

ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМНОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ АМОΡФНЫХ ПЛЁНОК $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ГАЗОСТРУЙНОГО ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ С АКТИВАЦИЕЙ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМОЙ

©2015 В. А. Терехов¹, Е. В. Парина¹, Д. Е. Спирин¹, С. Я. Хмель², Е. А. Баранов²,
А. О. Замчий², Б. В. Сеньковский³, С. Ю. Турищев¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: tsu@phys.vsu.ru

²Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, д. 1,
630090 Новосибирск, Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. д. 7—9,
199034 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 22.10.2015 г.

Аннотация. Рентгеноспектральными методами исследовалось электронное строение и фазовый состав тонких пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$. Пленки синтезировались методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой. Показано, что поверхностные слои (5 нм) и более глубокие слои до 120 нм исследованных пленок представляют собой композит на основе аморфного кремния и оксидов кремния различной степени окисления. Показано, что содержание оксидов кремния растет с увеличением температуры подложки уже в процессе роста пленок. Присутствие субоксидов в пленках приводит к появлению заметной плотности свободных состояний ниже дна зоны проводимости в SiO_2 , но выше, чем в аморфном гидрогенизированном кремнии.

Ключевые слова: ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия, спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения, газоструйное химическое осаждение, активация электронно-пучковой плазмой, субоксид кремния, электронное строение, фазовый состав.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие плёнки аморфного гидрогенизированного субоксида кремния ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$ с $x < 2$) являются перспективным материалом для использования в кремниевых тонкопленочных и гетероструктурных солнечных элементах. В работе [1] данные плёнки применяли в качестве пассивирующего слоя в солнечных элементах на гетероструктурах $a\text{-Si/c-Si}$. Тонкие плёнки $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ могут быть использованы в качестве прозрачного слоя в аморфных кремниевых солнечных элементах, поскольку имеют большую ширину запрещенной зоны и разумную светочувствительность [2]. Более толстые пленки могут служить основным светопоглощающим слоем. В работе [3] был создан прототип $p\text{-i-n}$ солнечного элемента со слоем субоксида

кремния толщиной 400 нм в качестве светопоглощающего слоя. Подобный вариант был изготовлен в работе [4], где тонкую пленку $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ толщиной 350 нм использовали в качестве поглощающего слоя в однопереходном солнечном элементе. Помимо этого, пленки гидрогенизированного аморфного субоксида кремния можно использовать как исходный материал для создания нанокристаллитов кремния (в качестве квантовых точек) в матрице субоксида, например, с помощью термического отжига.

В работе [5] для формирования пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ был предложен метод газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой. В этой работе была показана возможность получения пленок с концентрацией кислорода от

14.5 до 20.8 ат. % в зависимости от температуры подложки. В то же время остается неясным, в каком виде этот кислород встраивается в структурную сетку аморфного кремния — в виде субоксида кремния с низкой степенью окисления, как это происходит при плазмохимическом окислении силана в газовой смеси SiH₄+O₂ при малом содержании кислорода [6], или с формированием кластеров SiO₄⁴⁺, как в оксиде, близком к SiO₂.

Как показано в работе [7], подобный анализ характера окисления кремния в композитных пленках (SiO_x)_n(a-Si:H)_{1-n} можно провести с помощью данных ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии.

Неразрушающие экспериментальные методы анализа электронно-энергетического спектра, обладающие высокой чувствительностью к состоянию поверхностных слоев и границ раздела, являются эффективными в исследованиях таких объектов, как пленки a-SiO_x:H. Достижения методов рентгеновской спектроскопии в этой области были неоднократно продемонстрированы ранее [8—10], в том числе при исследовании наноструктур на основе кремния [11—13].

Поэтому целью данной работы является исследование электронно-энергетического строения и фазового состава поверхностных и приповерхностных слоев пленок a-SiO_x:H методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения с использованием синхротронного излучения.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Послойный анализ особенностей электронно-энергетического строения и фазового состава без разрушения образцов проводился методами ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (USXES — Ultrasoft X-ray emission spectroscopy) и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES — X-ray absorption near edge structure) с использованием синхротронного излучения (СИ).

Метод USXES является эффективным методом неразрушающего анализа электронной структуры и фазового состава поверхностных слоев твердого тела в диапазоне толщин от единиц до сотен нм [14—16].

Эмиссионные Si L_{2,3}-спектры были получены на лабораторном ультрамягком спектрометре-монокроматоре РСМ-500 при различных значениях

ускоряющего напряжения на разборной рентгеновской трубке $V = 1, 3, 6$ кВ, что соответствовало глубине анализа около 10, 60, 120 нм. Рабочий вакуум в рентгеновской трубке и в объеме спектрометра составлял $\sim 10^{-3}$ Па. Энергетическое разрешение составляло ~ 0.3 эВ.

Для качественного и полуколичественного анализа фазового состава образцов по рентгеновским эмиссионным спектрам был применен разработанный нами и хорошо апробированный метод компьютерного моделирования [17] с использованием известных эталонных спектров соединений, наличие которых в исследуемых образцах мы изначально предполагали. В настоящей работе мы использовали в качестве эталонов Si L_{2,3}-спектры аморфного гидрированного кремния (a-Si:H), низкокоординированного кремния a-Si(1c) [18], диоксида кремния (SiO₂), оксидов кремния различной стехиометрии (SiO_{1.3}, SiO_{0.47}, SiO_{0.83}) [6].

Спектры XANES отражают распределение локальной парциальной плотности свободных электронных состояний в зоне проводимости с точностью до матричного элемента вероятности перехода [19].

