементный состав каждого слоя сформированных плёнок и методом СХПЭЭ оценить характер свойств (металлические или полупроводниковые).

Схема данного энергоанализатора представлена на рисунке 33.

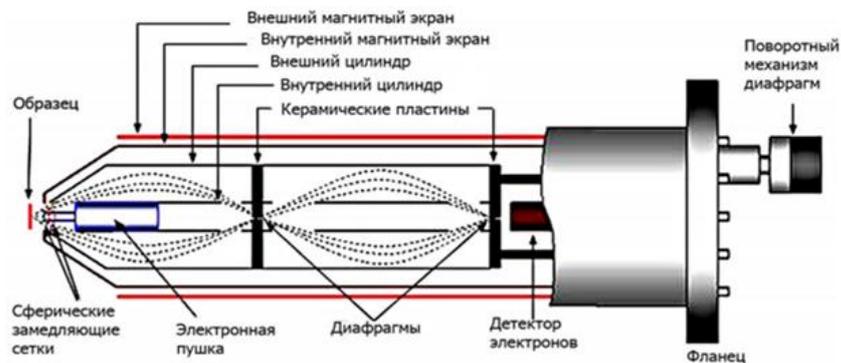


Рисунок 33 – Схема двухпролётного анализатора типа «цилиндрическое зеркало» [27]

Энергоанализатор электрически соединяется с усилителем LOCK-IN, сигнал из которого поступает в аналого-цифровой преобразователь, подключённый к персональному компьютеру. На основе данных энергоанализатора с помощью специально подготовленной сотрудниками лаборатории программы осуществляется построение спектров оже-электронов и спектров ХПЭЭ.

С помощью энергоанализатора были получены спектры энергий оже-электронов образцов, представленные на рисунках 34 – 36.

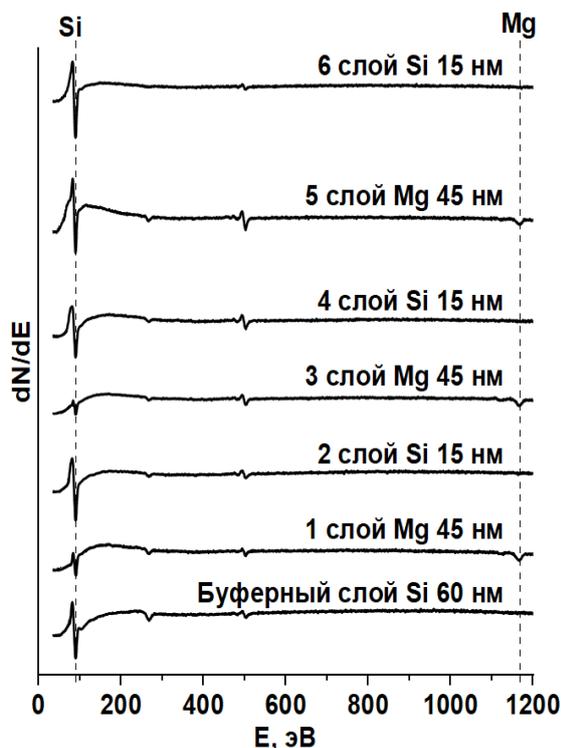


Рисунок 34 – Спектры энергий оже-электронов первого образца

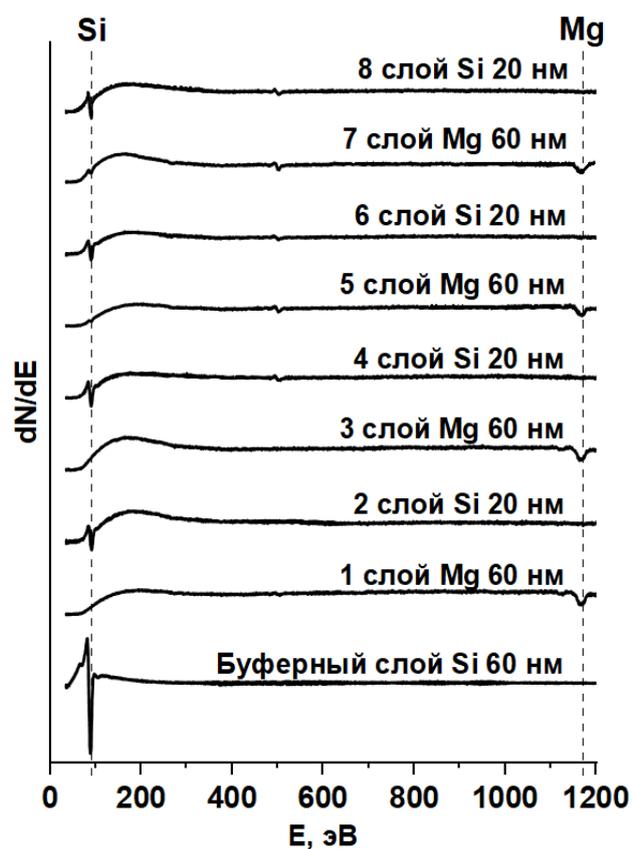


Рисунок 35 – Спектры энергий оже-электронов второго образца

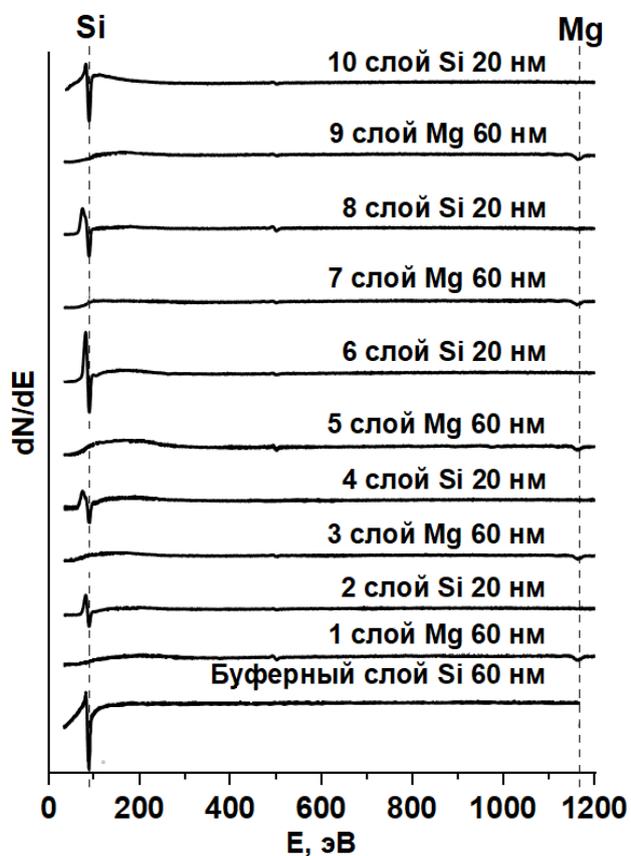


Рисунок 36 – Спектры энергий оже-электронов третьего образца

Диаграммы, отображающие зависимость кинетической энергии оже-электронов от атомного номера элемента при оже-переходах, показаны на рисунке 37.

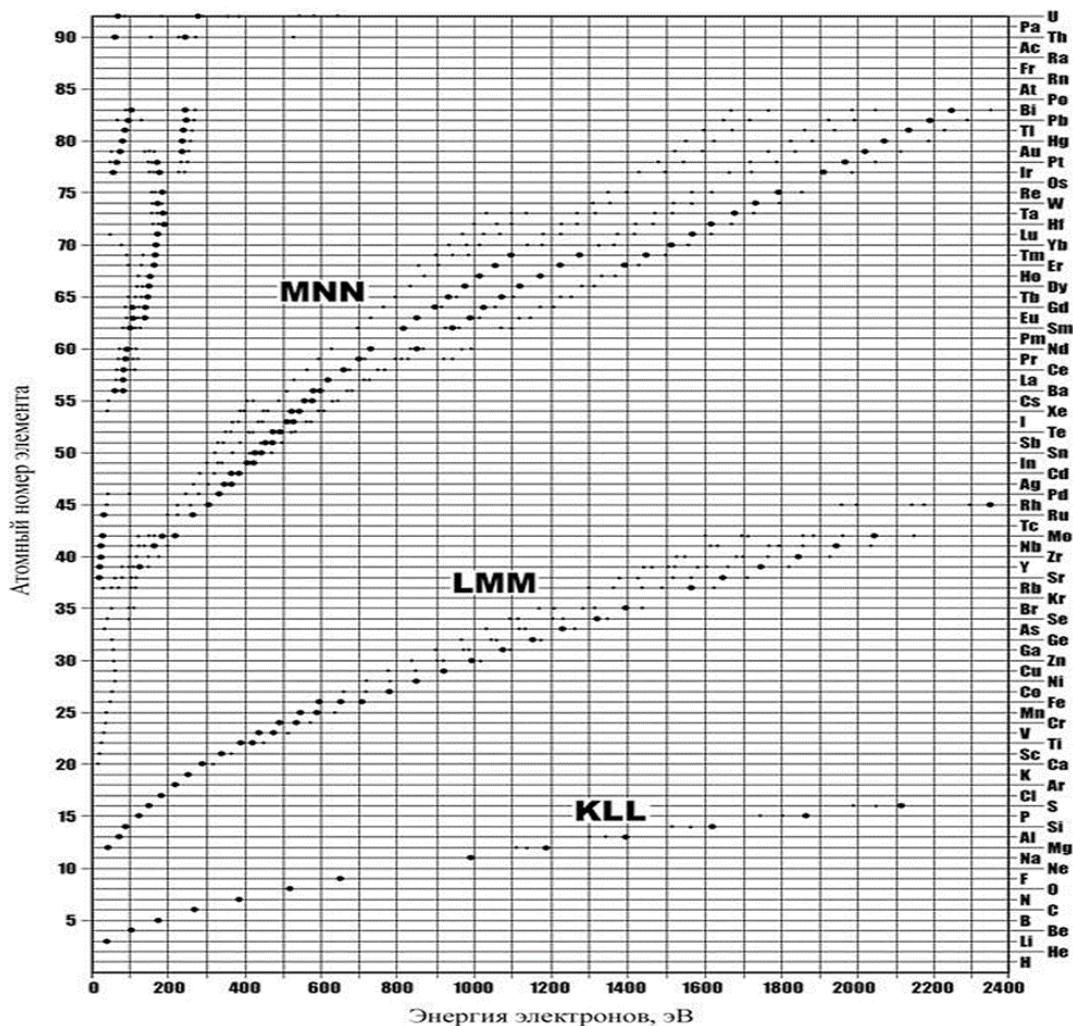


Рисунок 37 – Графики зависимости кинетической энергии оже-электронов от атомного номера элемента при переходах KLL, LMM, MNN [27]

Используя диаграммы, представленные на рисунке 37, было выявлено, какие оже-переходы произошли в результате исследования слоёв сформированных плёнок.

