

СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

© 2015 Л. Я. Твердохлебова, В. Н. Семенов, Ю. А. Юраков, Е. Г. Гончаров

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

Поступила в редакцию 20.04.2015 г.

Аннотация. Исследованы структура, оптические и электрические характеристики пленок на основе твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x \leq 0.18$), полученных методом магнетронного распыления, до и после термических обработок в разных режимах быстрого и изотермического отжига. Полученные пленки имеют оптическую ширину запрещенной зоны, которая меняется в пределах 1.45÷1.72 эВ в интервале концентраций Ge $x=0.01 \div 0.11$. Диапазон изменения удельной проводимости пленок составляет $10^{-10} \div 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$.

Ключевые слова: кремний, германий, изовалентная примесь, распад твердого раствора, оптическая ширина запрещенной зоны, удельная проводимость, плотность локализованных состояний.

ВВЕДЕНИЕ

Двухкомпонентные структуры Si-Ge интенсивно исследуются в последние годы как важный материал для разработки на их основе устройств нано- и оптоэлектроники [1]. Особое внимание при этом проявляется к аморфным пленкам $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в связи с возможностью получения полупроводника с изменяемой за счет вариации состава оптической шириной запрещенной зоны, с низкой плотностью локализованных состояний (ПЛС) и стабильными к деградационным воздействиям характеристиками. Уникальные свойства таких пленок определяются их составом, условиями и способом получения и в наибольшей степени проявляются при различных термических и других видах обработок [2].

Интерес к аморфным пленкам Si-Ge не ослабевает также в связи с тем, что в настоящее время активно развивается новый подход к управлению свойствами полупроводников, основанный на формировании в полупроводниковой матрице наноразмерных кластеров, в состав которых могут входить атомы вводимых примесей, атомы собственных компонентов, а также различные точечные дефекты. Одним из методов получения нанокристаллических материалов является метод, использующий для этой цели начальные стадии кристаллизации в пленочных структурах на основе аморфного кремния [3]. В зависимости от размера и объемной

плотности нанокристаллов фундаментальные свойства такой тонкопленочной структуры и, прежде всего, ширина ее запрещенной зоны могут изменяться в весьма широких пределах.

Формирование нанокристаллических композиций наиболее просто осуществить путем лазерного или быстрого термического отжига (БТО) аморфной пленки [3]. Актуальной задачей при этом является решение проблемы обеспечения высокой временной стабильности создаваемых таким способом материалов.

Несмотря на значительный интерес, проявляемый к аморфным пленкам на основе $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, многие вопросы, связанные с их получением, исследованием структуры, состава и свойств, изучением влияния различных термообработок и других воздействий, не теряет актуальности и в настоящее время.

Целью данной работы было изучение структуры, электрических и оптических свойств пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x \leq 0.18$), полученных методом магнетронного распыления, до и после термических обработок в разных режимах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ толщиной ~0.3 мкм наносили на подложки монокристаллического кремния и плавленого кварца распылением в атмосфере аргона составной мишени из монокристаллического

го кремния с удельным сопротивлением 10 Ом·см и высокоомного поликристаллического германия. Состав пленок варьировался изменением площади, занимаемой германием в зоне распыления. Процесс проводили при предварительном вакууме в системе 10^{-5} Торр и давлении аргона в рабочем режиме 10^{-3} Торр. Температура подложки не превышала 100°C , расстояние мишень-подложка составляло 10 см. Осаждение проводилось при мощности разряда ~ 200 Вт со скоростью 0.3—0.7 нм/с. Непосредственно перед процессом подложки тщательно обрабатывались химически.

Термическую обработку полученных гетероструктур осуществляли в вакууме не ниже 10^{-5} Торр в режимах БТО (15—30 с) с помощью галогенных ламп накаливания марки КГ-220 и изотермического отжига при 500°C (1 ч).

Содержание германия и дополнительных технологических примесей в полученных пленках определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре типа VRA-30 и с помощью сканирующего электронного микроскопа-микроспектрометра Samscan с использованием в качестве калибровочных однокомпонентных образцов кремния и германия. Структура пленок контролировалась методами рентгеновской дифракции и ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии.

Измерение оптических спектров пропускания было выполнено на спектрометре VSU-2P при комнатной температуре в интервале длин волн от 360 до 1000 нм. Для этих измерений использовались пленки, нанесенные на подложки из плавленого кварца. Из экспериментально полученных зависимостей коэффициента пропускания $T(h\nu)$ рассчитывались зависимости коэффициента поглощения $\alpha(h\nu)$. Эти данные использовались для получения информации об оптической ширине запрещенной зоны исследуемых пленок.