Экспериментальные рентгеновские спектры XANES вблизи L_{2,3} края поглощения Si были получены на Российско-Германском канале RBL синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Германия). Спектры XANES регистрировались в режиме полного выхода электронов TEY методом измерения компенсационного тока с образца [20, 21]. Вакуум в рабочих камерах станций RBL составлял $\sim 10^{-7}$ Па, аппаратурное уширение 0.1 эВ. Для данного метода глубина информативного слоя в области L_{2,3} краев кремния составляет ~ 5 нм [20].

Для синтеза пленок a-SiO_x:H использовался метод газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой GJ-EBP-CVD (Gas-Jet Electron Beam Plasma Chemical Vapor Deposition) [22].

Параметры системы осаждения пленок для полученных образцов с толщиной 500—950 нм были следующими: материал подложки — пластина монокристаллического кремния с ориентацией <100>; давление в вакуумной камере 17 Па; температура подложки, образцы: F1 (30 °C), F2 (105 °C), F3 (190 °C), F4 (260 °C), F5 (335 °C), F6 (415 °C); ускоряющее напряжение 1600 В; ток пучка электронов 55 мА; расход смеси (моносилан+аргон) 185 см³/мин; расход кислорода 10 см³/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены USXES Si $L_{2,3}$ спектры образцов F1, F2, F3, F4, F5, F6, зарегистрированные при глубине анализа 60 нм, а для глубины 120 нм

спектры приведены на рис. 1б. На рисунках экспериментально зарегистрированные спектры показаны точками, а моделированные спектры представлены сплошной тонкой линией.

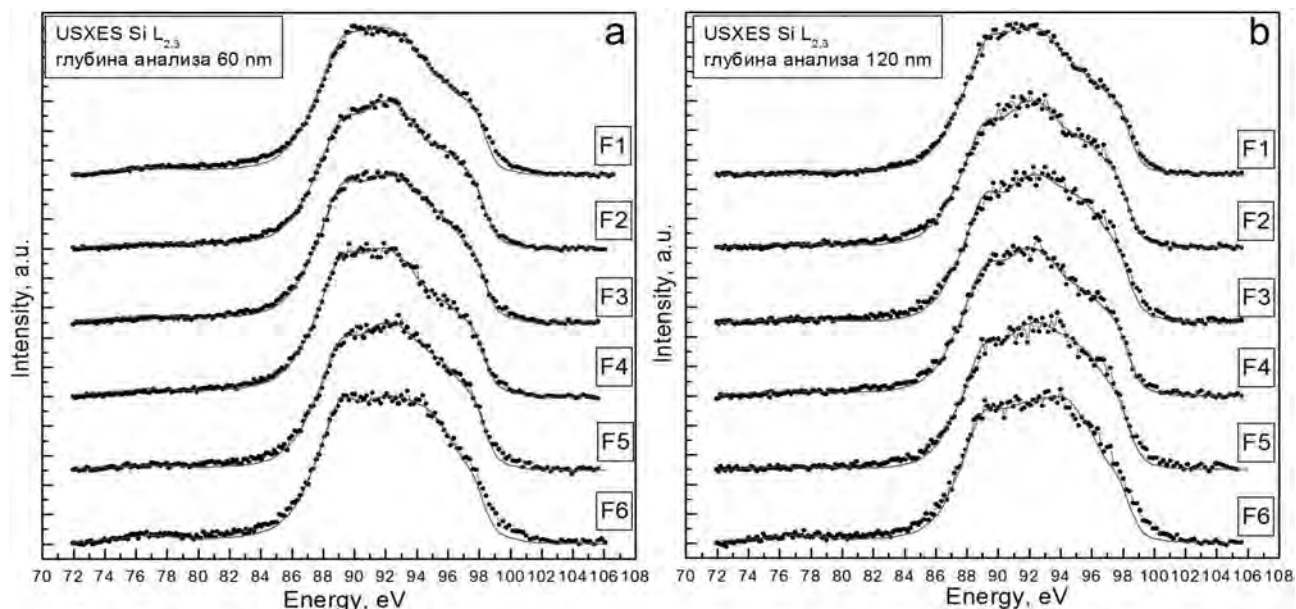


Рис. 1. USXES Si $L_{2,3}$ спектры образцов F1, F2, F3, F4, F5, F6. Точки — экспериментальные спектры, сплошная линия — модельные спектры. Глубина информативного слоя 60 нм (а) и 120 нм (б)

Анализируя распределение относительных интенсивностей спектральных особенностей Si $L_{2,3}$ — спектров USXES, измеренных при глубине анализа 60 нм (рис. 1а), отметим следующее. В спектрах всех образцов отмечается широкий максимум с низкоэнергетической стороны, от которого ($h\nu < 89$ эВ) интенсивность достаточно быстро спадает до «0», а с высокоэнергетической — более медленный спад интенсивности до $h\nu \approx 97.5$ эВ и затем резкий спад почти до «0» при $h\nu \sim 99.5$ —100 эВ.

Что касается широкого главного максимума, то его форма и ширина зависят от условий формирования образца, то есть температуры подложки. Для пленок, полученных при более низких температурах — F1, F2, F4, главный максимум Si $L_{2,3}$ — спектра находится в области 89.5—92.5 эВ, что характерно для чистого аморфного кремния a-Si:H (рис. 2), только в a-Si:H существенно ниже интенсивность в области ~ 95 эВ, и наблюдается при этом хорошо выраженный излом в спаде интенсивности. Для пленок, полученных при более высоких температурах F5 и F6, плато максимума становится более широким от 89.5 эВ до 94—94.5 эВ, так что высокоэнергетическое плечо при 97.5 эВ выражено более слабо

(рис. 1) из-за высокой интенсивности спектра в области 94—97 эВ.