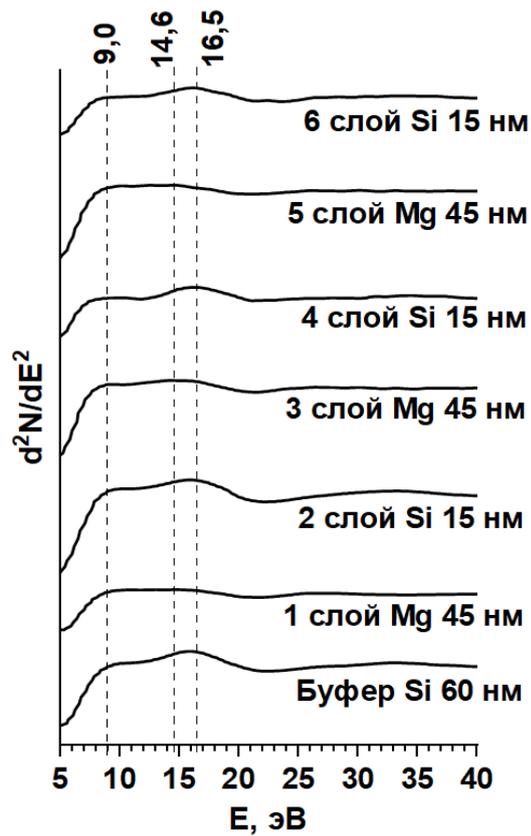
Проанализировав графики (рисунки 34 – 36), видно, что у всех трёх образцов на нижних спектрах (буферный слой Si 60 нм), а также на спектрах, слоёв Si чётко виден минимум с энергией 92 эВ. По данным атласа оже-спектров [35] указанный минимум свидетельствует о присутствии атомов кремния (LMM-переход) в составе данных слоёв.

На графиках первого образца (рисунок 34), соответствующих слоям магния, кроме обратного пика при энергии оже-электронов 1186 эВ (KLL-пики Mg), отчетливо видны LMM-пики Si (92 эВ). На спектрах второго и третьего образцов (рисунки 35 и 36 соответственно), в отличие от первого (рисунок 34), минимума, соответствующего Si, не наблюдается. Это может свидетельствовать о наличии металлических кластеров в составе плёнок образцов 2 и 3 в связи с большей толщиной слоёв Mg по сравнению с образцом 1. Наличие рефлексов малой интенсивности при энергиях 272 эВ (C) и 503 эВ (O₂) на некоторых кривых, согласно атласу оже-спектров [35] указывает на содержание примесей в составе образцов.

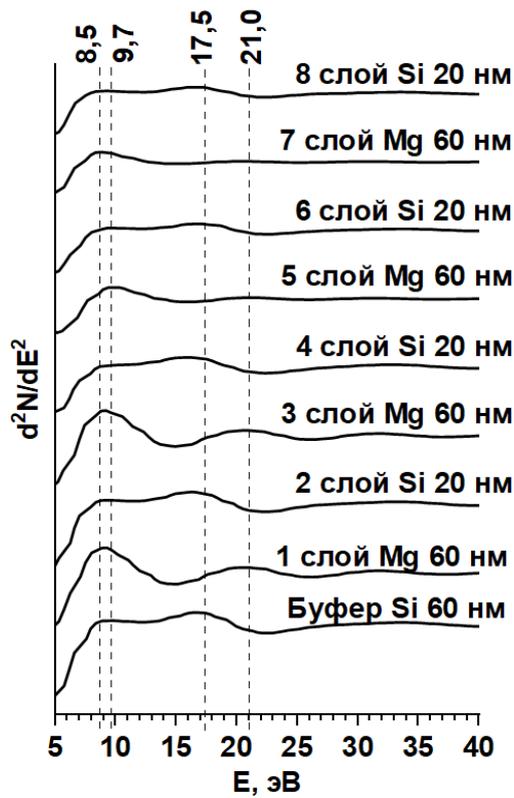
Таким образом, методом ЭОС установлено наличие атомов Mg и Si в составе соответствующих слоёв сформированных плёнок.

Также в процессе формирования плёнок, кроме ЭОС, использовался метод СХПЭЭ. Спектры ХПЭЭ образцов представлены на рисунке 38.

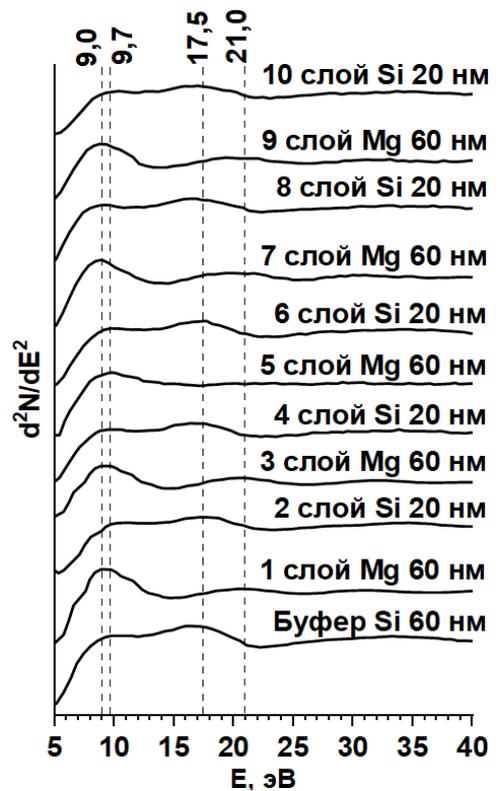
На первых снизу графиках, относящихся к буферному слою (рисунок 38), пики с энергетическими потерями 16,5 эВ (образец 1) и 17,5 эВ (образцы 2 и 3), согласно источникам [6; 36] указывают на возбуждение объёмного плазмона кремния. На графиках 1 слоя Mg рефлексы при потерях энергии 8,5 эВ (образец 2) и 9 эВ (образцы 1 и 3) соответствуют поверхностному плазмону магния. Максимум при 21 эВ на спектрах ХПЭЭ второго и третьего образцов, согласно источникам [6; 36] указывает на 2-кратное возбуждение объёмного плазмона Mg. Уширение плазмонов кремния и магния с каждым слоем свидетельствует о силицидообразовании. Наличие максимумов при 14,6 эВ (образец 1) и 9,7 эВ (образцы 2 и 3), по статье [6] указывает на возбуждение объёмного и поверхностного плазмона силицида магния соответственно.



а)



б)



в)

а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3

Рисунок 38 – Спектры ХПЭЭ

Таким образом, методом СХПЭЭ установлено силицидообразование в плёнках всех трёх сформированных образцов.

3.5 Исследование оптических свойств сформированных плёнок методами рамановской, ИК-колебательной и ИК-УФ спектроскопии

После извлечения образцов из СВВ камеры тонкие плёнки исследованы *ex-situ* в лаборатории оптики и электрофизики Института автоматики и процессов управления ДВО РАН. Исследование оптических свойств сформированных плёнок методом рамановской спектроскопии проводилось с помощью спектрофотометра NTEGRA Spectra II (NT-MDT) с диапазоном длин волн от 325 до 1064 нм. Спектры комбинационного рассеяния образцов получены при длине волны лазера 473 нм (рисунок 39).

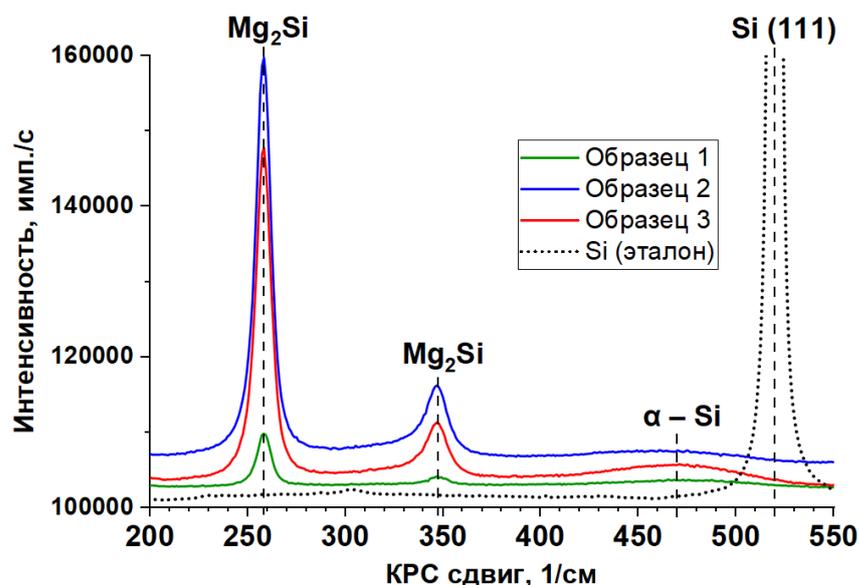


Рисунок 39 – КРС спектры образцов

Из анализа спектров (рисунок 39), установлено, что на графиках всех образцов наблюдаются пики большой и малой интенсивности при КРС сдвиге 258 и 348 см^{-1} соответственно. Эти рефлекссы, согласно статьям [13; 15; 37; 38] свидетельствуют о прошедшем процессе силицидообразования Mg_2Si в плёнках всех трёх образцов. Пики при 258 и 348 см^{-1} , по данным работы [13] указывают на возбуждение фононных мод F_{2g} и LO соответственно.

Наличие широкого рефлекса малой интенсивности при КРС сдвиге 470 см^{-1} , смещённого на 50 см^{-1} влево относительно пика при 520 см^{-1} , согласно [37; 38],

свидетельствует о наличии незначительного количества непрореагировавшего аморфного кремния в составе сформированных плёнок.

На рамановском спектре, соответствующем кремнию, наблюдается рефлекс большой интенсивности при КРС-сдвиге 520 см^{-1} . Этот рефлекс, по данным [13; 15] соответствует монокристаллическому кремнию, в данном случае подложке Si (111).

Исследование оптических свойств образцов методом ИК-колебательной спектроскопии проводилось с помощью Фурье-спектрофотометра Bruker VERTEX 80v с диапазоном измерений от 5 до 50000 см^{-1} . Графики зависимости коэффициента пропускания образцов от волнового числа фотонов показаны на рисунке 40.