Для измерения электрической проводимости на поверхность пленок напылялись алюминиевые контакты в виде полосок. Напряженность поля между контактами в процессе измерения не превышала 10^3 В/см. Измерения проводились с использованием обычной компенсационной схемы, в которой с помощью потенциометра достигали падения напряжения на сопротивлении нагрузки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексное исследование полученных пленок с использованием указанных выше рентгеновских методов показало, что они представляют собой

аморфный материал на основе $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, степень структурной неупорядоченности в котором уменьшается с ростом содержания германия. Это выражается в изменении тонкой структуры $L_{2,3}$ -спектров кремния и тенденции к уменьшению их ширины. Главный максимум спектра кремния при этом изменяется от бесструктурного в «чистом» аморфном кремнии до структурированного в сплаве с $x \sim 0.01$ и снова к бесструктурному в сплавах с большими значениями x . Выявленные элементы структурирования в спектре сплава, состав которого ближе всего к «чистому» кремнию, свидетельствует о некоторой степени топологического упорядочения его структурной сетки.

На рис. 1 приведены данные, в основу которых были положены результаты измерения ширины полученных в настоящей работе $L_{2,3}$ -спектров. На рисунке они представлены как зависимость ширины валентной зоны кремния от концентрации германия. В качестве меры ширины валентной зоны выбрана ширина спектров при значении ординаты 0.3 от максимальной интенсивности. Спектр Si $L_{2,3}$ отражает как s -состояния кремния, локализованные у дна валентной зоны, так и гибридные s - p -состояния вблизи вершины валентной зоны и, таким образом, его ширина соответствует всей ширине валентной зоны [4, 5]. Как видно из рисунка, в пленках сплавов, не подвергавшихся после осаждения термической обработке, ширина валентной зоны изменяется от значений, больших ширины валентной зоны «чистого» а-Si для $x \leq 0.03$, до значений, меньших этой величины для $x > 0.11$. Наблюдаемая в целом тенденция к уменьшению ширины валентной зоны позволяет сделать вывод, что с ростом концентрации германия структура осажденных пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ становится более упорядоченной.

Отжиг излучением галогенных ламп (БТО) приводит к заметным изменениям в спектрах, которые выражаются, в частности, в появлении, в области главного максимума дополнительных особенностей, соответствующих спектру кристаллического кремния. При этом наибольшие изменения в результате отжига регистрируют спектры пленок с минимальным в рассмотренном интервале концентраций содержанием германия $x \sim 0.01$, что свидетельствует о термической нестабильности их структуры. Следует отметить, что после БТО в хвосте плотности состояний некоторых из полученных $L_{2,3}$ -спектров были обнаружены небольшие максимумы, появление которых можно объяснить эффектом локализации оборванных связей в структурной сетке исследуемых пленок. Так, для пленок

с концентрацией германия $x \sim 0.03$ данный эффект наблюдался в спектрах образцов, отожженных как при $500\text{ }^\circ\text{C}$, так и при $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Как видно из рис. 1, после БТО при $500\text{ }^\circ\text{C}$ ширина валентной зоны кремния в пленках с $x \leq 0.11$ увеличивается примерно на $0.2\text{--}0.4\text{ эВ}$. Причем, для пленок с минимальной концентрацией германия $x \sim 0.01$ она достигает максимального значения,

на 0.4 эВ превышающего ширину валентной зоны «чистого» аморфного кремния, отожженного в тех же условиях. С увеличением концентрации германия ширина валентной зоны уменьшается и при $x \sim 0.18$ имеет практически то же значение, что и до отжига. Это можно объяснить повышением термической стабильности пленок с увеличением в них концентрации германия.