Причина такой перестройки спектра в образцах F2, F5, F6 становится ясной из сопоставления полученных USXES Si $L_{2,3}$ спектров от экспериментальных образцов со спектрами эталонов, которые мы приводим на рис. 2. Так, максимумы при энергиях 89.5 и 94.5 эВ свойственны в целом плотности состояний нижней валентной s-подзоны (~ 89 эВ) и верхней валентной p-подзоны (~ 95 эВ) оксидов кремния (см. рис. 2). Заметнее всего проявление этих особенностей для образца с максимальной температурой подложки, для которого начинает появляться даже низкоэнергетический спутник ($E \sim 76$ —77 эВ) плотности s-состояний кремния в области O 2s орбитали кислорода.

Наблюдаемая во всех экспериментальных спектрах размытость плотности состояний и подъем в области верхней валентной p-подзоны при 97—98 эВ характерны для аморфного кремния [23]. В самом деле, при заданном способе формирования пленок — газоструйном химическом осаждении с активацией электронно-пучковой плазмой и достаточно низкой температуре подложки следует ожидать заметного разупорядочения атомов, осаждаемых на подложку.

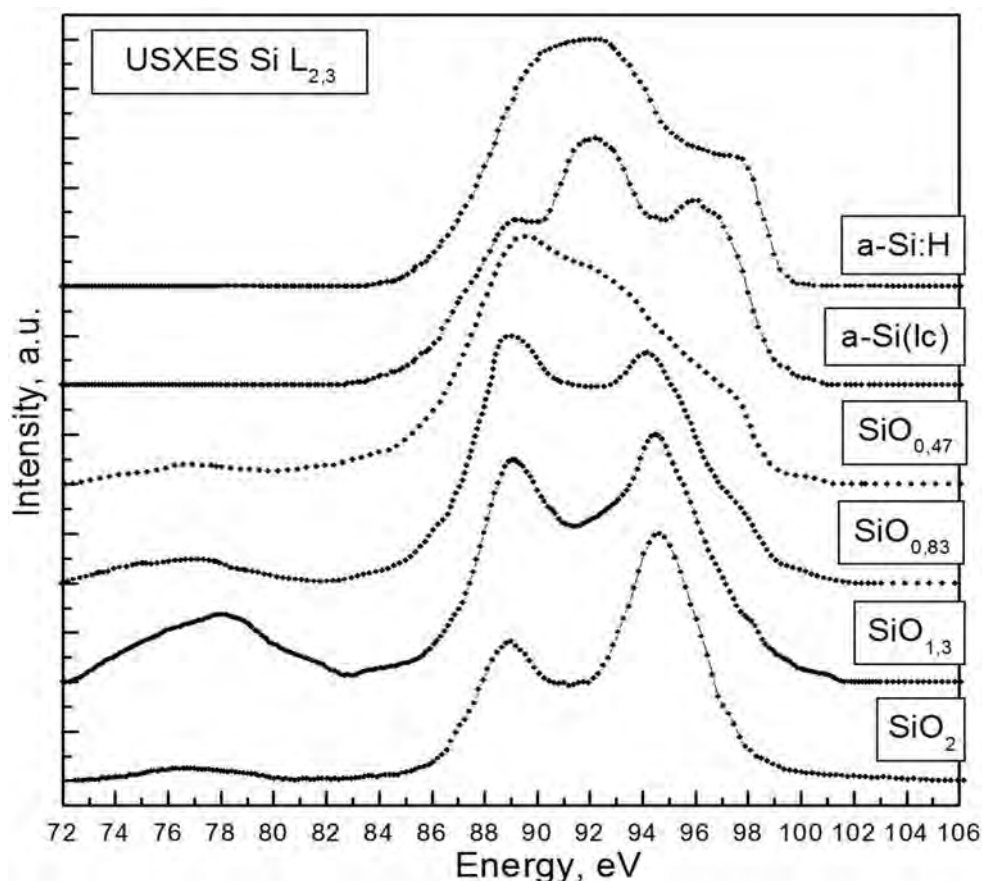


Рис. 2. USXES Si L_{2,3} спектры эталонных образцов

Для более детальной оценки роли различных фаз кремния в спектрах исследованных образцов было проведено моделирование. При проведении моделирования в качестве эталонных рентгеновских эмиссионных спектров кроме диоксида были использованы Si L_{2,3} спектры субоксидов кремния разного состава из работы Виха [6], демонстрирующие заметное перераспределение плотности состояний валентной зоны при изменении степени окисления кремния (рис. 2). Кроме того, в качестве эталонных спектров фаз элементарного кремния были выбраны эмиссионные полосы обычного аморфного гидрированного кремния a-Si:H и аморфного низкокоординированного кремния a-Si(lc) [18].

На рис. 3 по результатам моделирования приведена информация о содержании фаз оксидов кремния в пленках a-SiO_x:H в зависимости от температуры подложки. Так как программа моделирования принимает совокупное содержание всех фаз за 100 %, то содержание фаз, характеризующих элементарный (разупорядоченный) кремний, a-Si:H и a-Si(lc), будет дополнением к содержанию оксидов до 100 % и составляло ~ 40—50 мол.% для

глубины анализа 60 нм и ~ 50—60 мол.% для глубины анализа 120 нм. Ошибка в определении вклада заданного эталона составляла до 10 %. Поэтому на рис. 3 приведена графическая информация об изменении содержания оксидных фаз в слоях поверхности изученных образцов.