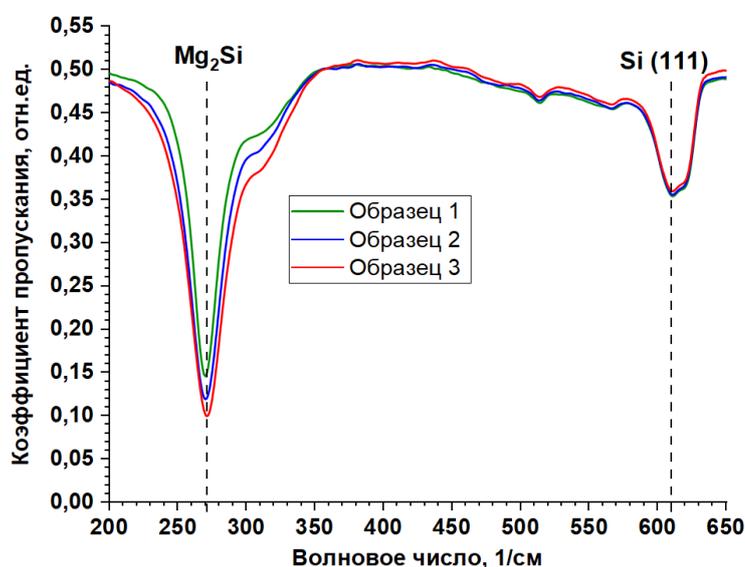


Рисунок 40 – Графики зависимости коэффициента пропускания образцов от волнового числа фотонов

Анализ спектров пропускания образцов (рисунок 40) показал, что на каждом из графиков наблюдается спектральная полоса с минимумом при 610 см^{-1} , по данным работ [39; 40], характеризующая возбуждение фонона Si (111). Это свидетельствует о вкладе кремниевой подложки при исследовании образца.

В то же время на графиках трёх образцов отчётливо видны спектральная линия при волновом числе фотонов 272 см^{-1} . При этом для неё наблюдается пик минимума коэффициента пропускания. Вышеперечисленные наблюдения по дан-

ным [14; 39 – 41] указывают на наличие силицида магния стехиометрического состава (Mg_2Si). Присутствие минимум коэффициента пропускания на спектрах всех образцов при 272 см^{-1} трактуется как возбуждение фонона ТО, отвечающего, в том числе, за поглощение в плёнке силицида. Более высокая интенсивность пика при 272 см^{-1} на графике образца 3 свидетельствует о том, что плёнка этого образца, по сравнению с первым и вторым, обладает большим значением толщины.

Для всех трёх образцов по методике, описанной в [14], проведена оценка толщин плёнок. Расчёт указанной величины проводился по данным ИК-колебательной спектроскопии пропускания (рисунки 41 – 43).

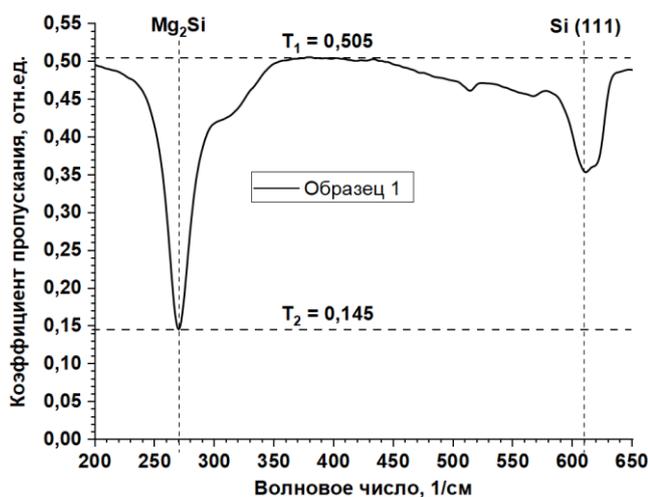


Рисунок 41 – График зависимости коэффициента пропускания первого образца от волнового числа фотонов

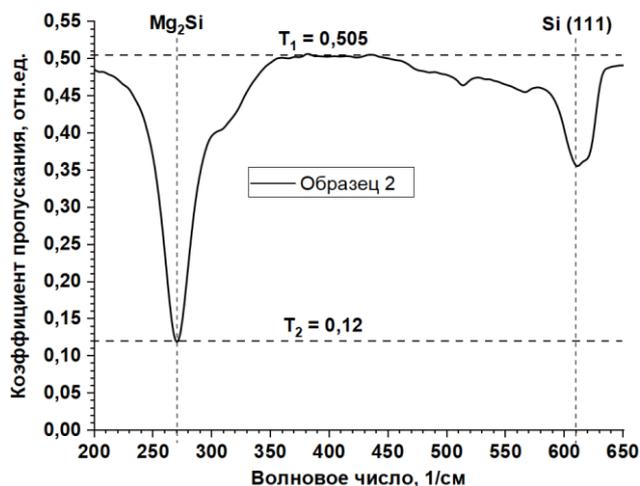


Рисунок 42 – График зависимости коэффициента пропускания второго образца от волнового числа фотонов

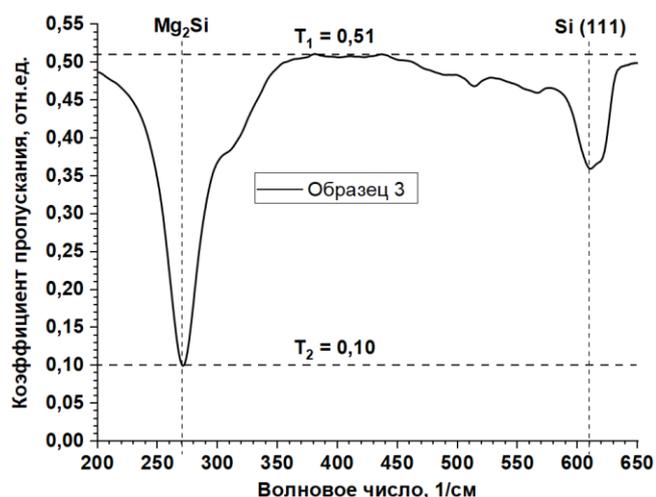


Рисунок 43 – График зависимости коэффициента пропускания третьего образца от волнового числа фотонов

Толщина плёнок рассчитывалась с использованием закона Бугера-Ламберта-Бера. Выразив толщину поглощающего слоя d из формул (4) и (5), получили, что

$$d = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln\left(\frac{1}{T}\right). \quad (7)$$

Пусть d_1 и d_2 – толщина поглощающего слоя при максимальном (T_1) и минимальном коэффициенте пропускания (T_2) соответственно, тогда

$$d_1 = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln\left(\frac{1}{T_1}\right), \quad (8)$$

$$d_2 = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln\left(\frac{1}{T_2}\right). \quad (9)$$

Итоговая толщина сформированных плёнок h определяется разностью величин d_2 и d_1 :

$$h = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right). \quad (10)$$

По результатам вычислений по формуле (10) была составлена таблица 7. Расчёты проводились при $\alpha = 0,00564 \text{ нм}^{-1}$ [14].

Таблица 7 – Результаты расчёта итоговой толщины плёнок образцов 1, 2 и 3

Образец	$T_p, ^\circ\text{C}$	$V_{Mg}, \text{нм/мин}$	$V_{Si}, \text{нм/мин}$	h, нм (по данным калибровки источников)	h, нм (по данным ИК-колебательных спектров пропускания)
1	250	11,0	0,80	180	221
2	250	10,5	1,32	320	255
3	250	7,3	1,32	400	289

Таким образом, итоговые значения толщин плёнок для первого, второго и третьего образцов составили 221, 255 и 289 нм соответственно.

Оптические и электронные свойства тонких плёнок исследованы методом ИК-УФ-спектроскопии с использованием ИК-Фурье спектрометра Bruker VERTEX 80v с диапазоном энергий от 0,6 мэВ до 6,2 эВ и спектрофотометра Spectrophotometer U-3010 с энергетическим диапазоном от 1,3 до 6,5 эВ. ИК-спектры пропускания образцов 1, 2 и 3 приведены на рисунке 44.

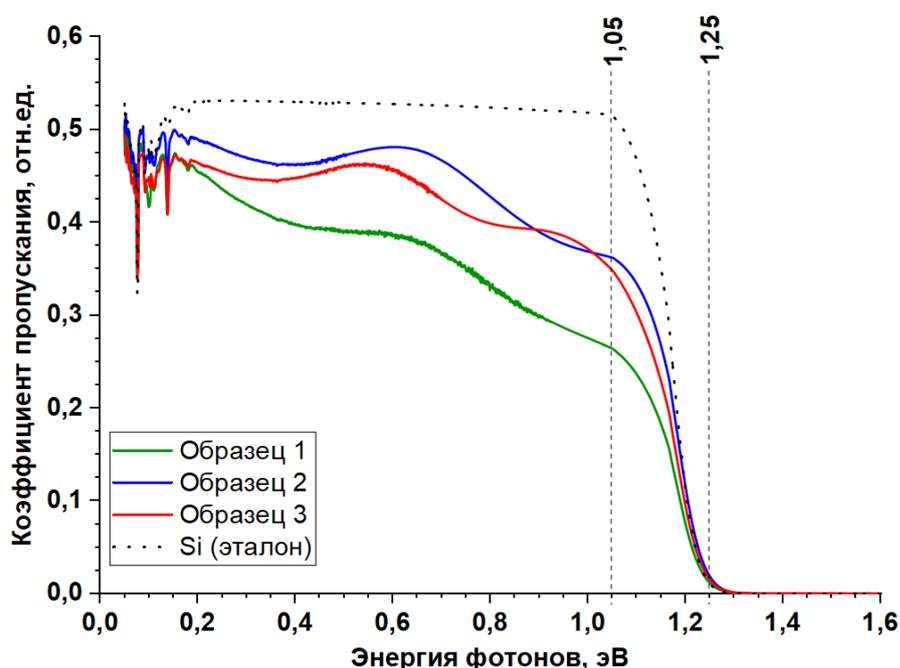


Рисунок 44 – ИК-Спектры пропускания образцов

Из графиков зависимости коэффициента пропускания от энергии фотонов (рисунк 44), видно, что в прозрачной области ИК-спектра плёнки всех образцов пропускают меньшую часть падающего света по сравнению с чистым кремнием.

Это характерно, согласно статьям [15; 40], для полупроводникового силицида магния. Наличие чередующихся минимумов и максимумов на спектрах пропускания образцов при энергиях от 0,2 до 1,0 эВ, согласно источникам [15; 39; 41; 42] свидетельствует об интерференционных особенностях в плёнках Mg_2Si .