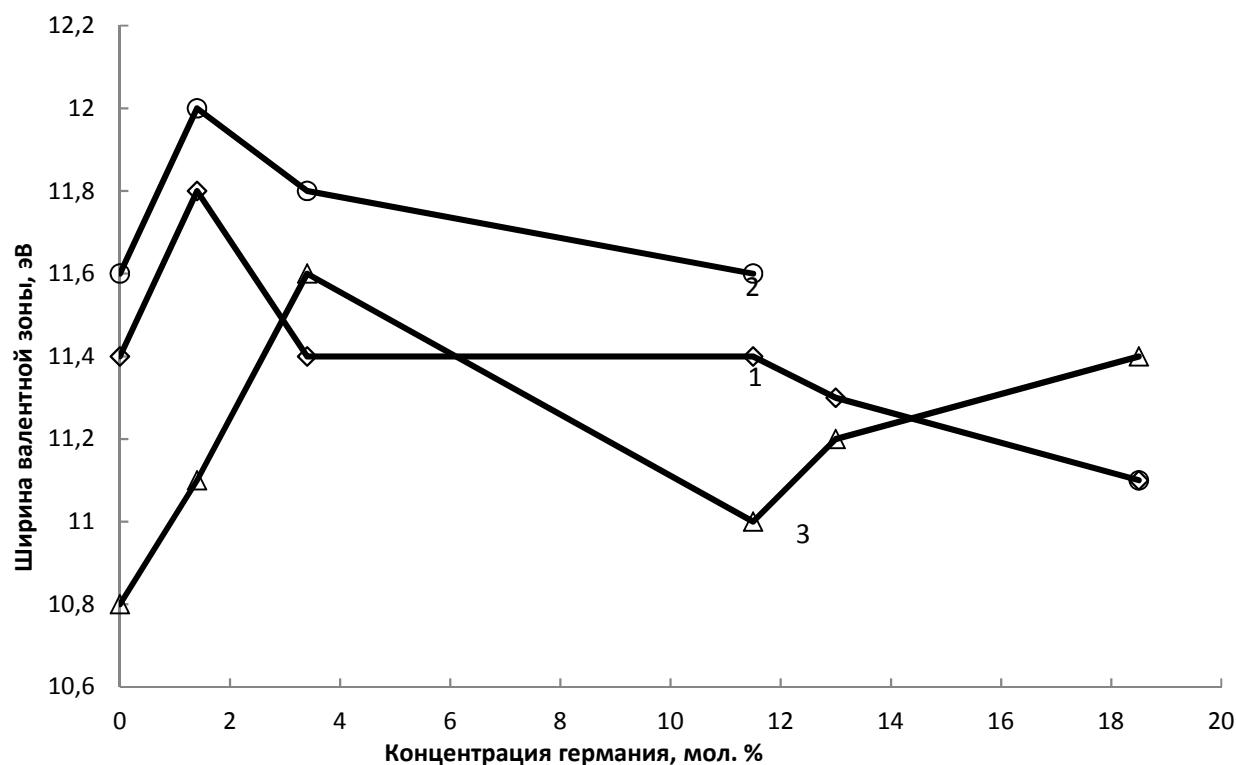


Рис. 1. Зависимость ширины валентной зоны пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ от концентрации германия: 1 — без отжига, 2 — БТО $500\text{ }^\circ\text{C}$, 3 — БТО $800\text{ }^\circ\text{C}$

БТО при $800\text{ }^\circ\text{C}$ неоднозначно влияет на ширину валентной зоны: наблюдаемое по сравнению с неотожженными пленками уменьшение ширины для пленок с $x \sim 0.01$, $x \sim 0.11$, $x \sim 0.13$ сменяется ее увеличением для пленок с $x \sim 0.03$ и $x \sim 0.18$ (рис. 1). При этом наиболее значительное уменьшение ширины валентной зоны (примерно на 0.7 эВ) наблюдается в случае сплава с минимальной концентрацией германия, имеющем до отжига самую широкую валентную зону. Структура пленок с относительно высокой концентрацией германия $x \sim 0.18$ в условиях отжига при $800\text{ }^\circ\text{C}$ теряет свою стабильность: ширина валентной зоны кремния в них увеличивается до значений, характерных для неотожженного «чистого» аморфного кремния.

Таким образом, полученные в настоящей работе экспериментальные данные о структурных

особенностях пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ свидетельствуют о том, что после БТО в указанных выше режимах они остаются преимущественно аморфными. Следует, однако, отметить, что особое место при этом занимают пленки с самой низкой концентрацией германия $x \sim 0.01$, в тонкой структуре $L_{2,3}$ -спектров которых сразу после осаждения были обнаружены элементы, характерные для кристаллического кремния. Судя по изменениям, происходящим с $L_{2,3}$ -спектрами этих пленок в результате термического воздействия, процессы частичной кристаллизации в них получают наибольшее развитие.

К сожалению, в данной работе не было проведено исследование структуры пленок после изотермического отжига при $500\text{ }^\circ\text{C}$ (1 ч), аналогичное тому, которое было осуществлено для пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ разного состава после БТО. Такие

исследования, однако, были проведены для пленок с концентрацией германия $x \sim 0.11$, отожженных при температурах 450, 680 и 870 °С в течение двух часов. Судя по полученным данным, существенные изменения в $L_{2,3}$ -спектрах в этом случае происходят только после отжига при температуре 870 °С, что свидетельствует о кристаллизации материала пленок. А вплоть до температуры 680 °С они остаются аморфными, несмотря на признаки заметного упорядочения. Этот результат подтверждается рентгенодифракционными исследованиями, из которых следует, что пленки сплавов, отожженные при 870 °С, представляют собой мелкозернистый поликристалл. По известным в литературе сведениям, кристаллизация объемного аморфного кремния происходит при 500—600 °С [6]. Полученные нами данные показывают, что температура кристаллизации аморфных пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x \sim 0.11$) оказывается существенно выше, что позволяет сделать заключение о стабилизации аморфного состояния пленок в присутствии германия с указанной выше концентрацией.