Как видно из графика, полученные нами данные по содержанию SiO₂ в пленках хорошо согласуются с результатами ИК — измерений содержания кислорода в этих же пленках [5], за исключением двух температур 30 и 260 °C, в которых содержание SiO₂ по нашим данным не велико (рис. 3). Однако согласно результатам моделирования при этих температурах в пленках формируется преимущественно субоксид кремния с низкой степенью окисления типа SiO_{0.47} (рис. 3). Причем с ростом глубины содержание этого оксида уменьшается. Так как в таком субоксиде атом кремния имеет только одну связь с кислородом, то изменится её проявление в ИК — спектре по сравнению с нормальным оксидом. Поэтому на ИК — спектре наблюдается снижение интенсивности моды, соответствующей колебаниям Si-O-Si связей при температуре 260 °C [5].

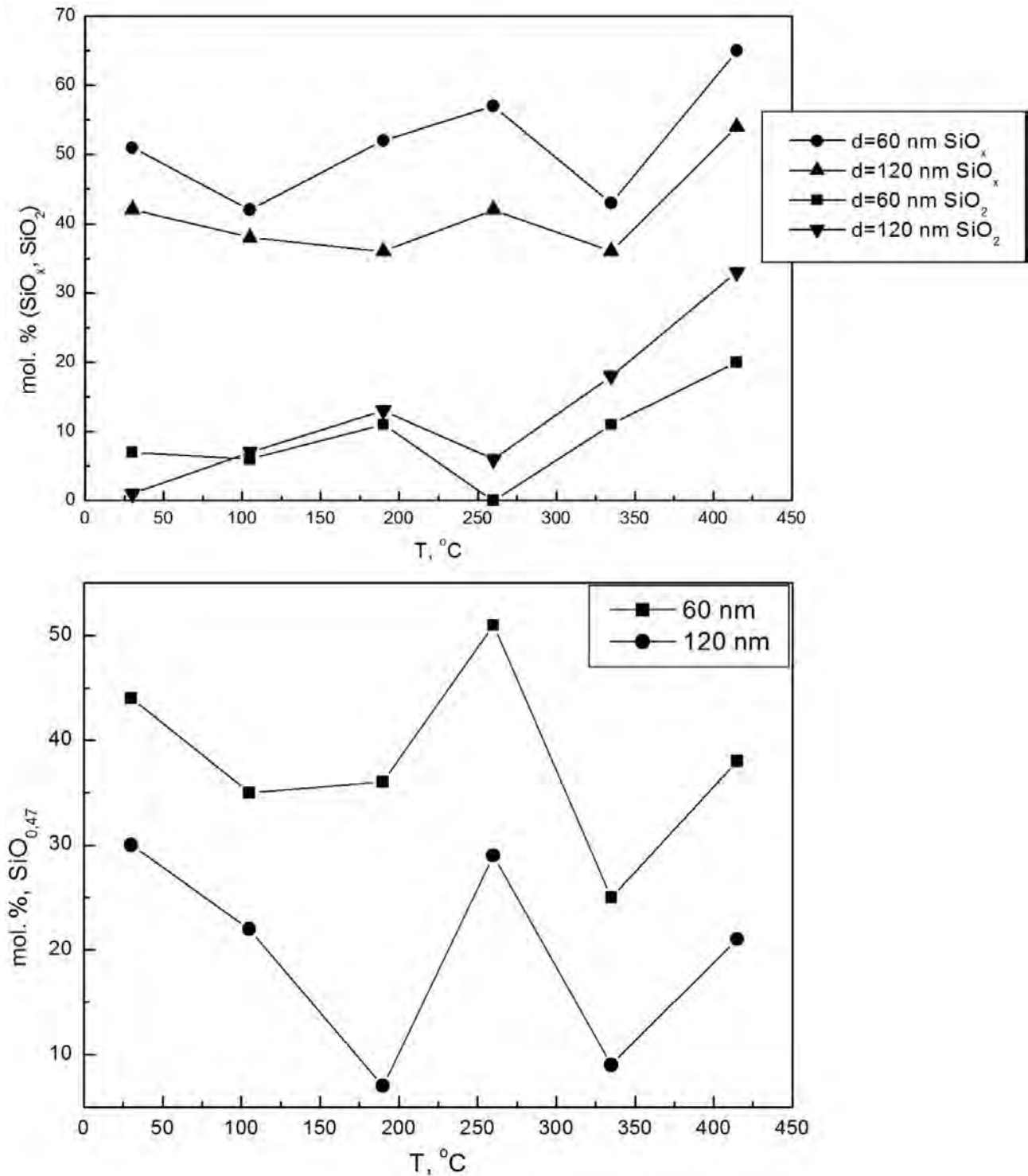


Рис. 3. Содержание фаз SiO_x , SiO_2 , $\text{SiO}_{0.47}$ в образцах F1, F2, F3, F4, F5, F6 по данным моделирования спектров USXES, где SiO_x — сумма содержания субоксидов $\text{SiO}_{0.47}$ и $\text{SiO}_{1.3}$

Наличие в исследованных пленках большого количества субоксидов кремния с низкой степенью окисления должно сказаться и на энергетическом распределении свободных электронных состояний.

Поэтому на Российско-Германском канале RGLB синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра

Берлин (Германия) были получены XANES спектры в области $\text{Si } L_{2,3}$ края поглощения, отражающие распределение свободных состояний (рис. 4b).