Из анализа спектров пропускания заметно, что в области энергий от 1,05 до 1,25 эВ как у Si, так и у всех образцов, наблюдается значительное изменение величины пропускания в меньшую сторону. Менее резкое уменьшение значения коэффициента пропускания у плёнок каждого из образцов, по отношению к Si, по данным работ [15; 40], свидетельствует о прошедшем процессе силицидообразования. В непрозрачной области спектра энергий фотонов (от 1,25 до 1,7 эВ) коэффициент пропускания уменьшается до нуля (рисунок 33), что, согласно источникам [15; 39 – 42] свидетельствует о резком увеличении поглощения в плёнке вследствие межзонных переходов, что свойственно полупроводниковому Mg_2Si .

ИК-УФ спектры отражения образцов представлены на рисунках 45 – 47.

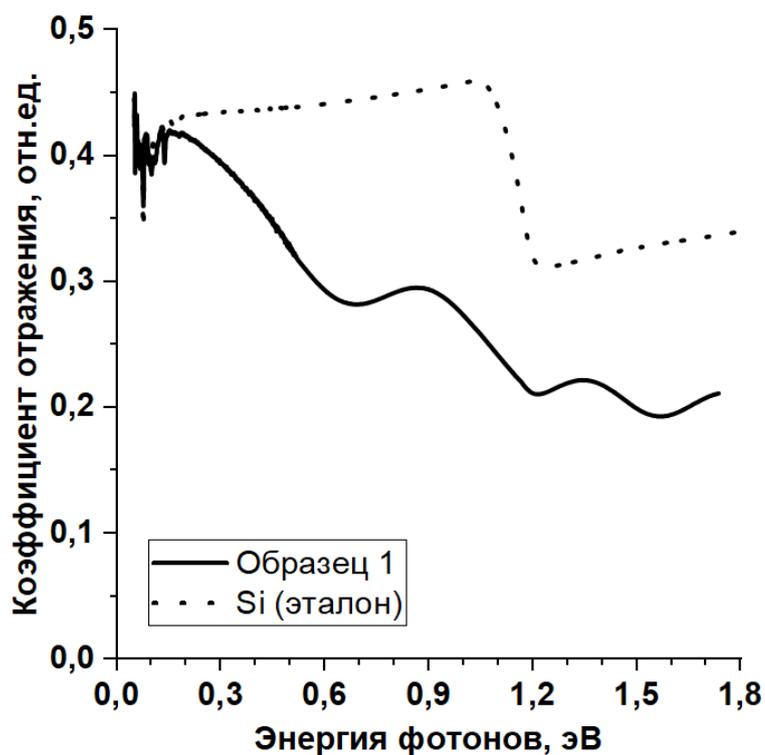


Рисунок 45 – ИК-УФ спектр отражения образца 1

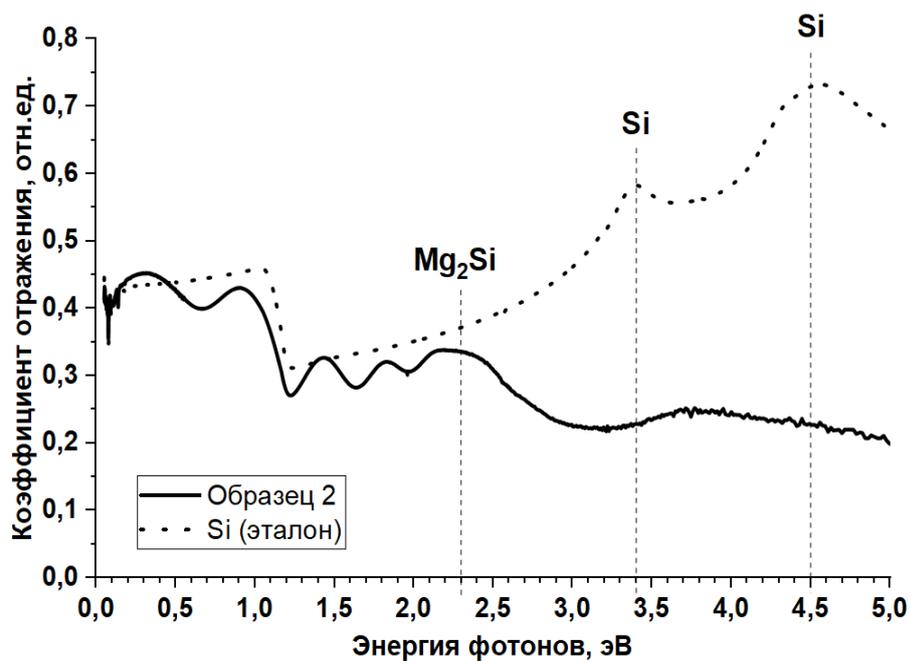


Рисунок 46 – ИК-УФ спектр отражения образца 2

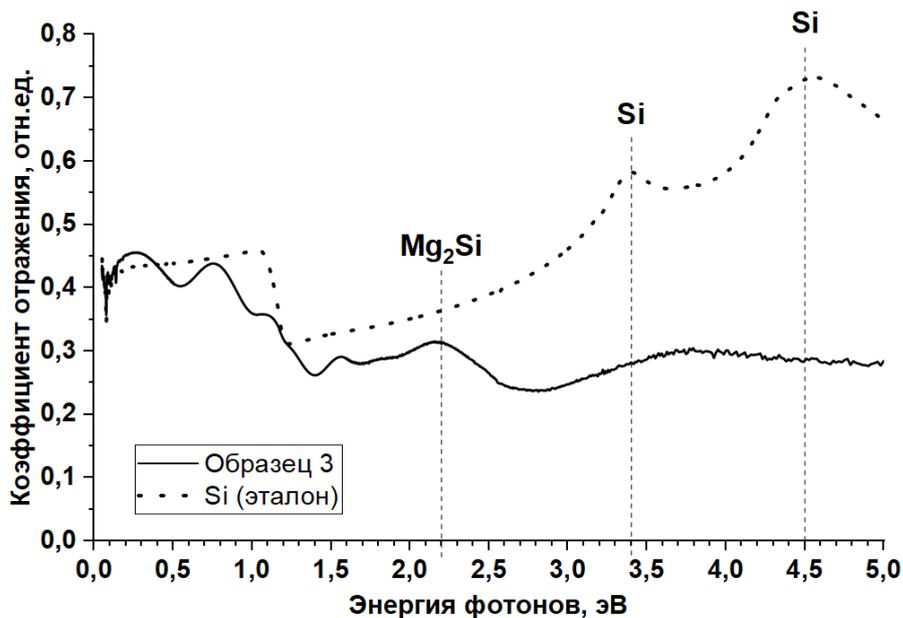


Рисунок 47 – ИК-УФ спектр отражения образца 3

На графиках всех трёх образцов (рисунки 45 – 47) наблюдается монотонное уменьшение коэффициента отражения наблюдается в интервалах энергий: от 0,2 до 0,7 эВ и от 1,35 до 1,6 эВ (образец 1); от 0,3 до 0,7 эВ (образцы 2 и 3); от 1,4 до 1,6 эВ (образец 2); от 1,55 до 1,7 эВ (образец 3). Это связано с одновременным

уменьшением прозрачности подложки Si (111) и прозрачности плёнки Mg_2Si , а также с уменьшением вклада от многократного отражения света в подложке [40].

Максимум в видимой области спектра образца 2 наблюдается при энергии фотонов 2,3 эВ, а образца 3 – при 2,2 эВ. Эти пики, согласно источникам [15; 40; 42], указывают на присутствие Mg_2Si в плёнках этих образцов. На графиках образцов в УФ-области спектра не наблюдается пиков, характерных для кремния (3,4 и 4,5 эВ), что подтверждает силицидообразование.

3.6 Расчёт ширины запрещённой зоны сформированных плёнок на основе данных ИК-УФ спектроскопии

Одной из важных характеристик полупроводников является ширина запрещённой зоны. От данного параметра зависят эффективность и быстродействие датчиков оптоэлектроники. В связи с этим на основе полученных данных ИК-УФ спектроскопии образцов, содержащих тонкие плёнки Mg_2Si , проведены расчёты ширины запрещённой зоны для непрямых и прямых переходов.

Чтобы вычислить ширину запрещённой зоны для непрямых переходов, построены графики, на горизонтальной оси которых обозначена энергия фотонов, на вертикальной – величина коэффициента поглощения, возведённая в степень $\frac{1}{2}$ [18; 43] (рисунки 48 – 50).

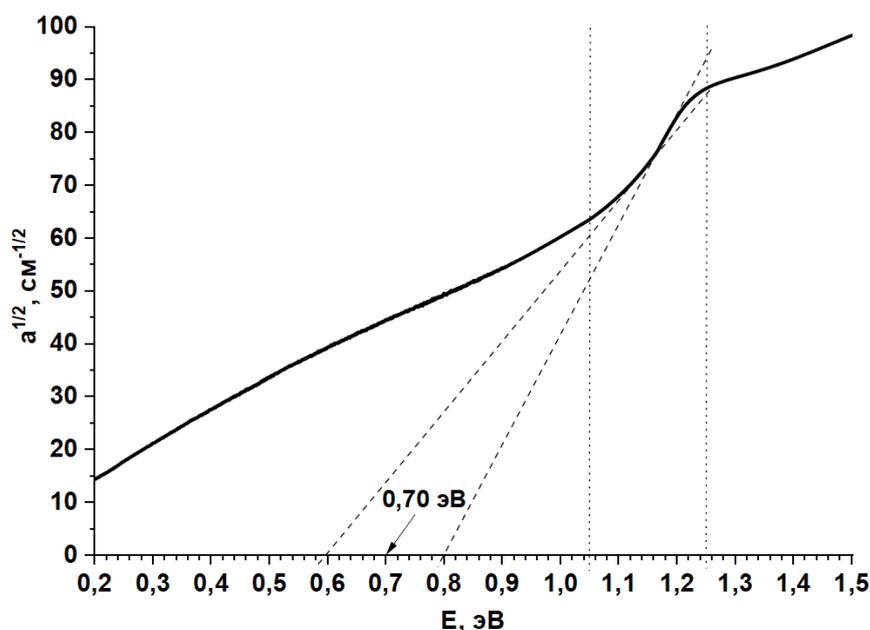


Рисунок 48 – График зависимости коэффициента поглощения, возведённого в степень $\frac{1}{2}$, от энергии фотонов первого образца