Анализ данных, полученных при исследовании оптических свойств пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, показал, что спектральные зависимости коэффициента поглощения $\alpha(h\nu)$ как до отжига, так и после него имеют линейные участки, соответствующие зависимости $\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_0)^2$, где E_0 - оптическая ширина запре-

щенной зоны, B - коэффициент пропорциональности. При изменении концентрации германия и последующей термической обработке на этих участках могут появляться изломы или ступеньки, разделяющие кривую поглощения на две квадратичные области. В ряде случаев экспериментально полученные зависимости $\alpha(h\nu)$ перед линейными участками содержат экспоненциальные участки роста α , характерные для неупорядоченных систем (край Урбаха). Кроме того, для большей части исследованных пленок разного состава спектральные зависимости $\alpha(h\nu)$ ниже порога межзонных переходов имеют низкочастотное плечо, обусловленное поглощением с участием состояний дефектов из подзоны локализованных состояний.

На рис. 2 представлены результаты определения оптической ширины запрещенной зоны E_0 пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ путем экстраполяции линейных участков кривых $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$ на энергетическую ось ($\alpha=0$). Согласно [7], E_0 представляет собой разность энергий, определяющую энергетический зазор между потолком валентной зоны и хвостом зоны проводимости. Судя по приведенным на рисунке данным, оптическая ширина запрещенной зоны, а, следовательно, и край оптического поглощения, могут изменяться как при увеличении концентрации германия, так и в результате термических обработок.

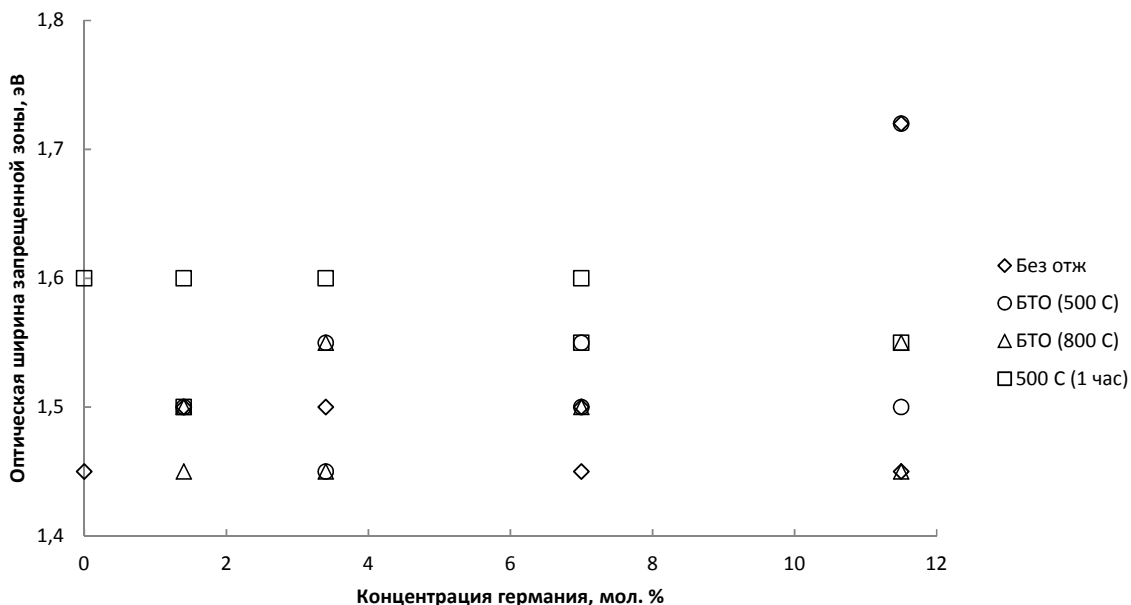


Рис. 2. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ от концентрации германия

Анализ спектральных зависимостей для неотожженных пленок показал, что на кривых поглощения пленок с концентрацией германия $x \leq 0.03$

имеется одна квадратичная область, которой соответствует $E_0 \sim 1.5$ эВ. При $x \geq 0.07$ на них появляется вторая квадратичная область с оптической шири-

ной запрещенной зоны, которая не меняется с ростом концентрации германия вплоть до $x \sim 0.11$ и составляет, как и для «чистого» a-Si, ~ 1.45 эВ. При этом E_0 для первой квадратичной области увеличивается с ростом x , достигая максимального значения ~ 1.72 эВ для пленок с $x \sim 0.11$. При дальнейшем повышении концентрации Ge оптическая ширина запрещенной зоны уменьшается и для пленок с $x \sim 0.18$ становится меньше E_0 аморфного кремния.

После БТО при 500°C на кривых поглощения пленок с $x \sim 0.03$ появляется вторая квадратичная область с $E_0 \sim 1.45$ эВ, а значение E_0 для первой квадратичной области увеличивается по сравнению с ее значениями до отжига на 0.05 эВ. Для пленок с $x \geq 0.07$ две квадратичные области после отжига при этой температуре сохраняются, но соответствующие им значения E_0 увеличиваются также на 0.05 эВ. Практически не изменяется только максимальное значение $E_0 \sim 1.72$ эВ для пленок с $x \sim 0.11$, а также E_0 для пленок с минимальным содержанием германия $x \sim 0.01$. В последнем случае вторая квадратичная область на кривых поглощения не выявляется. Однако после высокотемпературного БТО при 800°C она появляется и в этом случае. Определенная для нее оптическая ширина запрещенной зоны также составляет ~ 1.45 эВ. После отжига при 800°C E_0 для широкозонной квадратичной области уменьшается от ~ 1.72 эВ до ~ 1.55 эВ и не превышает эту величину для всех образцов, подвергавшихся отжигу в данном режиме.