Приведем синхротронные спектры XANES $\text{Si } L_{2,3}$ эталонных образцов (рис. 4a, сверху вниз): монокристаллического кремния c-Si и аморфного

кремния a-Si:H, покрытых естественным оксидом, а также термической 40 нм пленки SiO₂. Как видно, представленные спектры c-Si и a-Si:H содержат два края при ~ 100 и ~ 105.5 эВ. Первый край — край поглощения элементарного кремния и для c-Si отличается от края поглощения a-Si:H более выраженной тонкой структурой.

На рис. 4b представлены XANES Si L_{2,3} спектры пленок a-SiO_x:H для образцов F1, F3, F6. Приведенные спектры имеют схожую тонкую структуру, которая в области 100—104 эВ в наибольшей степени соответствует спектру аморфного кремния a-Si:H (рис. 4a), с характерной достаточно простой структурой из-за размытия плотности состояний в аморфном кремнии (рис. 4b).

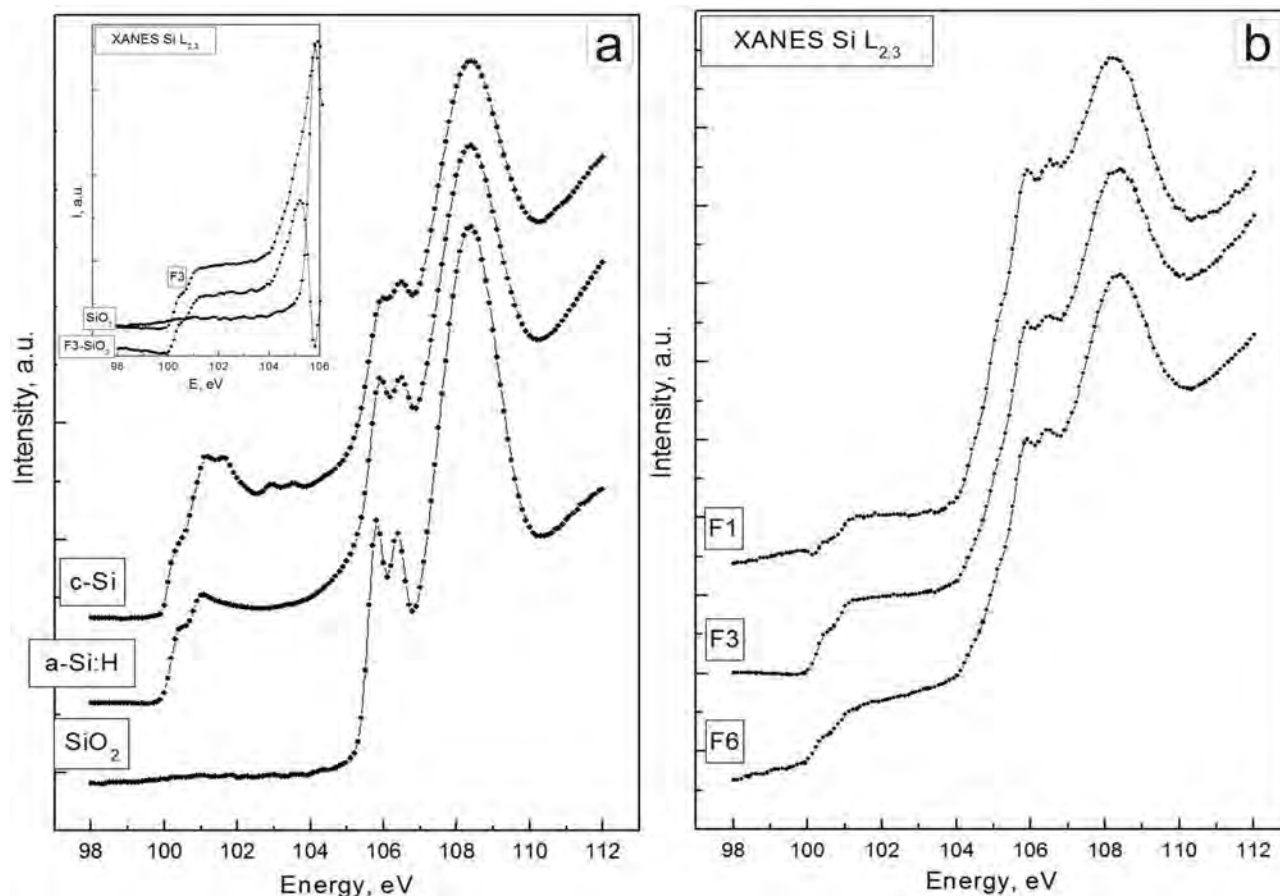


Рис. 4. XANES Si L_{2,3} спектры эталонных образцов c-Si, a-Si:H, SiO₂ (а) (на вставке — спектры SiO₂ и F3 и их разностный спектр) и экспериментальных образцов F1, F3, F6 (b). Глубина информативного слоя 5 нм

Распределение относительной интенсивности основных спектральных особенностей края поглощения в энергетической области при $h\nu > 105$ эВ этих же образцов, по положению максимумов 106, 106.6, 108.5 эВ, соответственно, указывает на ряд отличий от эталона.