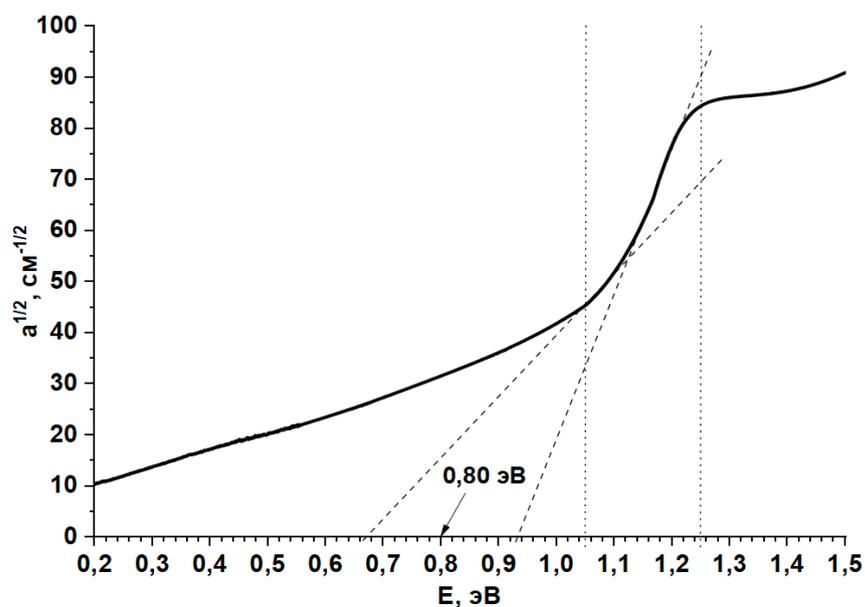


Рисунок 49 – График зависимости коэффициента поглощения, возведённого в степень $\frac{1}{2}$, от энергии фотонов второго образца

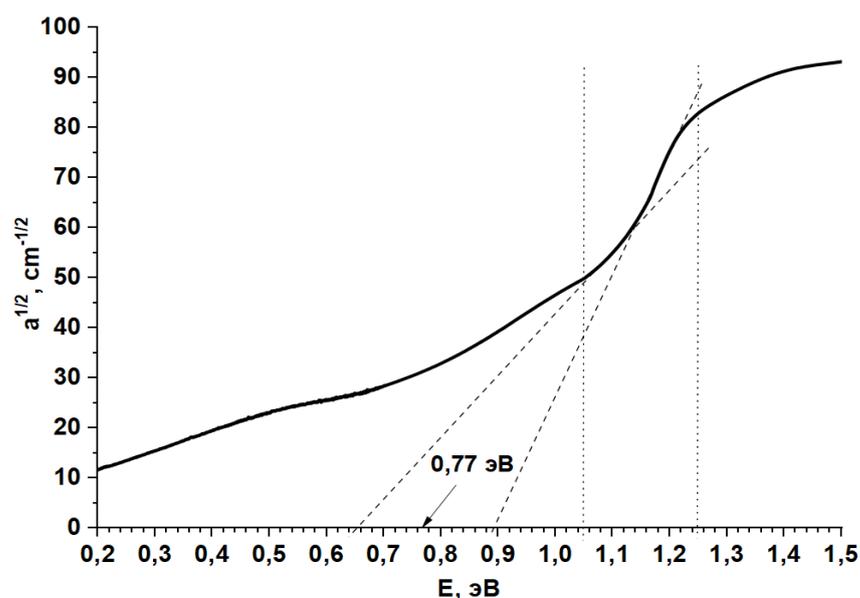


Рисунок 50 – График зависимости коэффициента поглощения, возведённого в степень $\frac{1}{2}$, от энергии фотонов третьего образца

Расчёт ширины запрещённой зоны тонких плёнок Mg_2Si для непрямых переходов проводился геометрическим методом путем экстраполяции прямолинейных участков в области резкого увеличения поглощения света (от 1,05 до 1,25 эВ) до пересечения с горизонтальной осью. Усредняя значения двух соседних пересечений с осью абсцисс, получили, что величина ширины запрещённой зоны Mg_2Si для

непрямых переходов составляет следующие значения: 0,70 эВ – для первого образца; 0,80 эВ – для второго; 0,77 эВ – для третьего. Рассчитанные значения хорошо коррелируют со справочными данными [1; 17; 23].

Чтобы вычислить ширину запрещённой зоны для прямых переходов, построены графики, на оси абсцисс которых обозначена энергия фотонов, на оси ординат – величина коэффициента поглощения, возведённая в квадрат (рисунки 51 – 53) [15; 18; 19; 42].

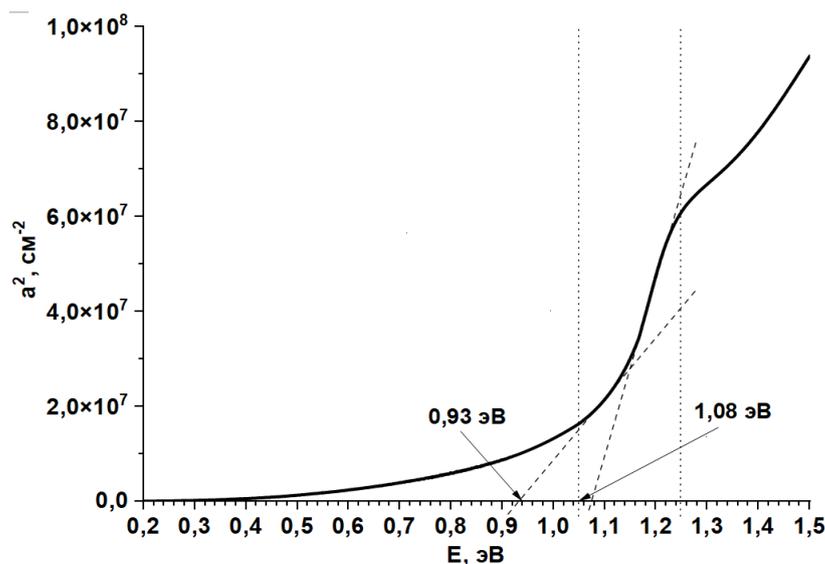


Рисунок 51 – График зависимости коэффициента поглощения, возведённого в квадрат, от энергии фотонов первого образца

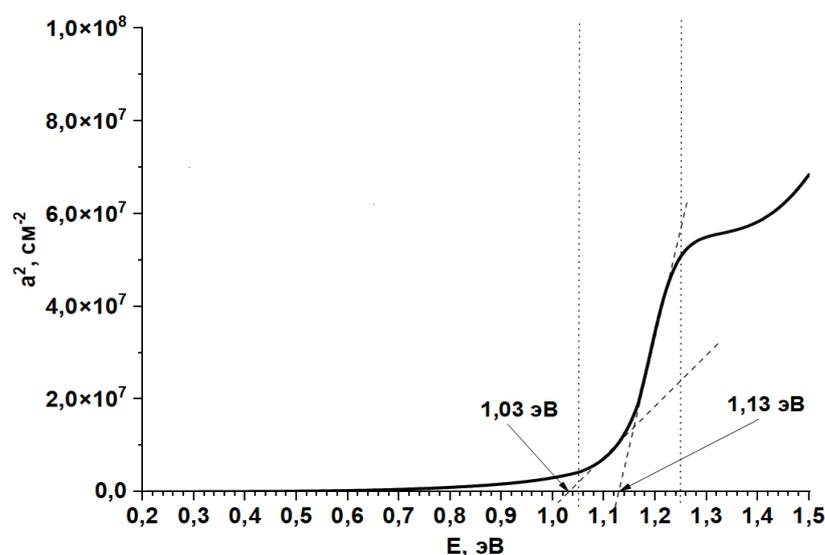


Рисунок 52 – График зависимости коэффициента поглощения, возведённого в квадрат, от энергии фотонов второго образца

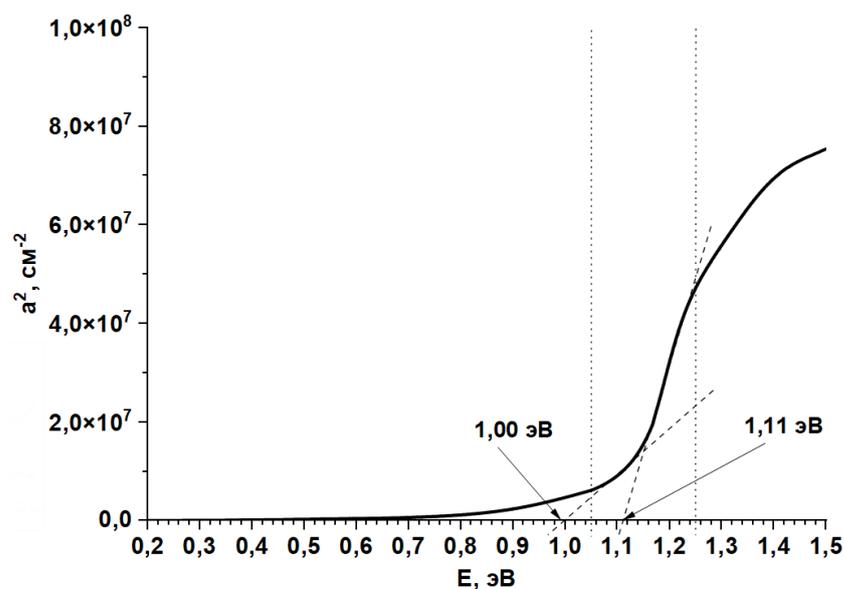


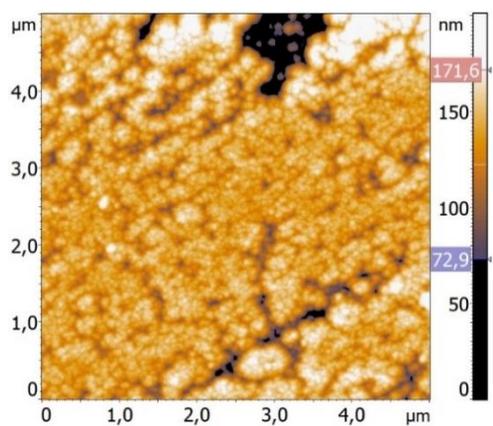
Рисунок 53 – График зависимости коэффициента поглощения, возведённого в квадрат, от энергии фотонов третьего образца

Вычисление ширины запрещённой зоны для прямых переходов выполнялось аналогично. Экстраполируя линейные участки графиков зависимости $a^2(h\nu)$ до пересечения с осью абсцисс, определили значения данного параметра для плёнок Mg_2Si : 0,93 и 1,08 эВ – для первого образца; 1,03 и 1,13 эВ – для второго; 1,00 и 1,11 эВ – для третьего. Полученные значения согласуются с данными [15; 18; 19].