Изотермический отжиг при 500°C в большей степени, чем БТО при данной температуре, влияет на оптическую ширину запрещенной зоны пленок сплавов. Причем, полученная величина E_0 вплоть до $x \sim 0.07$ практически не зависит от концентрации Ge и составляет ~ 1.6 эВ, что на ~ 0.1 эВ превышает максимальное значение E_0 для неотожженных пленок в этом интервале концентраций. При дальнейшем повышении концентрации Ge намечается тенденция к уменьшению E_0 , которая уже для пленок с $x \sim 0.11$ имеет величину ~ 1.55 эВ.

Сравнение спектральных зависимостей коэффициента поглощения сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ разного состава показало, что с ростом концентрации Ge порог поглощения для неотожженных пленок смещается в сторону меньших энергий и при $x > 0.03$ появляется «хвост» оптического поглощения, непосредственно связанный с ростом ПЛС в щели подвижности a-Si. Размеры «хвоста» и распределение в нем плотности состояний могут меняться в зависимости от режимов последующего отжига.

Для пленок с $x \leq 0.03$ спектральные зависимости α имеют резкий порог поглощения с величиной пороговой энергии, равной или близкой E_0 , что характерно для аморфных полупроводников А-типа, приближающихся по своим свойствам к кристаллическим полупроводникам [8]. Это становится возможным при отсутствии или очень низкой ПЛС в щели подвижности a-Si. Судя по полученным в настоящей работе данным, самый резкий порог поглощения, практически совпадающий с E_0 , и, следовательно, самую низкую ПЛС до отжига имеют пленки с $x \sim 0.01$ (самая низкая концентрация Ge в рассмотренном интервале концентраций). По всей вероятности, это происходит вследствие насыщения оборванных связей в структурной сетке a-Si германием.

Смещение порога поглощения в область высоких энергий и увеличение оптической ширины запрещенной зоны при отжиге обусловлены снижением ПЛС в щели подвижности a-Si в присутствии Ge. В этой связи можно сделать вывод, что в условиях изотермического отжига при 500°C в течение 1 часа эффективность изовалентной примеси Ge как элемента, уменьшающего ПЛС в a-Si, возрастает.

Измерения электропроводности пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ показали, что они в исследованном интервале концентраций германия обладают электронной проводимостью. Величина удельной проводимости пленок сплавов меняется в зависимости от концентрации германия в пределах $10^{-10} \div 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (рис. 3) и, как будет показано ниже, достаточно хорошо коррелирует с результатами рентгеноспектральных и оптических исследований.

Проведенные исследования показали, что спектральные зависимости коэффициента поглощения и удельная проводимость являются чувствительным индикатором на изменение структуры и фазового состава исследуемой пленочной системы, содержащей, помимо основных компонентов (Si, Ge), технологические примеси. К числу таких примесей принадлежит кислород, обнаруженный в составе пленок методом рентгеноспектрального микроанализа. В этой связи появление второго линейного участка на кривых поглощения с $E_0 \sim 1.45$ эВ можно объяснить распадом пересыщенного твердого раствора, который образуется в процессе формирования пленки в результате растворения в кремнии кислорода, входящего в состав тонкопленочной системы в качестве технологической примеси. При этом в структуре пленок появляются выделения практически «чистого»

кремния ($E_0 \sim 1.45$ эВ) и фаза с большей оптической шириной запрещенной зоны, зависящей от концентрации германия. Для пленок с $x \sim 0.11$ она достигает максимального значения ~ 1.72 эВ. Сравнивая полученные данные с результатами таких же исследований пленок аморфного кремния, не содержащих германия, можно сделать вывод, что присутствие последнего замедляет начальный этап распада пересыщенного твердого раствора кисло-

рода в кремнии. Как было показано выше, неотожженные пленки вплоть до $x \sim 0.03$ сохраняют свою стабильность, а выделение частиц второй фазы с $E_0 \sim 1.45$ эВ регистрируется начиная с $x \sim 0.07$. Причиной такого замедления процесса распада твердого раствора, формирующегося в резко неравновесных условиях осаждения пленки, может быть повышение растворимости кислорода в кремнии в присутствии германия [9, 10].