Прежде всего, наблюдается размытие тонкой структуры в области дублетного максимума 106.0 эВ и 106.6 эВ (рис. 4b) аналогично тому, как это наблюдается в Si L_{2,3} XANES естественного оксида на поверхности a-Si:H и особенно c-Si (рис. 4a). В последнем случае такое размытие тонкой структуры очевидно обусловлено наличием в поверхностном оксиде различных степеней окисления

атомов кремния, в которых энергия связи Si 2p (L_{2,3})-уровней заметно отличается [24, 25]. Так как в исследуемых пленках субоксида согласно изложенным выше данным по эмиссии мы имеем дело с композитом из различных оксидов, то размытие Si L_{2,3} — XANES в них также обусловлено положением спектров от различных кремний-кислородных конфигураций в этих пленках. Кроме того, в субоксидных пленках по сравнению с SiO₂ отчетливо наблюдается затягивание почти на 1.5 эВ края поглощения в низкоэнергетическую сторону (рис. 4b). При этом на достаточно пологом крае можно обнаружить слабо выраженное плечо. Если взять разность спектров XANES в области 98—

106 эВ, например, образца F3 и эталона SiO₂, при этом перенормировать спектры так, чтобы в максимумах 106 эВ и на фоне перед краем в области 98—100 эВ эти спектры совпали, то мы увидим на разностном спектре появление дополнительного максимума при $E \approx 105.2$ эВ (рис. 4а, вставка). Подобное затягивание края поглощения и появление дополнительной низкоэнергетической структуры может означать опускание дна зоны проводимости в нанофазе субоксида по сравнению с SiO₂ и уменьшение оптической ширины запрещенной зоны. Этот результат хорошо согласуется с данными работы [26], в которой для пленок SiO_x наблюдали сдвиг края поглощения в сторону меньших энергий при уменьшении содержания кислорода в пленке.

Таким образом, исследование пленок a-SiO_x:H методом XANES показали, что поверхностные слои до 5 нм также представляют композит на основе аморфного кремния и оксидов различной стехиометрии.

ВЫВОДЫ

Изучение образцов пленок a-SiO_x:H методами USXES и XANES показало следующие особенности атомного и электронного строения плёнок a-SiO_x:H, сформированных газоструйным химическим осаждением с активацией электронно-пучковой плазмой. Поверхностные (~ 5 нм) и более глубокие слои до ~ 60 и 120 нм представляют собой композит на основе аморфного кремния и оксидов кремния различной степени окисления. Увеличение температуры подложки при осаждении пленки в целом приводит к росту содержания оксидов в пленке, прежде всего в более глубоких слоях, что говорит об образовании оксидов уже в процессе роста пленки. Кроме того, показано, что присутствие в составе пленки кроме SiO₂ субоксидов приводит к появлению заметной плотности свободных состояний ниже дна зоны проводимости в SiO₂, но выше, чем в a-Si:H. Полученные данные могут быть полезны при дальнейшей разработке перспективных материалов для использования в современной технологии, например, при создании тонкопленочных кремниевых солнечных элементов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы, проекты № 1606, 757, 3.1868.2014/К и при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-08-08334 «а».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mueller T., Schwertheim S., Fahrner W. // *J. of Applied Physics*, 2010, № 107, p. 014504.
2. Bacioglu A., Kodolbas A. O., Oktu O. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 2005, vol. 89, pp. 49—59.
3. Scapellato G. G., Rubino M., Crupi I., Marco S. D., Simone F., Mirabella S. // *J. Appl. Phys.*, 2013, vol. 114, p. 053507.
4. Sritharathikhun J., Inthisang S., Krajangsang T., Limmanee A., Sriprapha K. // *Thin Solid Films*, 2013, vol. 546, pp. 383—386.
5. Баранов Е. А., Замчий А. О., Хмель С. Я. // *Письма в ЖТФ*, 2015, т. 41, В. 20, с. 89—95.
6. Wiech G., Feldhutter H. — O., Simunek A. // *Phys. Rev. B.*, 1993, vol. 47, № 12, pp. 6981—6989.
7. Терехов В. А., Теруков Е. И., Ундалов Ю. К., Паринаова Е. В., Спириин Д. Е., Середин П. В., Минаков Д. А., Домашевская Э. П. // *ФТП*, 2016, т. 50, в. 2, с. 212—217.
8. Терехов В. А., Теруков Е. И., Трапезникова И. Н., Кашкаров В. М., Курило О. В., Турищев С. Ю., Голоденко А. Б., Домашевская Э. П. // *ФТП*, 2005, т. 39, № 7, с. 863—867.
9. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Parinova E. V., Korolik O. V., Mazanik A. V., Fedotov A. K. // *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, vol. 16, № 6, pp. 1377—1381.
10. Zatsepin D. A., Kaschieva S., Zier M., Schmidt B., Fitting H.-J. // *Phys. Status Solidi A*, 2010, vol. 207, № 3, pp. 743—747.
11. Домашевская Э. П., Терехов В. А., Кашкаров В. М., Турищев С. Ю., Мануковский Э. Ю., Молодцов С. Л., Вялых Д. В., Хохлов А. Ф., Машин А. И., Шенгуров В. Г., Светлов С. П., Чалков В. Ю. // *ФТТ*, 2004, т. 46, № 2, с. 335—340.
12. Терехов В. А., Турищев С. Ю., Кашкаров В. М., Домашевская Э. П., Михайлов А. Н., Тетельбаум Д. И. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2007, № 1, с. 61—65.
13. T. van Buuren, Dinh L. N., Chase L. L., Siekhaus W. J., Terminello L. J. // *Phys. Rev. Lett.* 1998, vol. 80, № 17, pp. 3803—3806.
14. Терехов В. А. Тростянский С. Н., Селезнев А. Е., Домашевская Э. П. // *Поверхность. Физ. Хим. Мех.*, 1988, № 5, с. 74.
15. Шулаков А. С., Степанов А. П. // *Поверхность. Физ. Хим. Мех.*, 1988, № 10, с. 146.
16. Немошкаленко В. А., Алешин В. Г. *Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии*. Киев, Наукова думка, 1974, 376 с.
17. Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Manukovskii E. Yu., Schukarev A. V., Domashevskaya E. P. // *J. Electron Spectr. and Rel. Phen.*, 2001, vol. 114—116, pp. 895—900.
18. Машин А. И., Хохлов А. Ф., Домашевская Э. П., Терехов В. А., Машин Н. И. // *ФТП*, 2001, т. 35, № 8, с. 995—1000.