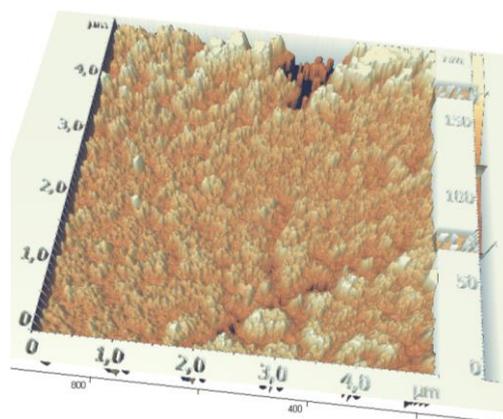
3.7 Исследование морфологии поверхности сформированных плёнок методом атомно-силовой микроскопии

Морфологию поверхности сформированных плёнок исследовали методом АСМ с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47 в полуконтактном режиме. АСМ-изображения образца 1 представлены на рисунке 54.

Анализ АСМ изображений (рисунок 54) показал, что рост плёнки первого образца происходил по островковому типу. При этом большинство островков имеют вытянутую форму. Их длина – от 0,4 до 0,5 мкм, ширина – от 0,1 до 0,2 мкм. По итогам расчёта площади островков получены следующие значения данной величины: от 0,04 до 0,10 мкм². В рельефе поверхности наблюдаются кластеры островков, образовавшиеся вследствие их коалесценции. Размеры кластеров имеют следующие значения: длина – от 1,5 до 2,0 мкм, ширина – от 0,7 до 1,0 мкм. Исходя из данных размеров, площадь кластеров составляет 0,35 до 2 мкм².



а)



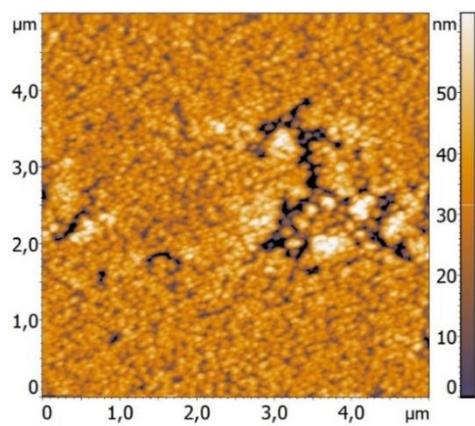
б)

а – 2D-изображение; б – 3D-изображение

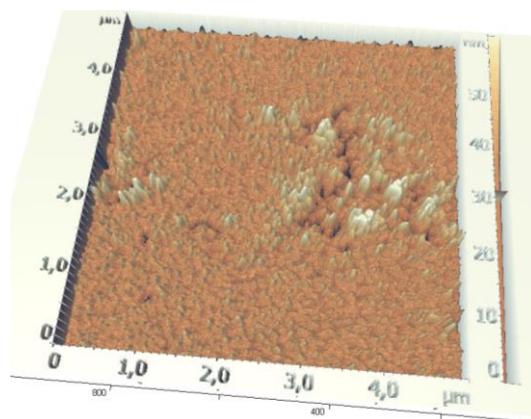
Рисунок 54 – АСМ-изображение образца 1

Поверхность плёнки образца 1 обладает выраженным рельефом. Наименьшая высота островков составляет 10 нм, наибольшая – 80 нм, а глубина проколов – 60 нм.

АСМ-изображения образца 2 представлены на рисунке 55.



а)



б)

а – 2D-изображение; б – 3D-изображение

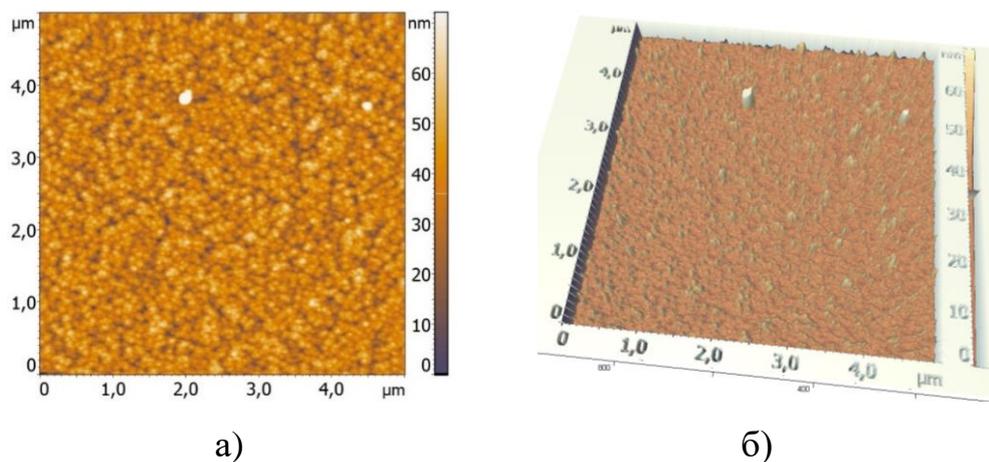
Рисунок 55 – АСМ-изображение образца 2

Проанализировав полученные АСМ-изображения (рисунок 55), установлено, что морфология поверхности плёнки второго образца характеризуется наличием островков и образовавшихся в результате их коалесценции зёрен. Помимо островков, в рельефе поверхности наблюдаются проколы. Это свидетельствует о

формировании плёнки по островковому механизму Вольмера-Вебера [44]. Латеральные размеры отдельных островков конической формы составляют от 0,05 до 0,10 мкм. Мелкие зёрна имеют следующие размеры: длина – от 0,3 до 0,5 мкм, ширина – от 0,2 до 0,3 мкм. Для крупных зёрен длина лежит в диапазоне от 0,8 до 1 мкм, а ширина – от 0,3 до 0,5 мкм. По результатам расчёта площади островков и зёрен, получены следующие значения этого параметра: для островков – от 0,002 до 0,008 мкм², для мелких зёрен – от 0,06 до 0,15 мкм², для крупных зёрен – от 0,24 до 0,50 мкм².

Поверхность плёнки образца 2 обладает развитым рельефом. Наименьшая высота островков составляет 10 нм, наибольшая – 40 нм, а глубина проколов – 20 нм.

АСМ-изображения образца 3 представлены на рисунке 56.



а – 2D-изображение; б – 3D-изображение

Рисунок 56 – АСМ-изображение образца 3

Проанализировав АСМ-изображения (рисунок 56), можно заключить, что морфология поверхности плёнки третьего образца характеризуется наличием островков и отсутствием проколов. Это свидетельствует о формировании плёнки по механизму Странского-Крастанова (послойно-островковый рост) [44].

При этом у данного образца латеральные размеры островков составляют от 100 до 200 нм, высота не превышает 10 нм. Третий образец, в отличие от предыдущих, обладает меньшими перепадами высот и является более гладкой плёнкой.

Для АСМ-изображений (2D) был выполнен расчёт среднеквадратичной шероховатости поверхности (R_q) плёнок Mg_2Si по формуле (11):

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \cdot \int_0^L r^2(x)}, \quad (11)$$

где L – длина базовой линии;

r – отклонение профиля от средней наклонной прямой.

В итоге получили, что для первого образца R_q составляет 21,8 нм, для второго – 10,8 нм, для третьего – 9,6 нм.

По итогам расчётов установлено, что наименьшее значение среднеквадратичной шероховатости поверхности характерно для плёнки образца 3, по сравнению с образцами 1 и 2. Это обусловлено большей продолжительностью прогрева подложки для третьего образца, чем для предыдущих образцов. Ведь при формировании образца 3 осаждалось большее количество слоёв и была ниже скорость осаждения Mg . Также длительный прогрев подложки для третьего образца привёл к отсутствию проколов в плёнке Mg_2Si .

3.8 Определение толщины сформированных плёнок методом сканирующей электронной микроскопии

Для определения толщины сформированных плёнок получен поперечный скол образцов. Затем скол исследован методом СЭМ с помощью электронного микроскопа Hitachi S-3400N. В результате получены СЭМ-изображения скола образцов (рисунки 57 – 59). На изображениях чётко видны границы раздела сред подложка-плёнка-вакуум. В результате исследования образцов происходило детектирование обратнорассеянных электронов. По сколу, для каждого из образцов, определена фактическая толщина плёнок Mg_2Si .

По сколу образцов, методом СЭМ определено, что фактическая толщина плёнки образца 1 составляет 198 нм, образца 2 – 180 нм, образца 3 – 230 нм. Фак-

тические толщины плёнок отличаются от толщин, полученных по данным калибровки источников. Это может быть связано с различием в геометрии осаждения на три образца в держателе.