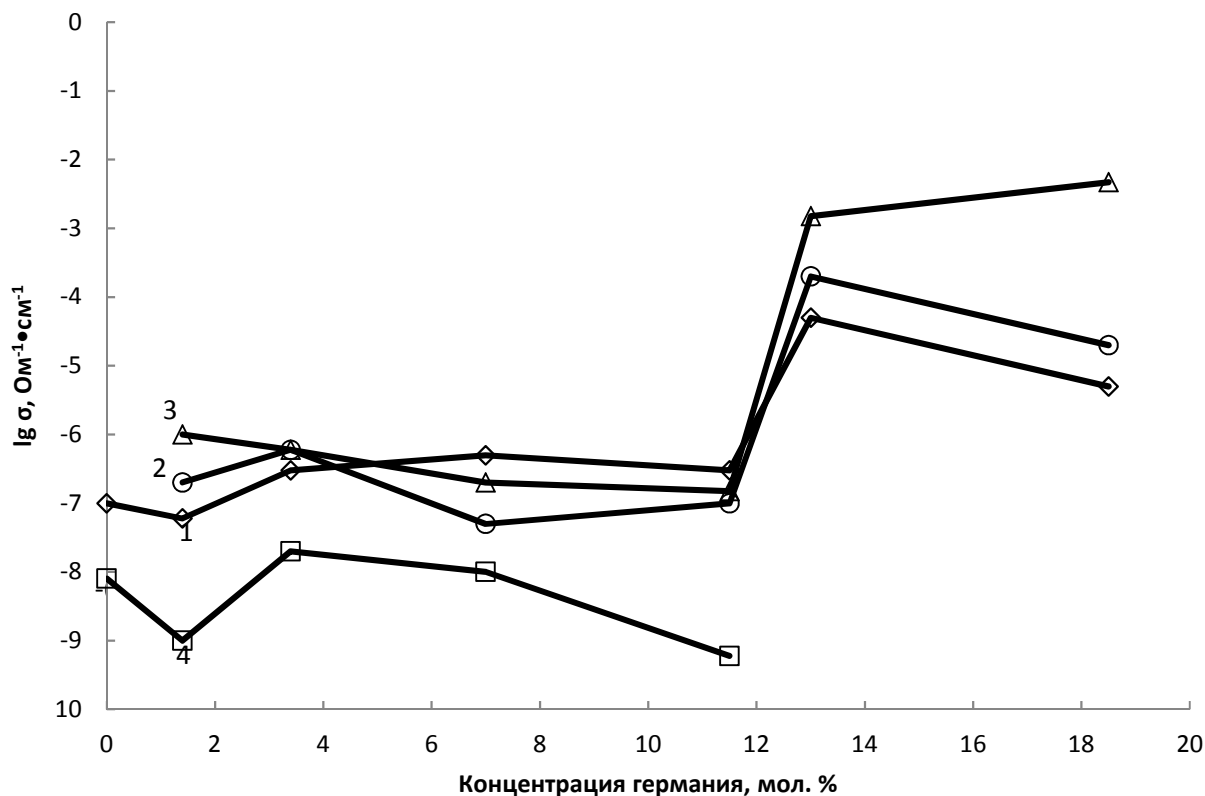


Рис. 3. Зависимость электропроводности пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ от концентрации германия: 1 — без отжига, 2 — БТО 500 °С, 3 — БТО 800 °С, 4 — 500 °С (1 час)

Наночастицы кремниевой фазы, обнаруживаемые в составе пленок после БТО, могут быть образованы за счет термостимулированного диффузионного «ухода» атомов кислорода из области локализации формирующейся кремниевой наночастицы в диффузионную сферу с последующим образованием либо кластеров SiO_4 и обусловленных ими уровней термодоноров, либо электрически неактивных микровключений SiO_2 . Объясняя появление после БТО, вызывающего разделение фаз, максимумов в хвосте плотности состояний $L_{2,3}$ -спектров кремния и «хвоста» оптического поглощения образованием кислородсодержащих донорных центров (термодоноров), можно предположить, что их генерация связана непосредственно с распадом пере-

сыщенного твердого раствора кислорода в кремнии. Оценка концентрации генерируемых термодоноров по рентгеновским и оптическим спектрам коррелирует с результатами, полученными при измерении электропроводности пленок, а именно: распаду твердого раствора и генерации термодоноров соответствуют максимальные значения электропроводности в интервале концентраций германия $x = 0.01 - 0.11$ (рис. 3).

Комплексный анализ полученных в настоящей работе данных свидетельствует о том, что увеличение концентрации германия в пленках исследуемых сплавов приводит к уменьшению эффективности образования кислородсодержащих донорных центров при БТО. Это может быть обусловлено умень-

шением скорости диффузии кислорода в кремнии с ростом в составе пленок содержания германия, так как при этом увеличивается вероятность захвата атомами германия имеющихся в структуре пленок вакансий [11]. При $x > 0.03$ увеличивается вероятность образования преципитатов SiO_2 различной формы, в которых кислород не является электрически активным. В результате этих процессов электропроводность пленок, подвергавшихся БТО, несколько уменьшается, как это показывает рис. 3, по сравнению с электропроводностью неотожженных пленок. Для пленок с $x \leq 0.03$ она, наоборот, увеличивается.