19. Зимкина Т. М., Фомичев В. А. *Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия*. Ленинград, ЛГУ, 1971, 132 с.
20. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. // *Applied Surface Science*, 1996, vol. 99, pp. 303—312.
21. Stohr J. *NEXAFS spectroscopy*. 1996, p. 403.
22. Baranov E. A., Khmel S. Ya., Khmel A. O. // *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2014, vol. 42, № 10, pp. 2794—2795.
23. Терехов В. А., Домашевская Э. П. // *Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая*, 1985, № 49, № 8, с. 1531—1534.
24. Himpfel F. J., McFeely F. R., Taleb-Ibrahimi A., Yarmoff J. A., Hollinger G. // *Physical Review B*, 1988, vol. 38, № 9, pp. 6084—6096.
25. Hollinger G., Himpfel F. J. // *Appl. Phys. Lett.*, 1984, vol. 44, № 1, pp. 93—95.
26. Barranco A., Yubero F., Espinós J. P., Groening P., González-Elipe A.R. // *J. of Applied Physics*, 2005, № 97, p. 113714.

ATOMIC AND ELECTRONIC STRUCTURE STUDY OF THE AMORPHOUS a-SiO_x:H FILMS SYNTHESIZED BY GAS JET CHEMICAL VAPOR DEPOSITION WITH ELECTRON-BEAM PLASMA ACTIVATION

©2015 V. A. Terekhov¹, E. V. Parinova¹, D. E. Spirin¹, S. Ya. Khmel², E. A. Baranov², A. O. Zamchii²,
B. V. Senkovskii³, S. Yu. Turishchev¹

¹Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: tsu@phys.vsu.ru

²Kutateladze Institute of Thermophysics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, pr. Lavrentiev, 1, 630090
Novosibirsk, Russia

³Saint Petersburg State University, 7—9, Universitetskaya nab., 199034 Saint Petersburg, Russia

Received 22.10.2015

Abstract. Atomic and electronic structure study of the amorphous a-SiO_x:H films by means of non-destructive experimental techniques of electron-energy spectrum analysis is presented in the paper. Investigated films were synthesized by gas jet chemical vapor deposition with electron-beam plasma activation. Ultrasoft X-ray emission spectroscopy (USXES) and X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy techniques as highly sensitive ones to chemical surrounding of the emitting or absorbing atoms in thin layers were used.

It is shown that surface (~ 5 nm) and near-surface (up to 120 nm) layers are composite on the basis of amorphous silicon and silicon oxides with different oxidation degree. Increasing of the substrate temperature generally leads to increasing of oxide amount in film, firstly in deep layers, that is the evidence of oxide formation at the films growth stage. Moreover it is shown that silicon suboxides presence in the films composition together with SiO₂ leads to additional and prominent density of states appearance below the conduction band bottom in SiO₂ and above one in a-Si:H. The obtained results can be useful in the further development of advanced materials for modern technology application such as thin-film silicon solar cells formation.

Keywords: Ultrasoft X-ray emission spectroscopy, X-ray absorption near edge structure spectroscopy, gas jet chemical vapor deposition, electron-beam plasma activation, silicon suboxide, electronic structure, phase composition.

REFERENCES

1. Mueller T., Schwertheim S., Fahrner W. *J. of Applied Physics*, 2010, no. 107, p. 014504. DOI: 10.1063/1.3264626
2. Bacioglu A., Kodolbas A. O., Oktu O. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 2005, vol. 89, pp. 49—59. DOI:10.1016/j.solmat.2005.01.001
3. Scapellato G. G., Rubino M., Crupi I., Marco S. D., Simone F., Mirabella S. *J. Appl. Phys.*, 2013, vol. 114, pp. 053507. DOI:10.1063/1.4817247
4. Sritharathikhun J., Inthisang S., Krajangsang T., Limmanee A., Sriprapha K. *Thin Solid Films*, 2013, vol. 546, pp. 383—386. DOI:10.1016/j.tsf.2013.05.138