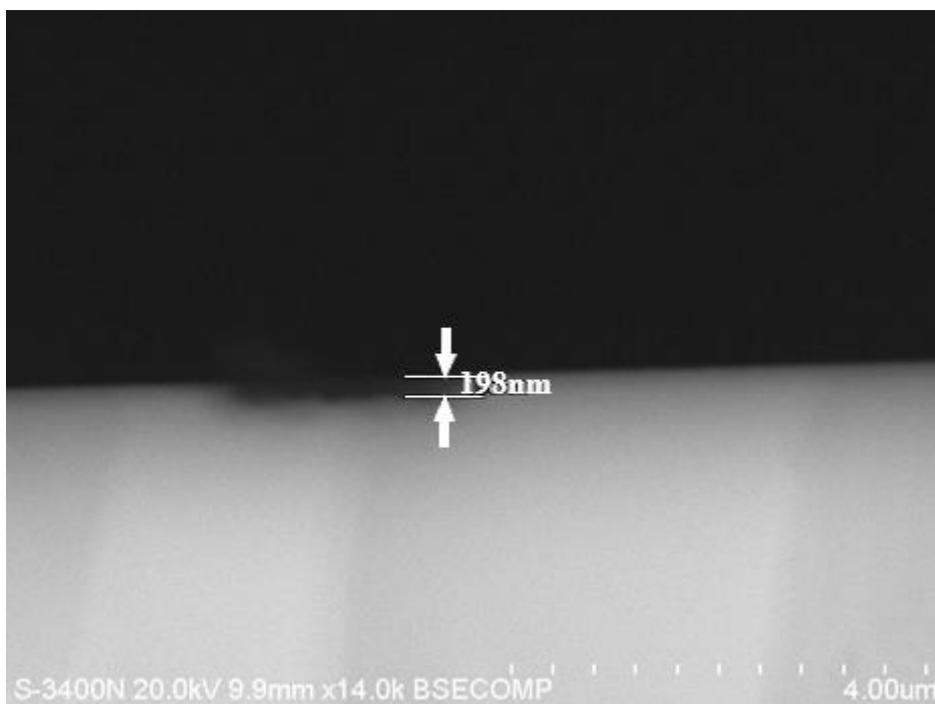


Рисунок 57 – СЭМ-изображение скола образца 1

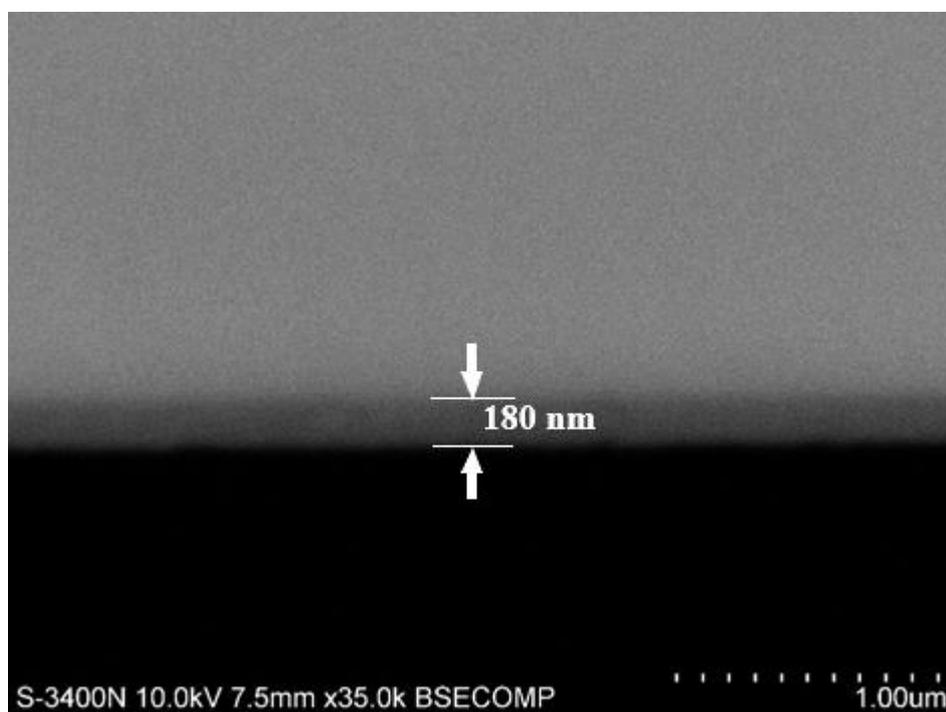


Рисунок 58 – СЭМ-изображение скола образца 2

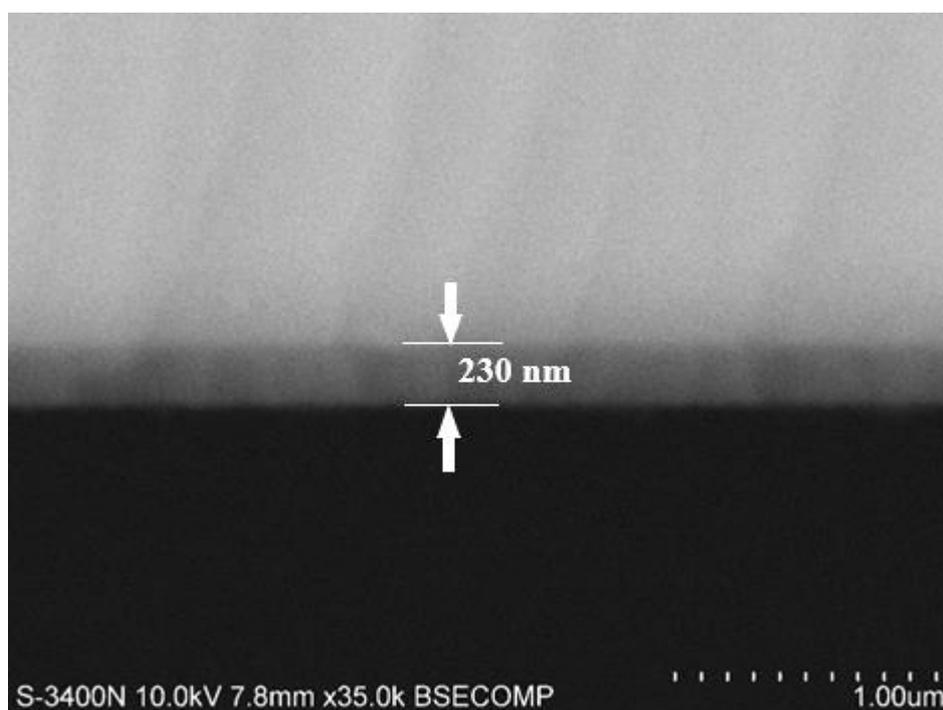


Рисунок 59 – СЭМ-изображения скола образца 3

Таким образом, в данной главе были представлены результаты исследований тонких плёнок Mg_2Si на Si (111) методами вторичной электронной эмиссии (ЭОС, СХПЭЭ), оптической спектроскопии (рамановской, ИК-колебательной и ИК-УФ спектроскопии), зондовой микроскопии (АСМ, СЭМ). Методом ЭОС установлено, что тонкие плёнки всех трёх образцов содержат атомы магния (пик при 1186 эВ, указывающий на KLL-переход) и кремния (пик при 92 эВ, указывающий на LMM-переход) в соответствующих слоях. Методом СХПЭЭ выявлено силицидообразование в данных плёнках. Об этом свидетельствует наличие на спектрах ХПЭЭ пика объёмного плазмона при 14,6 эВ (образец 1) и поверхностного плазмона при 9,7 эВ (образцы 2 и 3). Методом рамановской спектроскопии установлено, что силицидообразование Mg_2Si произошло в плёнках всех 3 образцов. Об этом свидетельствует наличие пиков на КРС-спектрах при сдвиге 258 и 348 cm^{-1} (соответствующие возбуждению фононных мод F_{2g} и LO). Методом ИК-колебательной спектроскопии также получено подтверждение силицидообразования на основе наличия в спектрах пропускания линий при волновом числе фотонов 272 cm^{-1} (указывающих на возбуждение фонона TO). Из ИК-УФ спектроскопии, по наличию на графиках пиков при

энергиях фотонов 2,2 и 2,3 эВ, подтверждено формирование Mg_2Si в плёнках всех трёх образцов. При этом максимальный и минимальный коэффициенты пропускания плёнок имеют следующие значения: 0,505 и 0,145 – для первого образца; 0,505 и 0,120 – для второго образца; 0,510 и 0,100 – для третьего образца. По результатам расчёта ширины запрещённой зоны тонких плёнок Mg_2Si , определено, что для непрямых переходов для первого образца она составляет 0,70 эВ; для второго – 0,80 эВ; для третьего – 0,77 эВ. Для прямых переходов значения ширины запрещённой зоны: для первого образца – 0,93 и 1,08 эВ, для второго – 1,03 и 1,13 эВ, для третьего – 1,00 и 1,11 эВ. Методом АСМ показано, что формирование плёнок образца 1 и 2 происходило по островковому механизму роста, а образца 3 – по послойно-островковому. Морфология поверхности плёнки первого образца характеризуется наличием островков, кластеров и проколов, второго – наличием островков, зёрен и проколов, а третьего – отсутствием проколов. При этом наименее выражен рельеф поверхности плёнки 3 образца. Это обусловлено более длительным прогревом подложки для третьего образца, чем для первого и второго. В результате исследования скола образцов, методом СЭМ, определено, что плёнки Mg_2Si имеют следующие значения толщины: 198, 180 и 230 нм для первого, второго и третьего образца соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения магистерской диссертации проанализированы структурные, оптические и электронные свойства объёмного и низкоразмерного силицида магния. Проведено сравнение свойств силицида магния со свойствами других материалов, используемых в оптоэлектронике (GaAs, Si и BaSi₂). Так, тонким плёнкам Mg₂Si свойственны широкий диапазон фоточувствительности от 200 до 2100 нм и малая ширина запрещённой зоны равная 0,74 эВ. В то же время для низкоразмерного силицида магния характерна высокая подвижность электронов от 400 до 550 см²/(В·с) и низкая подвижность дырок от 65 до 70 см²/(В·с). Именно поэтому тонкие плёнки Mg₂Si являются одним из материалов, перспективных с точки зрения оптических датчиков.

Проанализированы известные к текущему времени методы формирования тонких плёнок Mg₂Si, а также обобщён опыт получения низкоразмерного Mg₂Si в лаборатории физики поверхности НОЦ им. К.Э. Циолковского АмГУ. На основе этого была определена оптимальная методика получения тонких плёнок Mg₂Si.

Выбраны методы исследования тонких плёнок Mg₂Si. Методы вторичной электронной эмиссии использовались для контроля роста плёнок, а именно для исследования элементного состава плёнок – метод ЭОС, а характера металлических или полупроводниковых свойств – метод СХПЭЭ. Методы рамановской, ИК-колебательной и ИК-УФ спектроскопии применялись для исследования оптических и электронных свойств плёнок. Для изучения рельефа поверхности в работе использовались методы зондовой микроскопии (АСМ, СЭМ). По результатам исследования скола методом СЭМ определялась толщина плёнки.

В ходе выполнения магистерской диссертации методом реактивной эпитаксии послойным осаждением при T_п = 250 °С сформированы тонкие плёнки Mg₂Si на Si (111) с расчётными значениями толщин: 180 нм (образец 1), 320 нм (образец 2), 400 нм (образец 3). Осаждение бислоёв (Mg и Si) было трехкратным для первого образца; четырехкратным – для второго образца и пятикратным – для

третьего образца. С целью автоматизации процесса, обеспечивающего электрической пробой кремния (подложки или источника), автором в соавторстве было разработано устройство для автоматической коммутации нагрузки в вакууме, на которое в Роспатент подана заявка на изобретение № 2024114854 от 31.05.2024. Образцы на этапе формирования (in-situ) исследовали методами ЭОС и СХПЭЭ с целью контроля их роста. Далее ex-situ образцы исследованы методами рамановской, ИК-колебательной, ИК-УФ спектроскопии, АСМ и СЭМ.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы.

1. Методом ЭОС определено наличие атомов Mg и Si в составе соответствующих слоёв плёнок. Методом СХПЭЭ выявлено силицидообразование в плёнках всех трёх образцов.

2. Методами рамановской, ИК-колебательной и ИК-УФ спектроскопии установлено наличие Mg_2Si в плёнках всех трёх образцов. Пики на КРС-спектрах при сдвиге 258 и 348 cm^{-1} соответствуют возбуждению фононных мод F_{2g} и LO. Линии на спектрах пропускания при волновом числе фотонов 272 cm^{-1} указывают на возбуждение фонона TO. Максимальный и минимальный коэффициенты пропускания плёнки Mg_2Si для первого образца составляют 0,505 и 0,145; для второго – 0,505 и 0,120; для третьего – 0,510 и 0,100.

3. Расчёт ширины запрещённой зоны тонких плёнок Mg_2Si , на основе анализа ИК-спектров поглощения, показал, что для непрямых переходов для первого образца она составляет 0,70 эВ; для второго – 0,80 эВ; для третьего – 0,77 эВ. Для прямых переходов расчётные значения ширины запрещённой зоны для первого образца составляют 0,93 и 1,08 эВ, для второго – 1,03 и 1,13 эВ, для третьего – 1,00 и 1,11 эВ.

4. Методом АСМ показано, что для плёнок образца 1 и 2 характерен островковый рост Вольмера-Вебера, а образца 3 – послойно-островковый рост Странского-Крастанова. При этом плёнка первого образца характеризуется наличием островков, кластеров и проколов, второго – наличием островков, зёрен и проколов, а третьего – отсутствием проколов. Менее выраженный рельеф и меньшее значение шероховатости поверхности плёнки 3-го образца объясняется большим

временем его прогрева относительно первого и второго образцов. По результатам исследования поверхности скола образцов, методом СЭМ, установлено, что толщина плёнки образца 1 составляет 198 нм, образца 2 – 180 нм и образца 3 – 230 нм.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Поляков, А.В. Силицид магния – перспективный материал для оптических датчиков / А.В. Поляков, Д.В. Фомин, Н.С. Новгородцев // Успехи прикладной физики. – 2023. – Т.11. – № 1. – С. 52-60.
- 2 Луняков, Ю.В. Силицид Mg_2Si под давлением: результаты эволюционного поиска из первых принципов / Ю.В. Луняков // Физика твердого тела. – 2020. – Т.62. – вып. 5. – С. 783-787.
- 3 Toriyama, M.Y. Chemical Interpretation of Charged Point Defects in Semiconductors: A Case Study of Mg_2Si / M.Y. Toriyama, M.K. Brod, G.J. Snyder // Chem-Nanomat. – 2022. – V.8. – № 9. – 11 p.
- 4 Seth, P. Structure and mechanical behavior of in situ developed Mg_2Si phase in magnesium and aluminum alloys – a review / P. Seth, O. Parkash, D. Kumar // The royal society of chemistry. – 2020. – V. 10. – P. 37327-37345.
- 5 Large Scale Solid State Synthetic Technique for High Performance Thermoelectric Materials: Magnesium-Silicide-Stannide / D. C. Ramirez [et al.] // ACS Applied Energy Materials. – 2020. – V.3. – № 3. – P. 2130-2136.
- 6 Probing the Mg_2Si/Si (111) heterojunction for photovoltaic applications / A. Shevlyagin [et al.] // Solar Energy. – 2020. – V. 211. – pp. 383-395.
- 7 Стабильность и электронные свойства тонких плёнок Mg_2Si / А.Ю. Алексеев [и др.] // Радиотехника и электроника: сборник тезисов докладов 57-й научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов. – Минск, 2021. – С. 97-99.
- 8 Synthesis and characterization of nanostructured Mg_2Si by pack cementation process / D. Stathokostopoulos [et al.] // Results in Materials. – V. 13. – № 1, 2022. – P. 100252.
- 9 Fabrication of Mg_2Si pn-junction Photodiode with Shallow Mesa-structure and Ring Electrode / T. Akiyama [et al.] // JAP Conf. Proc. 5, 2017. – P. 011102.
- 10 Fabrication and Characterization of Visible to Near-Infrared Photodetector Based on Multilayer Graphene/ Mg_2Si/Si Heterojunction / Hong Yu [et al.] // Nanomaterials. – 2022. – V. 12. – № 18. – P. 3230.

11 Mg₂Si is the new black: introducing a black silicide with 95 % average absorption at 200 – 1800 nm wavelengths / A. Shevlyagin [et al.] // Applied Surface Science. – 2022. – V. 602. – P. 154321.

12 Photoluminescence of Mg₂Si films fabricated by magnetron sputtering / L. Yang-Fang [et al.] // Applied Surface Science. – V. 403, 2017. – pp. 302-307.

13 Плёнка Mg₂Si на Si (111), полученная методом сверхбыстрого реактивного осаждения Mg: структура и термоэлектрические свойства / И.М. Чернев [и др.] // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2023. – Т. 16. – № 3.1. – С. 106-111.

14 Baleva, M. Infrared spectra of semiconducting silicides nanolayers / M. Baleva, M. Marinova, A. Atanassov // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – V. 113. – № 1. – P. 012043.

15 Наносекундный импульсный отжиг кремния, имплантированного ионами магния / Н.Г. Галкин [и др.] // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83. – вып.1. – С. 99-104.

16 Поляков, А.В. Перспективные материалы для оптронных модулей релейной защиты / А.В. Поляков, Д.В. Фомин // Энергетика: управление, качество и эффективность использования энергоресурсов: сборник трудов X всероссийской научно-технической конференции с международным участием. – Благовещенск: Амурский государственный университет, 2023. – С. 279-281.

17 Шолыгин, И.О. Перспективные материалы для оптоэлектронных приборов / И.О. Шолыгин, Д.В. Фомин // Вестник Амурского государственного университета. Серия: Естественные и экономические науки. – 2023. – № 103. – С. 21-27.

18 Semiconducting Mg₂Si thin films prepared by molecular-beam epitaxy / E.J. Mahan [et al.] // Physical review. B, Condensed matter. – 1996. – V. 54. – № 23. – P. 16965-16971.

19 Атомарная структура, фундаментальные электронные, оптические и магнитные свойства низкоразмерных структур из полупроводников / В. Е. Борисенко [и др.] // Доклады БГУИР. – 2019. – Т. 120. – № 2. – С. 73-84.

20 Перовскит, кремний и арсенид галлия в солнечной энергетике / И.М. Кирпичникова [и др.] // Технический оппонент. – 2018. – № 1. – С. 54-57.

21 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.

22 Technology CAD (TCAD) Simulations of $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$ Heterojunction Photodetector Based on the Thickness Effect / Hong Yu [et al.] // Sensors. – 2021. – V.26. – № 16. – P. 5559.

23 Simulation Study on the Effect of Doping Concentrations on the Photodetection Properties of $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$ Heterojunction Photodetector / Hong Yu [et al.] // Photonics. – 2021. – V.8. – № 11. – P. 509.

24 Использование термопары при формировании плёнок силицида магния на кремнии / А.В. Поляков [и др.] // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: материалы XX региональной научной конференции, Хабаровск: Изд-во ТоГУ, 2022. – С. 139-143.

25 Исследование оптических свойств и рельефа поверхности тонких плёнок Mg_2Si на Si (111) / А.В. Поляков [и др.] // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: Материалы XXI региональной научной конференции, Благовещенск: Амурский государственный университет, 2023. – С. 87-90.

26 Еловииков, С.С. Оже-электронная спектроскопия: статья / С.С. Еловииков // Соровский образовательный журнал. – 2001. – Т.7. – № 2. – С. 82-88.

27 Фомин, Д.В. Экспериментальные методы физики твёрдого тела. / Д.В. Фомин. – Благовещенск: Амурский государственный университет, 2014. – 184 с.

28 Введение в физику поверхности / К. Оура [и др]. – М.: Наука, 2006. – 490 с.

29 Наноматериалы и нанотехнологии: монография / В.М. Анищик [и др.]. – Минск: Изд. Центр БГУ, 2008. – 375 с.

30 Бёккер, Ю. Спектроскопия / Ю. Бёккер. – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.

31 Nandi, S. Raman spectroscopy: preprint / S. Nandi. – Kolkata: Indian Association for the Cultivation of Science, 2021. – 11 p.

32 Колесов, Б.А. Прикладная КР-спектроскопия: монография / Б.А. Колесов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. – 389 с.

33 Svanberg, S. Atomic and molecular spectroscopy: basic aspects and practical applications / S. Svanberg. – Berlin: Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 2004 – 602 p.

34 Парфенов, А.В. Атомно-силовая микроскопия и ее применения в науке, технике и реставрации / А.В. Парфенов, И.А. Юдин // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2015. – № 9. – С. 61-70.

35 Handbook of Auger Electron Spectroscopy. / JEOL, 1982. – 200 P.

36 Лифшиц, В.Г. Спектры ХПЭЭ поверхностных фаз на кремнии / В.Г. Лифшиц, Ю.В. Луняков. – Владивосток: Дальнаука, 2004. – 315 с.

37 Textured Stainless Steel as a Platform for Black Mg₂Si/Si Heterojunction Solar Cells with Advanced Photovoltaic Performance / A.V. Shevlyagin [et al.] // Materials. – 2022. – V.15, № 19. – P. 6637.

38 Synthesis of Mg₂Si precipitates in Mg-implanted silicon by pulsed ion-beam treatment / K.N. Galkin [et al] // Physics Procedia. – 2012. V. 23. P. 45-48.

39 Galkin, K.N. Optical properties of multilayer materials based on silicon and nanoscale crystallites of magnesium silicide / K.N. Galkin, A.M. Maslov, V.A. Davydov // Journal of Applied Spectroscopy. – 2006. – V. 73. – № 2. – P. 204-209.

40 Исследование морфологии поверхности, оптических и электронных свойств тонких плёнок Mg₂Si на Si (111) / Д.В. Фомин [и др.] // Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение. – 2024. – Т. 23. - №1. – С. 203-215.

41 Photoreflectance Spectra of Highly-oriented Mg₂Si (111)//Si (111) Films / Y. Terai [et al.] // JJAP Conference Proceedings. – The Japan Society of Applied Physics. – 2020. – Т.8. – P. 011004-1 - 011004-4.

42 Galkin, N.G. Multilayer Si (111)/Mg₂Si clusters/Si heterostructures: Formation, optical and thermoelectric properties / N.G. Galkin, K.N. Galkin, S.V. Vavanova // e-Journal of Surface Science and Nanotechnology. – 2005. – V. 3. – P. 12-20.

43 Шалимова, К. В. Физика полупроводников / К. В. Шалимова. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 392 с.

44 Surface Science: an introduction. Springer / К. Оура [et al.] 2003. – 440 p.