Судя по полученным результатам измерения электропроводности, изотермический вакуумный отжиг при 500°C (1 ч) не способствует эффективному образованию термодоноров. Причем, с ростом концентрации Ge вероятность их образования уменьшается, а включений SiO_2 увеличивается. Вследствие этого электропроводность пленок в интервале концентраций $x = 0.03 - 0.11$ значительно уменьшается и для пленок с $x \sim 0.11$ имеет величину $\sim 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что почти на 2 порядка ниже электропроводности пленок a-Si, отожженного в этом режиме. Примерно такое же значение электропроводности было получено для пленок с $x \sim 0.01$, имеющих до отжига самую низкую ПЛС.

Результаты измерения проводимости пленок с $x > 0.11$ свидетельствуют о существенной неоднородности их структуры до отжига: в составе пленок имеются участки, проводимость которых составляет $\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что приближается к проводимости германия, и участки с проводимостью на 2—3 порядка ниже. В результате БТО при 500°C и 800°C структура пленок становится более однородной, а их электропроводность после отжига при 800°C достигает максимальных значений ($\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Наблюдаемый рост электропроводности можно объяснить возникновением в тонкопленочной структуре упорядоченных областей с повышенным содержанием германия.

Таким образом, проведенные исследования показали, что изменяя концентрацию германия и режимы термических обработок, можно в широких пределах варьировать электрические и оптические свойства пленок на основе твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

ВЫВОДЫ

1. Методами рентгеновской дифракции и ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии показано, что тонкие пленки $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

($x \leq 0.18$), полученные магнетронным распылением, являются аморфными. С ростом содержания германия степень упорядочения структуры пленок возрастает и повышается их термическая стабильность.

2. Оптическая ширина запрещенной зоны исследуемых пленок зависит как от концентрации Ge, так и от последующих термообработок. Для пленок с $x = 0.01 - 0.11$ она меняется в пределах $1.45 - 1.72 \text{ эВ}$. Для пленок, отожженных при 500°C (1 ч), E_0 практически не зависит от концентрации Ge и составляет $\sim 1.6 \text{ эВ}$.

3. Смещение порога поглощения в область высоких энергий и увеличение оптической ширины запрещенной зоны при отжиге обусловлены снижением плотности локализованных состояний в щели подвижности аморфного кремния в присутствии Ge. Отжиг в определенных температурно-временных режимах увеличивает эффективность изовалентной примеси Ge как элемента, снижающего плотность локализованных состояний.

4. Установлено, что тонкопленочная система на основе $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, содержащая в своем составе кислород (в качестве технологической примеси), может распадаться с выделением практически «чистого» кремния с $E_0 \sim 1.45 \text{ эВ}$. Этот процесс происходит как при формировании пленки, так и в результате последующего отжига. Присутствие Ge в составе пленок замедляет начальный этап распада пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии. Установлена связь процесса образования кислородсодержащих донорных центров с расходом твердого раствора.

5. Величина удельной проводимости пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ меняется в зависимости от концентрации Ge и режимов отжига в пределах $10^{-10} - 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паршин А. С., Пьяновская Е. П., Пчеляков О. П., Михлин Ю. Л., Никифоров А. И., Тимофеев В. А., Есин М. Ю. // *ФТП*, 2014, т. 48, № 2, с. 237—241.
2. Мильвидский М. Г., Уфимцев В. Б. // *Неорганический материалы*, 2000, т. 36, № 3, с. 360—368.
3. Мильвидский М. Г., Чалдышев В. В. // *ФТП*, 1998, т. 32, № 5, с. 513—522.
4. Зимкина Т. М., Фомичев В. А. *Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия*. Ленинград, ЛГУ, 1971, 130 с.
5. Курмаев Э. З., Черкашенко В. М., Финкельштейн Л. Д. *Рентгеновские спектры твердых тел*. Москва, Наука, 1988, с. 99—111.

6. Качурин Г. А., Черкова С. Г., Марин Д. В., Гутаковский А. К., Черков А. Г., Володин В. А. // *ФТП*, 2008, т. 42, № 9, с. 1145—1149.

7. Мотт Н. И., Девис Э. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Москва, Мир, 1982, 600 с.

8. Фистуль В. И. Введение в физику полупроводников. Москва, Высшая школа, 1984, 352.

9. Дашевский М. Я., Докучаева А. А., Садиков С. И. // *Неорганические материалы*, 1989, т. 25, № 4, с. 673—674.

10. Дашевский М. Я., Корляков Д. И., Докучаева А. А. // *Неорганические материалы*, 1989, т. 25, № 4, с. 674—675.

11. Итальянцев А. Г., Курбаков А. И., Мордкович В. Н., Рубинова Э. Э., Темпер Э. М., Трунов В. А. *ФТП*, 1988, т. 22, № 5, с. 834—838.

STRUCTURE, ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF THIN FILMS ON THE BASIS OF $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ALLOYS

© 2015 L. Ya. Tverdokhlebova, V. N. Semenov, Yu. A. Yurakov, E. G. Goncharov

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia

e-mail: office@chem.vsu.ru

Received 20.04.2015

Abstract. Using X-ray diffraction and ultrasoft X-ray emission spectroscopy thin films of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x \leq 0.18$) obtained by magnetron sputtering were shown to be amorphous ones. With an increase of germanium content the extent of ordering in the films increased and their thermal stability was also enhanced.

The value of the optical band-gap in the investigated films depends as on Ge concentration as on the following thermal processing. For the films with $x=0.01-0.11$ it varies within the range of 1.45–1.72 eV. For the films annealed at 500 °C (for 1 hr.), E_0 does not in fact depend on Ge concentration and is of ~ 1.6 eV.

The shift of absorption threshold to the higher energies and an increase of the band-gap value under annealing are caused by decrease of the density of localized states within the mobility gap of amorphous silicon in the presence of Ge. Anneal in the certain temperature-timing modes increased the efficiency of Ge isovalent impurity as an the element reducing the density of localized states.

It was found that thin-film system on the basis of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, involving oxygen (as a technological impurity) can decompose while releasing almost «pure» silicon with $E_0 \sim 1.45$ eV. This process takes place as during the formation of the film as due to the following anneal. The presence of Ge in the film retards the initial stage of decomposition of the oversaturated solid solution of oxygen in silicon. It was found that the process of formation of oxygen-containing donor centers is connected with the decomposition of the alloy.

The value of conductivity in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ films varies in a dependence of Ge concentration and annealing mode within the range of $10^{-10}-10^{-3}$ Ohm $^{-1}$ ·cm $^{-1}$.

Keywords: silicon, germanium, isovalent impurity, alloy decomposition, optical band gap, conductivity, density of the localized states.

REFERENCES

1. Parshin A. S., P'janovskaja E. P., Pcheljakov O. P., Mihlin Ju. L., Nikiforov A. I., Timofeev V. A., Esin M. Ju. *FTP*, 2014, vol. 48, no. 2, pp. 237—241. Available at: <http://journals.ioffe.ru/ftp/2014/02/p237—241.pdf>

2. Mil'vidskij M. G., Ufimcev V. B. *Neorganicheskiy materialy*, 2000, vol. 36, no. 3, pp. 360—368.

3. Mil'vidskij M. G., Chaldyshev V. V. *FTP*, 1998, vol. 32, no. 5, pp. 513—522. Available at: <http://journals.ioffe.ru/ftp/1998/05/p513—522.pdf>

4. Zimkina T. M., Fomichev V. A. *Ul'tramyagkaya rentgenovskaya spektroskopiya*. Leningrad, LGU Publ., 1971, 130 p.

5. Kurmaev E. Z., Cherkashenko V. M., Finkel'shtein L. D. *Rentgenovskie spektry tverdykh tel*. Moscow, Nauka Publ., 1988, pp. 99—111.

6. Kachurin G. A., Cherkova S. G., Marin D. V., Gutakovskii A. K., Cherkov A. G., Volodin V. A. *FTP*, 2008, vol. 42, no. 9, pp. 1145—1149. Available at: <http://journals.ioffe.ru/ftp/2008/09/page-1145.html>

7. Mott N. I., Devis E. *Elektronnye protsessy v nekrystallicheskih veshchestvakh*. Moscow, Mir Publ., 1982, 600 p.

8. Fistul' V. I. *Vvedenie v fiziku poluprovodnikov*. Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1984, 352 p.

9. Dashevskij M. Ja., Dokuchaeva A. A., Sadilov S. I. *Neorganicheskie materialy*, 1989, vol. 25, no. 4, pp. 673—674.

10. Dashevskij M. Ja., Korljakov D. I., Dokuchaeva A. A. *Neorganicheskie materialy*, 1989, vol. 25, no. 4, pp. 674—675.

11. Ital'yantsev A. G., Kurbakov A. I., Mordkovich V. N., Rubinova E. E., Temper E. M., Trunov V. A. *FTP*, 1988, vol. 22, no. 5, pp. 834—838. Available at: <http://journals.ioffe.ru/ftp/1988/05/p834—838.pdf>

Твердохлебова Лариса Яковлевна — к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208610

Tverdokhlebova Larisa Ya. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the General and Inorganic Chemistry Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208610

Семенов Виктор Николаевич — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208973, e-mail: office@chem.vsu.ru

Semenov Viktor N. — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Head of the General and Inorganic Chemistry Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208973, e-mail: office@chem.vsu.ru

Юраков Юрий Алексеевич — д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: Yurakov@phys.vsu.ru

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

Гончаров Евгений Григорьевич — д. х. н., профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208973

Goncharov Eugeny G. — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor of the General and Inorganic Chemistry Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208973