5. Baranov E. A., Zamchii A. O., Hmel' S. Ya. *Pis'ma v JTF*, 2015, vol. 41, no. 20, pp. 89—95.
6. Wiech G., Feldhutter H. — O., Simunek A. *Phys. Rev. B.*, 1993, vol. 47, no. 12, pp. 6981—6989. DOI:10.1103/PhysRevB.47.6981
7. Terekhov V. A., Terukov E. I., Undalov Yu. K., Parinova E. V., Spirin D. E., Seregin P. V., Minakov D. A., Domashevskaya E. P. *Semiconductors*, 2016, vol. 50, no. 2, pp. 212—217.
8. Terekhov V. A., Terukov E. I., Trapeznikova I. N., Kashkarov V. M., Kurilo O. V., Turishchev S. Yu., Golodenko A. B., Domashevskaya E. P. *Semiconductors*, 2005, vol. 39, no. 7, pp. 830—834. DOI: 10.1134/1.1992643
9. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Parinova E. V., Korolik O. V., Mazanik A. V., Fedotov A. K. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, vol. 16, no. 6, pp. 1377—1381. DOI:10.1016/j.mssp.2013.04.020
10. Zatsepin D. A., Kaschieva S., Zier M., Schmidt B., Fitting H.-J. *Phys. Status Solidi A*, 2010, vol. 207, no. 3, pp. 743—747. DOI:10.1002/pssa.200925469
11. Domashevskaya É. P., Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Manukovskii É. Yu., Turishchev S. Yu., Molodtsov S. L., Vyalykh D. V., Khokhlov A. F., Mashin A. I., Shengurov V. G., Svetlov S. P., Chalkov V. Yu. *Physics of the Solid State*, 2004, vol. 46, no. 2, pp. 345—350. DOI: 10.1134/1.1649435
12. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Kashkarov V. M., Domashevskaya E. P., Mikhailov A. N., Tetel'baum D. I. *J. of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Technique*, 2007, vol. 1, no. 1, pp. 55—59.
13. T. van Buuren, Dinh L. N., Chase L. L., Siekhaus W. J., Terminello L. J. *Phys. Rev. Lett.* 1998, vol. 80, no. 17, pp. 3803—3806. DOI:10.1103/PhysRevLett.80.3803
14. Terekhov V. A., Trostyanskii S. N., Seleznev A. E., Domashevskaya E. P. *Poverhnost. Fiz. Khim. Mekh.*, 1988, no. 5, p. 74.
15. Shulakov A. S., Stepanov A. P. *Poverhnost. Fiz. Khim. Mekh.*, 1988, no. 10, p. 146.
16. Nemoshkalenko V. A., Aleshin V. G. *Theoretical basis of X-Ray emission spectroscopy*. Kiev, Naukova dumka Publ., 1974, 376 p.
17. Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Manukovskii E. Yu., Schukarev A. V., Domashevskaya E. P. *J. Electron Spectr. and Rel. Phen.*, 2001, vol. 114—116, pp. 895—900. DOI:10.1016/S0368—2048(00)00393—5
18. Mashin A. I., Khokhlov A. F., Domashevskaya É. P., Terekhov V. A., Mashin N. I. *Semiconductors*, 2001, vol. 35, no. 8, pp. 956—961. DOI: 10.1134/1.1393035
19. Zimkina T. M., Fomichev V. A., *Ultrasoft X-Ray Spectroscopy*, Leningrad, LGU Publ., 1971, 132 p.
20. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. *Applied Surface Science*, 1996, vol. 99, pp. 303—312. DOI:10.1016/0169—4332(96)00454—0
21. Stohr J. *NEXAFS spectroscopy*. 1996, p. 403.
22. Baranov E. A., Khmel S. Ya., Khmel A. O. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2014, vol. 42, no. 10, pp. 2794—2795. DOI:10.1109/TPS.2014.2352392
23. Terekhov V. A., Domashevskaya E. P. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya*, 1985, vol. 49, no. 8, pp. 1531—1534.
24. Himpfel F. J., McFeely F. R., Taleb-Ibrahimi A., Yarmoff J. A., Hollinger G. *Physical Review B*, 1988, Vol. 38, N9, p. 6084—6096, DOI:10.1103/PhysRevB.38.6084.
25. Hollinger G., Himpfel F. J. *Appl. Phys. Lett.*, 1984, vol. 44, no. 1, pp. 93—95. DOI:10.1063/1.94565
26. Barranco A., Yubero F., Espinós J. P., Groening P., González-Eliphe A.R. *J. of Applied Physics*, 2005, no. 97, p. 113714. DOI:10.1063/1.222204327.

Терехов Владимир Андреевич — д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Паринова Елена Владимировна — аспирант, м. н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: parinova@phys.vsu.ru

Спирин Дмитрий Евгеньевич — н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Хмель Сергей Яковлевич — к. ф.-м. н., с. н. с., лаборатория разреженных газов, Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск; тел.: +7(383) 3356676, e-mail: khmel@itp.nsc.ru

Terekhov Vladimir A. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Parinova Elena V. — postgraduate student, Researcher, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208363, e-mail: parinova@phys.vsu.ru

Spirin Dmitry E. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Khmel Sergey Ya. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Laboratory of Rarefied Gases, Kutateladze Institute of Thermophysics, Siberian Branch, RAS, Novosibirsk; ph.: +7(383) 3356676, e-mail: khmel@itp.nsc.ru

Баранов Евгений Александрович — к. ф.-м. н., н. с., лаборатория разреженных газов, Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск; тел.: +7(383) 3356676, e-mail: khmel@itp.nsc.ru

Замчий Александр Олегович — аспирант, лаборатория разреженных газов, Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск; тел.: +7(383) 3356676, e-mail: khmel@itp.nsc.ru

Сеньковский Борис Владимирович — н. с., Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Турищев Сергей Юрьевич — д. ф.-м. н., доцент, кафедра физики твердого тела и нано-структур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Baranov Evgeny A. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Laboratory of Rarefied Gases, Kutateladze Institute of Thermophysics, Siberian Branch, RAS, Novosibirsk; ph.: +7(383) 3356676, e-mail: khmel@itp.nsc.ru

Zamchii Aleksandr O. — postgraduate student, Laboratory of Rarefied Gases, Kutateladze Institute of Thermophysics, Siberian Branch, RAS, Novosibirsk; ph.: +7(383) 3356676, e-mail: khmel@itp.nsc.ru

Senkovskii Boris V. — Researcher, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg; ph.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Turishchev Sergey Yu. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(473)2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru