

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Львівська політехніка»

ХРИПКО СЕРГІЙ ЛЕОНІДОВИЧ

УДК 621.382+ 621.315.592 + 539.21; 539.216.2

**МОДИФІКУВАННЯ СТРУКТУР СИСТЕМИ КРЕМНІЙ –
ПОРИСТИЙ КРЕМНІЙ – НАНОРОЗМІРНІ ПЛІВКИ ОКСИДІВ
(SiO₂, SnO₂, ZnO) ДЛЯ ПРИСТРОЇВ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ**

05.27.06 – Технологія, обладнання та
виробництво електронної техніки

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Львів – 2016

Дисертацією є рукопис
Робота виконана в Класичному приватному університеті (м. Запоріжжя)

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Левінзон Давід Іделевич,
Кременчуцький національний університет ім. Михайла Остроградського,
професор кафедри інформаційно-управляючих систем.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Романюк Борис Миколайович,
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
завідувач відділу іонно-променевої інженерії і діагностики твердих тіл.

доктор технічних наук, професор
Критська Тетяна Володимирівна,
Запорізька державна інженерна академія,
завідувач кафедри електронних систем.

доктор технічних наук, професор
Стахіра Павло Йосипович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
професор кафедри електронних приладів.

Захист відбудеться «16» березня 2017 р. о 14.30 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13 у Національному університеті «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, вул. Степана Бандери, 12, ауд. 226 головного корпусу).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національному університеті «Львівська політехніка» за адресою 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1.

Автореферат розісланий «31» січня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
д.ф.м.н., професор



Заячук Д.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним із найперспективніших напрямів сучасної твердотільної електроніки є наноелектроніка, яка базується на специфічних електрофізичних ефектах, характерних для низькорозмірних приладових структур – двомірних, одномірних та нульмірних. Зниження симетрії чи змінення морфології таких структур може сприяти модифікуванню їхніх оптичних та електрофізичних властивостей, а також появи таких, які не властиві об'ємним напівпровідникам.

Оскільки головним напівпровідниковим матеріалом електроніки є кремній, дослідження його наноструктурованого стану визначається як один із найактуальніших напрямів сучасної фізики, матеріалознавства та технології електронного приладобудування.

Відомо, що одним із найпоширеніших різновидів наноструктурованого кремнію є пористий кремній (далі – ПК), на якому ще в 90-х роках минулого століття була відкрита інтенсивна фотолюмінесценція у видимому діапазоні світла, недоступному для монокристалічного кремнію (далі – МК). ПК набув широкого застосування як основа для фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії, світлодіодів, сенсорних елементів, світловодів, тонкоплівкових польових транзисторів, кольорових дисплеїв тощо. Завдяки високій ефективності рекомбінаційного випромінювання, цей матеріал становить значний інтерес для оптоелектроніки, оскільки ширину його забороненої зони вдається «підлаштовувати» під положення енергетичного максимуму в спектрі випромінювання, що уможливорює формування світловипромінювальних структур та створення оптичних інтегральних схем у межах традиційної планарної кремнієвої технології.

Одним із основних недоліків ПК є певна нестабільність його люмінесцентних та електрофізичних характеристик. У сучасних наукових публікаціях подано велику кількість результатів і спроб подолання пов'язаних з цим труднощів, проте модифікуванню низькорозмірних структур на основі ПК шляхом його поєднання з контактними сітками і гетеруючими або діелектричними шарами в єдину композицію, на наш погляд, приділено недостатньо уваги, що не дає змоги вважати зазначену проблему повністю вирішеною з погляду теорії та практики.

Вирішення цієї проблеми потребує ґрунтовного вивчення природи фізичних процесів у зазначених структурах, нових підходів до технології їх виготовлення та методик дослідження.

Як засвідчує проведений аналіз, приладові наноструктури на основі ПК доцільно модифікувати шляхом комбінування з оксидними шарами (далі – ОШ) типу ($\text{SiO}_2:\text{Si}$). Такі структури містять кремнієві нанокристаліти в діелектричних матрицях, тобто елементи з різною фрактальною розмірністю, і являють собою системи квантових точок у шарах SiO_2 на кремнієвій підкладці. Останнім часом розроблено чимало способів створення таких структур, серед яких найбільш перспективним є та залишається іонна імплантація кремнію в SiO_2 . Можливість їх практичного застосування залежно від розмірів і концентрації сформованих нанокристалів на сьогодні вже продемонстрована в удосконалених різновидах світловипромінювальних діодів та оптичних підсилювачів.

Серед перспективних напрямів виділимо створення низькорозмірних гетероструктур із використанням нанорозмірної плівки оксиду (далі – НПО), що виступають у ролі

широкозонних напівпровідників. Оскільки такі структури дуже чутливі до методів осадження, параметрів процесу синтезу, складу середовища тощо, виникають додаткові можливості модифікування їхніх властивостей і номенклатури. Найцікавішими як провідні матеріали є плівки оксидів InO_x , ZnO , SnO_2 , ITO , Ta_2O_5 тощо, для яких характерне доволі велике співвідношення площі поверхні до об'єму. Легування плівок тонких провідних оксидів дає можливість отримувати матеріали з ширшим набором характеристик внаслідок високого світлового пропускання та задовільних електричних властивостей (питомий опір) при їхній порівняно невисокій собівартості. Одним із найцікавіших тонких провідних оксидів такого класу є діоксид олова та оксид цинку, які широко використовуються як прозорі провідні електроди та антивідбивні шари в сонячних елементах.

Однак до сьогодні не повністю вирішеною залишається проблема підвищення чутливості фотоелектричних перетворювачів шляхом застосування ефективних технологій виготовлення наноструктурованого кремнію, зокрема через керування залежністю ширини забороненої зони від умов електрохімічного травлення й утворення шарів наноструктурованого кремнію в локальних ділянках на поверхні кремнію, які використовуються для ізоляції низькорозмірних приладових структур. Це потребує проведення фундаментальних і прикладних досліджень з метою вивчення та вдосконалення механізмів створення наноструктурованого кремнію та формування широкозонних тонких провідних оксидів як антивідбивного покриття для сонячних елементів, а також встановлення залежності величини оптичної забороненої зони від хімічної природи та концентрації легуючих домішок для транзисторних, фото- та світловипромінювальних низькорозмірних приладових структур.

Все вищесказане зумовлює наукову та прикладну **актуальність проблеми**, вирішуваної в цій дисертаційній роботі, – розробку та впровадження нових технологічних підходів до виготовлення приладових структур на основі пористого кремнію завдяки встановленню механізмів та особливостей фізичних процесів, які визначають взаємозв'язок їхніх оптичних і морфологічних властивостей під час формування нанорозмірних композицій і тонких провідних оксидів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає науковим напрямам діяльності Класичного приватного університету і виконувалась на кафедрі інформаційних технологій згідно з плановою тематикою науково-дослідних робіт: «Оптоелектронні прилади на основі нанопоруватих сполук A^3B^5 » № держреєстрації 0110U002021 (2010-2012); «Комп'ютерна реалізація моделювання утворення наноструктур» № держреєстрації 0110U003956 (2013-2014); «Розробка технології отримання квантоворозмірних структур і наноструктурованих матеріалів та дослідження їх властивостей» № держреєстрації 0115U002261(2015-2017).

Результати досліджень увійшли в Інноваційний проект «Сонячні елементи майбутнього», який посів II місце й отримав премію Торгово-промислової палати України на Всеукраїнській виставці «Енергія – 2013».

Мета й завдання дослідження. Метою дослідження є розробка керованої технології отримання кремнієвих приладових структур з наперед заданими властивостями, які містять шари нанорозмірних плівок оксидів (SiO_2 , SnO_2 , ZnO) та шари пористого кремнію, що забезпечують підвищення ефективності та функціональності пристроїв електронної техніки.

Для досягнення поставленої мети було вирішено такі наукові **завдання**:

1. З'ясувати фізичні механізми процесів, які відбуваються в низькорозмірних системах кремній – пористий кремній – нанорозмірні плівки оксидів (SiO_2 , SnO_2 , ZnO) під час формування нанокристалів у ході їх модифікації шляхом електрохімічного травлення, іонної імплантації та спреї-піролізу.

2. Експериментально та теоретично дослідити причини та форми утворення нанокристалів кремнію під час електрохімічного розчинення поверхні в процесі їх росту та подальших термічних обробок, а також з'ясувати вплив морфології пористого кремнію на особливості електронних і фононних збуджень у наноструктурах та їхні оптичні властивості.

3. Виявити закономірності механізмів, відповідальних за випромінювання нанокристалів кремнію, введених у SiO_2 за допомогою іонної імплантації іонів ^{28}Si на різних етапах їхньої структурної трансформації, під час модифікації варіюванням різними технологічними параметрами.

4. Дослідити властивості нанорозмірних плівок оксидів (SiO_2 , SnO_2 , ZnO), отриманих методом спреї-піролізу, та вплив легування їх елементами V та VII групи періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва на структурні, електрофізичні й оптичні властивості.

5. Провести комплексне дослідження впливу різних чинників на електрофізичні, структурні й оптичні властивості розроблених та виготовлених низькорозмірних структур.

6. Розробити та виготовити напівпровідникові прилади (фотоперетворювальні елементи, транзисторні та світловипромінювальні структури тощо) та дослідити їхні характеристики за допомогою як стандартного, так і спеціально розробленого обладнання.

Об'єктом дослідження є електрохімічні та хімічні методи формування пористого кремнію та нанорозмірних плівок оксидів для створення випромінювальних, антивідбивних та гетеруючих шарів, а також технологія виготовлення транзисторних, світловипромінювальних структур і сонячних елементів.

Предметом дослідження є структури типу кремній – пористий кремній – нанорозмірні плівки оксидів кремнію, олова, цинку тощо для приладів електронної техніки.

Методи дослідження, які використані в роботі, включають: спектроскопію комбінаційного розсіювання світла (КРС), фотолюмінесценцію (ФЛ), оптичну мікроскопію, атомну силову мікроскопію (АСМ), растрову електронну мікроскопію (РЕМ), оптичне поглинання та електровідбивання (ЕВ), рентгеноструктурний аналіз (DRON-3М); рентгенівську дифрактометрію (ВРРД), методи вимірювання електропровідності й ефекту Холла; методи вольт-амперних і вольт-фарадних характеристик; математичне та комп'ютерне моделювання, теоретичне моделювання, статистичну обробку результатів вимірювань тощо.

Наукова новизна одержаних результатів. У результаті комплексних досліджень фізичних властивостей наноструктур **вперше** отримано такі наукові результати:

1. На основі кремнієвої технології методами іонної імплантації кремнію в низькорозмірну оксидну плівку кремнію; легуванням фтором, сурмою та алюмінієм низькорозмірних оксидних плівок SnO_2 та ZnO ; анодуванням кремнію створено нові високоефективні елементи електронної техніки, а саме, світловипромінювальні елементи для LED, транзисторні структури та сонячні елементи.

2. Встановлено основні закономірності початкового періоду електрохімічної обробки високолегованого p+-Si в електроліті з різною концентрацією фтористоводневої кислоти, які відрізняють реальний процес від загальноприйнятих уявлень про механізми дисоціації кремнію

та формування пор, а саме: виявлено, що залежність швидкості росту товщини наноструктурованого кремнію має очікувано лінійний характер лише на початкових стадіях процесу, поки концентрація кислоти не досягне межі 18%; далі в інтервалі 18–21% спостерігається зменшення швидкості росту кремнію та формування плівки аморфного кремнію, яке, ймовірно, пов'язане з утворенням вторинного атомарного кремнію внаслідок реакції диспропорціонування; зі збільшенням концентрації кислоти в розчині понад 21% процес осідання кремнію переноситься зі стінок нанокристалів на ділянки, де скупчуються дірки (переважно на дно пор і верхівки нанокристалів), що зумовлює збільшення швидкості росту пористого кремнію внаслідок утворення додаткової густини струму; концентрація кислоти 18–21% відповідає перехідній ділянці від хімічної реакції пороутворення до реакції електрополірування.

3. Вперше на основі розв'язання одномірного рівняння неперервності для нерівноважних носіїв заряду з граничними умовами у стаціонарному випадку з використанням одержаних у роботі експериментальних значень довжини хвиль фотолюмінесценції встановлено аналітичну залежність ширини забороненої зони наноструктурованого кремнію від технологічних режимів анодування, що дало змогу забезпечити контрольованість процесу одержання пористого кремнію. Встановлено, що зміна густини струму анодування від 10 mA/cm^2 до 40 mA/cm^2 призводить до збільшення ширини забороненої зони пористого кремнію від 1,86eV до 2,27eV. Довжини хвиль фотолюмінесценції змінюються, відповідно, від 0,552 мкм до 0,62 мкм.

4. На основі результатів досліджень методом КРС отримали подальший розвиток феноменологічні уявлення про морфологічні особливості побудови пористих композицій. Аналіз квантово-розмірних ефектів та випромінювальних процесів у пористому кремнії свідчить, що його морфологію доцільно розглядати як сукупність нанокристалів, формування якої визначається ступенем легування матричного матеріалу, концентрацією кислоти в електроліті та температурою росту. Одержані плівки пористого кремнію характеризуються розвиненою мікроструктурою та складаються з кристалітів ниткоподібної (8–10 нм у діаметрі) для p+-кремнію або близької до сферичної форми (5–7 нм у діаметрі) для p-кремнію.

5. Уточнено наукові дані щодо залежності люмінесцентних властивостей низькорозмірної приладової структури $\text{SiO}_2:\text{Si}$, яка містить у шарі SiO_2 надлишковий кремній, від концентрації введеного іонною імплантацією $^{28}\text{Si}^+$ в інтервалі доз від 10^{15} до 10^{18} cm^{-2} при температурах відпау $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ й $1150 \text{ }^\circ\text{C}$. Немонотонна зміна інтенсивності квантово-розмірної фотолюмінесценції при 700–900 нм від концентрації кремнію в твердому розчині $\text{SiO}_2:\text{Si}$ пов'язана зі зростанням кількості нанокристалів кремнію та їхньою коалесценцією при великих дозах і супроводжується збільшенням їхнього розміру, що призводить до падіння інтенсивності фотолюмінесценції.

6. Набула подальшого розвитку технологія виготовлення плівок тонких провідних оксидів $\text{SnO}_2:\text{F}$ з використанням методу спреї-піролізу спиртово-водного розчину на основі SnCl_4 . Зростання кількості іонів фтору в розчині спричинює падіння величини опору плівки, оскільки фтор у кристалічній ґратці $\text{SnO}_2:\text{F}$ заміщується аніонами O^{2-} , які сприяють утворенню додаткової кількості вільних електронів. Додаткові атоми фтору при цьому не займають відповідних фіксованих положень у вузлах ґратки SnO_2 і, отже, не провокують появу додаткових електронів та збільшують розупорядкування ґратки, утворюючи локальні рівні

захоплення носіїв заряду, що й призводить до зростання електричного опору плівок. Отримано плівки завтовшки 600 нм, які мають покращені значення електрооптичних параметрів: поверхневий опір – 1,85 Ом/кв, питомий опір – 2,4 Ом·см, рухливість носіїв – 37 см²/(В·с), концентрацію носіїв – $5 \cdot 10^{21}$ см⁻³, оптичне пропускання – 85%.

7. Вперше проведено модифікування нанорозмірних плівок оксидів SiO₂, SnO₂, ZnO шляхом інкорпорування в їхню структуру провідних та ізоляційних, плівок і контрольованого легування елементами III–V групи таблиці елементів Д.І. Менделєєва під час вирощування з газової фази методом спреї-піролізу та іонного легування підкладки.

8. Вперше встановлено залежність інтенсивності фотолюмінесценції від дози імплантації ²⁸Si⁺ та температури відпалу на основі розробленої математичної моделі, яка враховує сучасні уявлення про гомогенний розпад перенасиченого твердого розчину, а також ефект коалесценції нанокристалів і залежність ймовірності міжзонної випромінювальної рекомбінації у квантових точках кремнію від їхнього розміру. Спектри інтенсивності фотолюмінесценції для температур відпалу 1100 °С та 1150 °С і доз імплантації іонів кремнію в діапазоні від 10¹⁶–10¹⁸ см⁻² мають симетричний вигляд, а їхні максимуми розташовані в межах довжин хвиль 740–870 нм (1,42–1,67еВ). Показано можливість точного дозування впроваджених атомів домішки, що дає змогу вправно керувати профілем їхнього розподілу по глибині підкладки.

9. Для прогнозування електричних характеристик сонячних елементів, створених на основі розроблених структур, розроблено математичну модель, що дала можливість встановити особливості їхньої залежності від реальних зовнішніх умов, температури та сонячної інсоляції, а також від змінювання параметрів моделі діоду, зокрема, послідовного та шунтувального опорів.

10. Вперше розроблено та технологічно забезпечено створення нових типів приладових структур, а саме, сонячних елементів кремній – пористий кремній – нанорозмірна плівка оксиду (SnO₂, ZnO), легованих металами (F, Sb, Al), та встановлено, що ефективність їхнього коефіцієнта корисної дії досягає доволі високих значень (до 16% завдяки керуванню відбивальною та поглинальною властивостями плівок оксидів і до 17% за рахунок додаткового гетерувального ефекту пористого кремнію). При освітленні густиною потоку енергії 100 мВт/см² вони характеризуються такими параметрами: I_{кз} = 36,3 мА/см² ; U_{хх} = 615 мВ ; FF = 79,3 ; ККД=17,4%.

11. Розроблено нові види елементів мікроелектроніки, а саме, транзисторні структури кремній – пористий кремній – нанорозмірна плівка SiO₂, модифіковані хімічним травленням кремнію в травнику на основі розчину фтористоводневої та соляної кислоти з додаванням органічних сполук, що забезпечує зміну форми пор та процесу травлення. Встановлено, що при варіюванні питомої ваги пористого кремнію від 0,8 г/см³ до 1,4 г/см³ щільність структурних дефектів в актуальній зоні транзисторної структури зменшується від 10⁵ см⁻² до 10 см⁻², що приводить до покращення основних показників якості транзистора: час життя неосновних носіїв заряду становить 50–70 мкс, напруга пробою колектор-база – 22–24 В, напруга пробою емітер-база – 7–9 В.

12. На основі одержаних модифікованих приладових структур пористого кремнію розроблено світловипромінювальні елементи для LED, зокрема, типу кремній – пористий кремній – нанорозмірна плівка оксиду (SiO₂). Показано, що вони характеризуються розширеним спектром електролюмінесценції від 500 до 900 нм при густині струму до 1 А/см²,

що досягається шляхом керування електролюмінісцентними параметрами пористого кремнію та внаслідок додаткової випромінювальної рекомбінації носіїв заряду на центрах захоплення в забороненій зоні пористого кремнію завдяки збільшеному квантовому виходу. Показана можливість створення світловипромінювальної структури в межах єдиної традиційної технології мікроелектроніки, що забезпечує проектування та виробництво оптоелектронних інтегральних схем.

Практичне значення одержаних результатів дисертації полягає в такому:

- розроблено принципи побудови та технології виготовлення низькорозмірних приладових структур на основі модифікованого пористого кремнію, які мають задовільні якісні та експлуатаційні характеристики при подальшому їх використанні в нано- та оптоелектронних пристроях;

- визначено технологічні режими отримання плівок тонких провідних оксидів SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ та $\text{SnO}_2:\text{F}$, які забезпечують їхню високу прозорість та електропровідність;

- розроблено та виготовлено устаткування для проведення процесу спреї-піролізу, яке в умовах серійного виробництва дає змогу покращити однорідність і відтворюваність параметрів тонких плівок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ та $\text{SnO}_2:\text{F}$, SnO_2 на підкладках діаметром 100 мм, а також зменшити ефект охолодження підкладки під час осадження;

- розроблено технологічний маршрут виготовлення сонячних елементів, який включає процеси осадження плівки тонкого провідного оксиду SnO_2 , легованої фтором, на фронтальну поверхню та формування наноструктурованого кремнію на тильному боці кремнієвої пластини.

Практичні рекомендації дисертації впроваджені у виробництво (ТОВ «Елемент-Перетворювач»; ПП «Науко-виробнича комерційна фірма «ЕКОТЕХ»; ДП ВАТ «Концерн-Електрон» науково-виробничого підприємства «Карат») і в навчальний процес (Класичний приватний університет, м. Запоріжжя; Бердянський державний педагогічний університет, м. Бердянськ), що підтверджено відповідними актами.

Новизна практичних розробок захищена низкою патентів України.

Достовірність та обґрунтованість поданих у дисертації наукових положень, результатів і висновків підтверджується коректною та реальною постановкою завдань і застосуванням сучасних високоточних методик проведення експерименту, а також дотриманням необхідних вимог з їхнього метрологічного забезпечення. Теоретичні й експериментальні результати доволі добре узгоджуються з даними інших авторів, розроблені математичні моделі відповідають вимогам адекватності.

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертації, що визначають її зміст і висновки, одержані та сформульовані автором самостійно. З праць, опублікованих у співавторстві, використано лише ті наукові положення, що належать особисто здобувачеві. Автором здійснено постановку всіх конкретних завдань, вибір об'єктів, вибрано й обґрунтовано методи дослідження, проведено більшість експериментів з оптичних вимірювань, опрацьовано й інтерпретовано результати дослідження та підготовлено матеріали для публікації. Особистий внесок автора визначено в його публікаціях.

У працях, опублікованих у співавторстві, здобувачу належить: постановка завдання та безпосереднє керівництво та виконання досліджень, зокрема виготовлення дослідних зразків, розробка та виготовлення пристроїв для електрохімічного травлення кремнію та ефективного контролю температури електроліту, а саме, неперервного відновлення його концентрації

поблизу поверхні кремнієвого зразка й контролю за топографічними особливостями рельєфу поверхні пористого кремнію [22, 56], розробка технології електрохімічного травлення в розчині з соляною кислотою та інтерпретація й узагальнення результатів впливу присутності кислоти в розчині на механізми утворення пористого кремнію [36]. Автором виконано вимірювання спектрів фото-Е.Р.С та розрахунок ширини забороненої зони пористого кремнію [5], надано інтерпретацію та узагальнено результати поляризації люмінесценції на виготовлених зразках пористого кремнію [25].

Визначальний внесок належить автору у постановку завдання та безпосереднє керівництво дослідженням, зокрема розробку способу отримання плівок SnO_2 методом спреї-піролізу, модифікованих легуванням фтором [20]. Безпосередньо ним виконано дослідження структурних, електричних і оптичних властивостей нелегованих плівок ZnO [31, 39], електричних та оптичних властивостей плівок SnO_2 , модифікованих легуванням Sb [26] та легуванням F [27, 37, 50] отриманих методом пульверизації, а також надано інтерпретацію й узагальнення результатів під час підготовки відповідних публікацій.

Автору належить: обґрунтування та розробка моделі виникнення аномальної шорсткості поверхні тонких плівок у ході їхнього росту [42], створення комп'ютерної моделі травлення поверхні та утворення пористої структури [18, 51], постановку завдання та безпосереднє керівництво моделюванням: кластерного росту пористих структур [8, 45], впливу густини заряду в емітерному переході [43], електричних характеристик фотоперетворювачів [13], методу розрахунку параметрів сонячних елементів [7].

Основоположна роль належить автору в постановці завдання та безпосередньому керівництві дослідженням, зокрема розробка технології отримання сонячних елементів на пористому кремнії [19, 28], в інтерпретації й узагальненні результатів дослідження низькорозмірних структур на основі пористого кремнію [55] та параметрів сонячних елементів [3, 6, 49, 57], у розробці технології створення пористого кремнію в прихованих шарах та в дослідженні його впливу на електрофізичні параметри транзисторних структур [53], а також в інтерпретації результатів та написанні статей.

Основну частину результатів автором було оприлюднено на вітчизняних і міжнародних конференціях, семінарах наукових установ та нарадах.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації опубліковано у провідних вітчизняних та зарубіжних профільних періодичних виданнях, а основні результати доповідалися та обговорювалися на конференціях, серед них:

- IX International Conference on the Physics and Technology of Thin Films ICPTTF (Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2005); II Международная конференция «Наноразмерные системы строение – свойства – технологии» НАНСИС–2007 (Украина, г. Киев, 2007 г.); XVIII Міжнародна наукова конференція студентів і молодих учених «НАУКА І ВИЩА ОСВІТА» (Україна, м. Запоріжжя, 2007 р.); III Міжнародна конференція «Матеріали електронної техніки та технології» МЕТІТ-3 (Україна, м. Кременчук, 2008 р.); IV Міжнародна наукова конференція «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- і наноструктур» (Україна, м. Харків, 2008 р.); III Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» СЕМСТ-3 (Україна, м. Одеса, 2008 р.); XVIII Міжнародна наукова конференція студентів і молодих учених «НАУКА І ВИЩА ОСВІТА» (Україна, м. Запоріжжя, 2008 р.); XXIX Международная научно-техническая конференция «Электроника и нанотехнологии» (Україна, м. Київ, 2009 р.);

III Всеукраїнська науково-технічна конференція молодих учених та студентів «Інформаційні технології в економічних та технічних системах» ІТЕТС (Україна, м. Кременчук, 2009 р.); IV Українська конференція з фізики напівпровідників УНКФП-4 (Україна, м. Запоріжжя, 2009 р.); XXX Международная научно-техническая конференция «Электроника и нанотехнологии» (Україна, м. Київ, 2010 р.); XVIII Міжнародна наукова конференція студентів і молодих учених «НАУКА І ВИЩА ОСВІТА» (Україна, м. Запоріжжя, 2010 р.); International Conference on Electronics and Nanotechnology ELNANO (Ukraine, Kyiv, 2011); II International-Science conference «Computing/Computer Science, Education, Teaching Education» (Georgia, Batumi, 2012); II Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» НМІФТ-2013 (Україна, м. Кременчук, 2013 р.); IV Міжнародна науково-практична конференція «Системний аналіз. Інформатика. Управління» САІУ-2013 (Україна, м. Запоріжжя, 2013 р.); XIV Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Україна, м. Івано-Франківськ, 2013 р.); XVIII Міжнародна наукова конференція студентів і молодих учених «НАУКА І ВИЩА ОСВІТА» (Україна, м. Запоріжжя, 2014 р.); Международная научная конференция «Наноструктурные материалы Беларусь – Россия – Украина» (НАНО-2016) (Беларусь, м. Минск, 2016 р.); VII Українська конференція з фізики напівпровідників УНКФП-7 (Україна, м. Дніпро, 2016 р.).

Результати роботи періодично доповідалися й обговорювалися на наукових конференціях і семінарах Класичного приватного університету та Запорізького регіонального наукового семінару НАНУ з фізики, технології та технічних застосувань напівпровідників.

Публікації. Зміст дисертації викладений у 60 друкованих працях, зокрема 25 у спеціалізованих наукових фахових виданнях, які входять до переліку ВАК України, 8 – у журналах, які включені до міжнародних наукометричних баз, у трьох монографіях, 4 патентах та 20 матеріалах конференцій.

Структура й обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, оглядового розділу та шести розділів оригінальних досліджень, висновків, списку використаних джерел. Повний обсяг дисертації – 303 сторінки, з них основний текст займає 271 сторінку, список використаної літератури (339 найменувань) – 32 сторінки. Робота включає 124 рисунки, 25 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання дослідження, розкрито зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, визначено особистий внесок здобувача, подано відомості щодо апробації наукових результатів і публікацій та структури дисертаційної роботи.

Перший розділ дисертаційної роботи присвячено огляду технологічних напрямів одержання низькорозмірних приладових структур та аналізу їхніх електрофізичних та оптичних властивостей. Зокрема, розглянуто властивості низькорозмірних приладових структур з пористим кремнієм, сформованих на кремнієвих підкладках методом анодного травлення. Розглянуто властивості низькорозмірних приладових структур з кремнієвими нанокристаллами в діелектричних матрицях, одержаних методом іонної імплантації. Проаналізовано властивості низькорозмірних приладових структур із тонкими провідними оксидами, отриманими різними методами.

У другому розділі розглянуто методичне забезпечення одержання, дослідження та математичного моделювання приладових структур. Зокрема, описано технологію одержання пористого кремнію та формування кремнієвих нанокристалів у системі SiO₂:n-Si та тонких провідних оксидів для низькорозмірних структур. Наведено методики дослідження параметрів пористого кремнію, морфології поверхні плівок і структур та їхніх оптичних і електричних властивостей. Описано методику розрахунку розмірів нанокристалів за результатами вимірювання ширини дифракційних кривих та ширини забороненої зони пористого кремнію за результатами вимірювання спектрів фото е.д.с. У розділі також подано моделювання основних чинників, що впливають на ефективність перетворення енергії світла в низькорозмірних структурах, а також моделювання I–V та P–V характеристик фотоелектричного перетворювача на основі кремнію.

У третьому розділі узагальнено результати дослідження технологічних принципів одержання пористого кремнію для низькорозмірних структур та модифікування його властивостей.

Створення пористого кремнію з доволі широким діапазоном структурних параметрів стало можливим завдяки використанню різних методик. У більшості експериментів пористі кремнієві структури формувались за допомогою електрохімічного травлення кремнієвих пластин в електролітах на основі фтористоводневої кислоти (HF) та поверхнево-активних речовин. Внаслідок того, що полірована й очищена поверхня кремнію є гідрофобною, для поліпшення змочування поверхні до електроліту додавався спирт. Це сприяло проникненню електроліту в пори, внаслідок чого досягалася краща однорідність розподілу поверхневого анодного струму. Головними технологічними параметрами, які впливають на вміст розчиненого кремнію, є час анодування, густина анодного струму та концентрація фтористоводневої кислоти в розчині (рис. 1).

Детально досліджено вплив концентрації фтористоводневої кислоти (HF) на товщину та морфологію пористого кремнію. Залежність товщини пористих плівок кремнію від часу анодної обробки в розчині HF засвідчує, що товщина пористої плівки кремнію лінійно зростає зі збільшенням тривалості анодної обробки. Ділянка нахилу збільшується зі зростанням густини анодного струму. Лінійність залежності товщини плівки пористого кремнію від часу анодування свідчить про постійну швидкість росту плівки при фіксованій густині анодного струму.

Особливо важливою проблемою є розкриття механізмів пороутворення на початковій стадії електрохімічного розчинення, яка триває протягом кількох

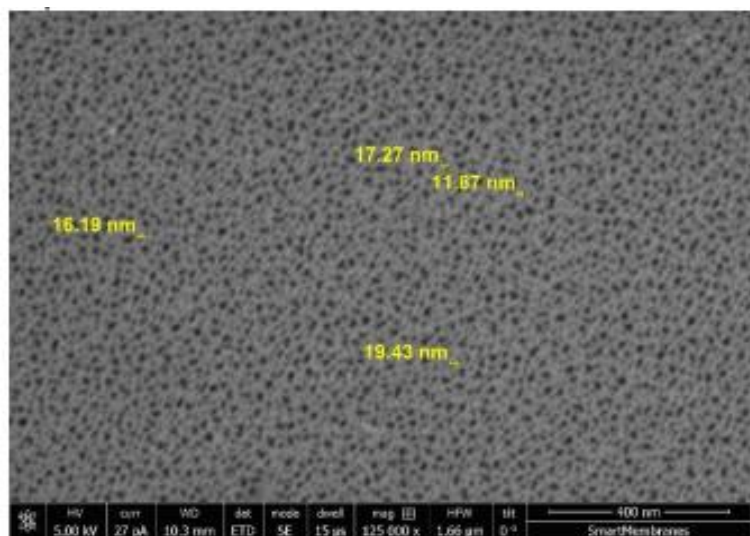


Рис. 1. Морфологія поверхні зразка пористого p+ кремнію, виготовленого в розчині HF:H₂O:C₂H₅OH

секунд, оскільки саме в цей інтервал часу визначається напрям і послідовність основних хімічних реакцій: електрополірування – перехідна ділянка – пороутворення з формуванням рельєфу поверхні.

Спостережуване зростання швидкості процесу осадження пов'язане зі збільшенням густини анодного струму та вмісту розчиненого кремнію та з відповідним збільшенням концентрації в розчині іонів, носіїв заряду. Процес формування пористого кремнію визначається переважно двома чинниками: постачанням іонів F в реакційну зону з утворенням біфториду кремнію та наявністю позитивних носіїв заряду в поверхневому шарі кремнію. Отже, процеси обробки анодного n- і p-типу кремнію мають відмінності через різницю в концентрації рухливих позитивних носіїв заряду.

Звідси випливає, що на початку процесу розчинення кремнію, коли струм розподіляється відносно рівномірно, на поверхні утворюється тонкий шар кремнію низької валентності, який складається з гідридів, фторидів, аморфного кремнію, оксифторидів та двооксиду кремнію відповідно до ланцюга хімічних реакцій.

Було досліджено шари ПК з пористістю від 3 до 70% та з різною морфологією пор. Досліджувався вплив складу травника на товщину та структуру шарів ПК, створених на поверхні високолегованого p^+ кремнію в перехідній ділянці між хімічними реакціями пороутворення та електрополірування. Для зразків, які оброблялись у розчині $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1,4:2,2:6,4$, характерна майже постійна швидкість зростання ПК, яка становила приблизно 2 нм/с, поки концентрація HF не досягала 10%. Далі спостерігалось пришвидшення зростання ПК (приблизно до 11 нм/с), яке тривало до того часу, поки концентрація HF не перевищувала 17%. Від цієї межі до концентрації 25% швидкість зростання ПК залишалася стабільною (приблизно 21 нм/с).

АФМ зображення морфології поверхні ПК, яка була створена, коли концентрація HF в електроліті становила 11,5%, засвідчує, що ПК має стовбчасту кристалічну структуру з пористістю 65% (рис. 2).

Наведено виміряні значення параметрів ПК, які були одержані в результаті дослідження їхньої залежності від концентрації HF. Для зразків характерне майже постійне зростання товщини (δ) від 9 нм до 49 нм та пористості (Π) від 32% до 74%, поки концентрація HF в електроліті не перевищувала 12%. Далі спостерігалось швидке зростання товщини до 108 нм та пористості до 74 %, яке тривало до того часу, поки концентрація HF в електроліті не досягала 14%. Потім зростання товщини ПК дещо уповільнювалось, і вона майже лінійно зростала до 277 нм, причому пористість зменшувалася від 74% до 52%.

Нами встановлено, що для сильнолегованого кремнію процес електрополірування відбувається при значних густинах струму (до 50 мА/см²) та при відносно невеликій концентрації HF (4-6%) і супроводжується рівномірним розчиненням кремнію з утворенням майже дзеркальної поверхні. У цьому разі кількість генерованих дірок і таких, що наявні на поверхні, перевищує кількість іонів фтору, які завдяки дифузії пересуваються вздовж електричного поля і лімітують процес травлення.

На поверхні кремнію, коли концентрація HF досягла 18%, спостерігалася плівка, яку можна пов'язати з тим, що на початковій стадії електрохімічного травлення атом кремнію, приєднуючи 2 дірки, утворює нестійкий іон Si^{2+} , а потім відбувається реакція диспропорціонування, результатом якої є вторинний атомарний кремній. Наявність аморфних

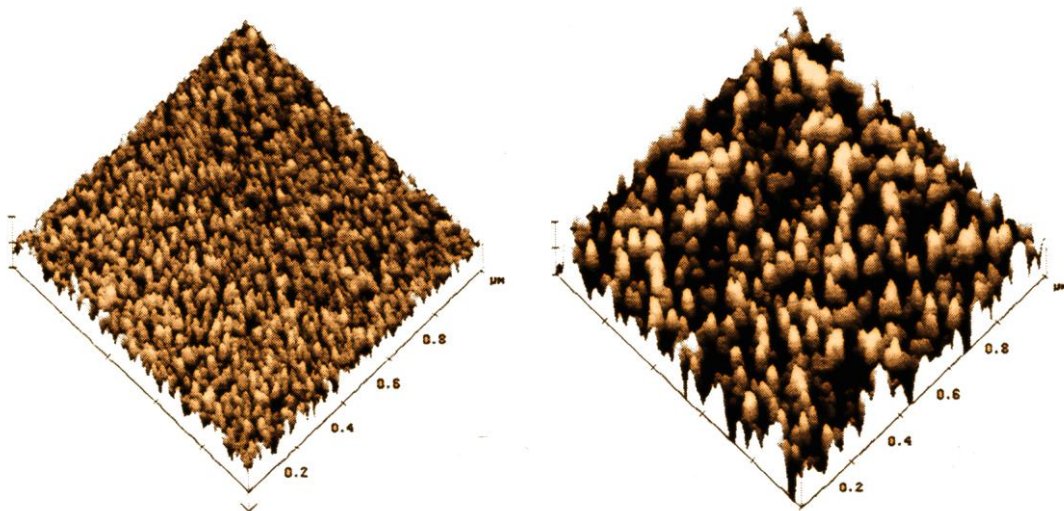
плівки кремнію характерна під час електрохімічного травлення кремнію в електролітах з великим вмістом HF і практично не має місця при використанні розбавлених розчинів плавикової кислоти. Порушення лінійності при концентрації HF > 19% свідчить про початок ослаблення процесу розчинення кремнію та про перехід до реакції електрополірування. Отже, в початковий період електрохімічної обробки високолегованого p⁺-Si протягом перших 10 с починається процес переходу від пороутворення до електрополірування, що, на наш погляд, пов'язано з наявністю діелектричної фази на межі розподілу ПК – Si.

Для ефективного контролю температури електроліту, неперервного відновлення його концентрації поблизу поверхні кремнієвого зразка та контролю за топологічними особливостями рельєфу поверхні пористого кремнію нами було розроблено та виготовлено спеціальний пристрій. Розроблений пристрій під час травлення дає змогу за рахунок турбуленції електроліту поблизу нерухомої пластини дотримуватися:

- 1) контрольованості й однорідності розподілу температури електроліту;
- 2) оновлення електроліту в суміжних із пластиною шарах;
- 3) уникнення блокування бульбашками водню поверхні зразка;
- 4) впливу обертального параметра електроліту на морфологію ПК.

Відповідно до наших досліджень зв'язку концентрації HF та морфології поверхні ПК встановлено, що для сильнолегованого кремнію процес електрополірування відбувається при значних струмах (45 мА/см²) та при невеликій концентрації HF (4-6%) і супроводжується рівномірним розчиненням кремнію з утворенням майже дзеркальної поверхні. У цьому разі кількість генерованих дірок і таких, що наявні на поверхні, перевищує кількість іонів фтору, тому процес травлення лімітований дифузією іонів фтору, які пересуваються вздовж електричного поля. На поверхні вони взаємодіють із виступами та згладжують їх.

Наведено значення параметрів ПК, які були виміряні під час досліджень їхньої залежності від концентрації HF. Найвне зростання з концентрацією HF в електроліті товщини ПК (δ) від 9 нм до 49 нм та пористості (Π) від 32 до 74% до межі 12%. У подальшому



а) HF:H₂O:HCl:C₂H₅OH = 1,2:3:0, 8:5 б) HF:H₂O:HCl:C₂H₅OH = 1:3:0.4:5,6

Рис. 2. AFM зображення морфології поверхні ПК, отриманого при різному вмісті HCl в електроліті

спостерігається швидке зростання з концентрацією HF в електроліті товщини до 108 нм та пористості до 74%, поки вона не досягає 14%. Потім зростання товщини ПК уповільнюється, і вона майже лінійно зростає до 277 нм, причому пористість зменшується від 74 до 52%.

З'ясовано, що при збільшенні концентрації фтору до 24% в розчині відбувається зменшення середнього квадратичного значення нерівностей ($H_{скз}$) від 5,46 нм до 0,53 нм і параметра $H_{макс}$ від 64,29 нм до 22,57 нм, а значення товщини ПК зростає від 108 нм до 277 нм. З'ясовано, що протягом перших 8 секунд відбуваються електрохімічні процеси в межах кінетичних механізмів електрополірування – пороутворювання, які відповідальні за морфологію пористого кремнію.

Отже, вперше детально проаналізовано початковий період електрохімічної обробки високолегованого p^+ - кремнію в електроліті з різною концентрацією плавикової кислоти, що дало змогу зробити деякі уточнення до існуючої моделі.

Під час анодування кремнію дірки з об'єму кремнію досягають поверхні, на наш погляд, двома шляхами. Перший з них відповідає руху дірок безпосередньо до дна ПК, а другий – руху дірок крізь структуру кремнієвих ниток до поверхні. У першому випадку дірки рухаються без значного опору та швидко досягають межі кремній – електроліт на дні пор, де беруть участь у реакції. У другому випадку діркам необхідно подолати опір між об'ємним кремнієм та пористим шаром. Отже, дірки, рухаючись крізь систему кремнієвих ниток, спричинюють струм незначної густини через високу ефективну площу поверхні. Внаслідок цього електрохімічне травлення активніше відбувається на дні пористої структури.

Для пошуку нових ефективних технологічних напрямів одержання якісного ПК видається важливим дослідити вплив концентрації HF та HCl в електроліті HF:H₂O:HCl:C₂H₅OH на товщину та структуру шарів, утворених на поверхні високолегованого p^+ кремнію з питомим опором 0,05 Ом·см та орієнтацією (100). Збільшення концентрації HCl сприяє поступовому зростанню товщини (84–172 нм) і зменшенню пористості (78–70%). Помітна зміна ступеня пористості відбувається, коли концентрація HCl збільшується від 0 до 2 ваг. % і HCl поступово заміщує HF. Зміна вмісту HCl у розчині може впливати не тільки на пористість і товщину, але й на розподіл пор за розмірами. Значення розміру нерівностей $H_{скз}$ та $H_{макс}$ для зразків, одержаних при концентрації HCl 0,8 ваг. %, становлять 3,54 нм та 32,17 нм відповідно. Для зразків, одержаних при концентрації HCl 0,4 ваг. %, вони становлять, відповідно, 7,26 нм та 96,47 нм.

Вивчення процесу анодного окислення пористого кремнію в розчинах HCl підтверджує, що оксид утворюється переважно на інтерфейсі ПК/Si внаслідок наявності носіїв заряду в цій області. Утворення оксиду під час його травлення фтористоводневою кислотою може бути пояснено конкуруючою роллю HCl. З'ясовано, що зі зменшенням концентрації HCl в розчині відбувається зміна морфології поверхні, а саме, відбувається збільшення середнього квадратичного значення нерівностей ($H_{скз}$) від 3,54 нм до 7,26 нм і параметра $H_{макс}$ від 32,17 нм до 96,47 нм, а значення товщини ПК зменшується від 172 нм до 84 нм.

Досліджено вплив опору кремнію p -типу, густини струму анодування та часу анодування на пористість, товщину й умови формування пористого кремнію в розчині електроліту фтористоводневої кислоти (48% HF) та ізопропілового спирту (CH₃CH(OH)CH₃). На пластинах з опором 0,005...40 Ом·см, легованих бором, були отримані шари ПК з пористістю 10...40%. Встановлено лінійний характер залежності товщини шару пористого

кремнію від тривалості процесу анодування при різних величинах густини струму анодування. Зростання густини анодного струму від 5 mA/cm^2 зумовлює збільшення пористості шарів пористого кремнію за слабкою квадратичною залежністю, яка досягає свого максимуму при 100 mA/cm^2 і становить приблизно 42%.

Хоча теорія розчинення кремнію в електролітах на основі HF під час анодування ще не розвинута в усіх деталях, однак точно встановлено, що для здійснення електрополірування або формування пор потрібна певна кількість дірок та іонів фтору. Систематизуючи підходи, подані в працях інших науковців, нами зроблено спробу уточнити й удосконалити цю модель.

З цією метою було проведено моделювання нанокластерного росту пористого кремнію. Для реалізації програми було використано алгоритм формування кластерів, що відбувається за сумою детермінованого та стохастичного компонентів. Розроблено модель та комп'ютерну програму кластерного росту пористих структур кремнію, що відтворює процес утворення кластерів з урахуванням ефектів анізотропного травлення, які зумовлюють формування пористих структур. Програма дає змогу отримати наочне уявлення про механізм кластерного росту пористих структур; вибудувати графічне зображення залежності розподілу потенціалу поля як від положення частинки, так і від її швидкості; розрахувати відсоток пористості кремнію; встановити величину результуючого потенціалу поля в об'ємі, який моделюється, залежно від особливостей механізмів блукання часток.

У розділі наведено результати досліджень оптичних характеристик низькорозмірних структур з пористим кремнієм.

Узагальнено результати дослідження оптичних властивостей з аналізу спектрів комбінаційного розсіяння світла в пористому кремнії на пластинах *p*-типу. Плівки ПК були одержані за допомогою анодної обробки монокристалічного кремнію. Пористість плівок ПК становила 20–70% (рис. 3). Спектри комбінаційного розсіяння світла (далі – КРС) від монокристалічного кремнію та ПК вимірювались при температурі 300 К. Для запису спектрів використовували подвійний монохроматор ДФС – 24 та систему підрахунку фотонів на базі ФЭУ–79. Для збудження комбінаційного розсіяння в геометрії «на відбивання» використана лінія 488 нм аргонного лазера. Потужність збуджувального світла на зразках не перевищувала 30 мВт. Морфологія пористої структури *p*-кремнію характеризується розвинутою мікроструктурою, яка складається переважно з кристалів ниткоподібної (8 – 10 нм у діаметрі) або близької до сферичної форми (5 – 7 нм у діаметрі), що характерно для p^+ - та p^- - кремнію відповідно. Спільною ознакою для спектральних ліній є зсув їхніх максимумів у низькочастотну область,

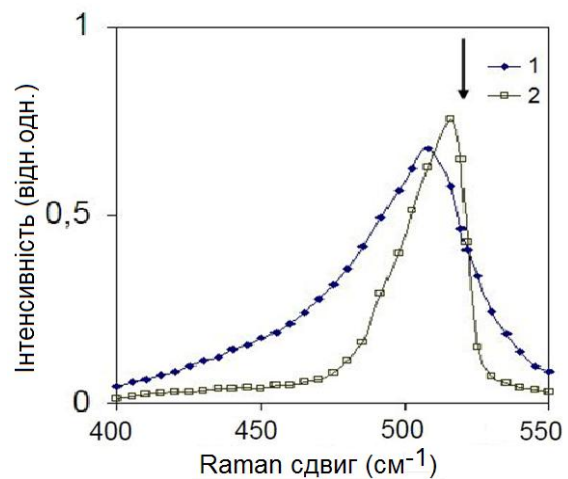


Рис. 3. Спектри КРС зразків ПК з поруватістю 70% на пластинах кремнію *p*-типу з різним питомим опором: 1 – 10 Ом·см, 2 – 0,01 Ом·см*.

* Стрілкою вказано місцезнаходження раманівської лінії в монокристалічному кремнії ($520,5 \text{ cm}^{-1}$).

збільшення асиметрії та ширини ліній зі зростанням пористості. На зразках, які мають невелику пористість, у межах 20–40%, лінії КРС мають півширину приблизно 10 см^{-1} , а їхній червоний зсув становить усього 3 см^{-1} . Для зразків з високою пористістю (70%) червоний зсув ліній КРС у 2–2,5 рази менший за зсув ліній зразків з невеликою пористістю. Так, величина червоного зсуву ліній КРС для зразків із питомим опором 10 Ом см становить приблизно 12 см^{-1} , а для зразків з питомим опором $0,01 \text{ Ом см}$ – приблизно 6 см^{-1} . Півширина ліній КРС для низьколегованих зразків становила, за нашими даними, $24\text{--}37 \text{ см}^{-1}$, а для високолегованих – $12\text{--}19 \text{ см}^{-1}$. Спектри від низьколегованих зразків відрізняються від спектрів високолегованих більшою пологістю та більшим зсувом у низькочастотну область. Припускається, що червоний зсув спектрів КРС для зразків p^+ , ймовірно, відповідальний за сферичну морфологію та внутрішні механічні напруження. На низьколегованих пластинах пористий кремній, який переважно складається з кристалів сферичної форми, дає більшу величину червоного зсуву та меншу крутизну спектра КРС ніж пористий кремній стовбчастої структури на високолегованих пластинах. Для пояснення впливу квантово-розмірних ефектів на форму ліній КРС для кристалів сферичної та стовбчастої структури були проведені розрахунки згідно з напівемпіричною моделлю просторового обмеження фононів (phonon confinement theory).

Вперше з'ясовано вплив пористості пористого кремнію на ступінь упорядкованості в нанокристалітах кремнію. За допомогою порівняння спектрів комбінаційного розсіяння світла (КРС) і спектрів фотолюмінесценції вивчено природу деполаризації спектра люмінесценції. За ступінь упорядкованості відповідає фактор

деполаризації, який визначається як співвідношення інтенсивності при схрещених поляризаціях збуджувального та розсіяного світла до інтенсивності при паралельних поляризаціях $(I_{xy}-I_{xx})/(I_{xx}+I_{xy})$, де x і y – вісі кристалів кремнію. У нашому випадку для кремнієвих нанокристалів діаметром 6 нм він становить $0,33$. Розмір кристалів ПК, оцінений з аналізу положення максимумів та півширини фононного спектра, для зразків з пористістю 40, 60, 80% становив, відповідно, 8 нм , 4 нм , 2 нм . Зразок, пористість якого становила 80%, на спектрі КРС має два піки на частотах 475 см^{-1} і $520,5 \text{ см}^{-1}$, які відповідальні за аморфну та кристалічну структуру (рис. 4). Ефект проникнення променя зменшується зі збільшенням енергії збудження у зв'язку зі зменшенням розміру частинок поблизу поверхні. Це може бути пов'язано з тим, що менші частинки, розташовані поблизу поверхні, мають форму, подібну до сферичної, і така форма може бути відповідальною за зменшення фактору деполаризації поблизу поверхні у випадку шарів ПК з пористістю більшою за 40%. Важливо також, що піки спектрів від монокристалічного кремнію та нанокристалічного з пористістю 80% майже збігаються. Для цих зразків ми не спостерігали виразного піку на частоті 500 см^{-1} . Проте за

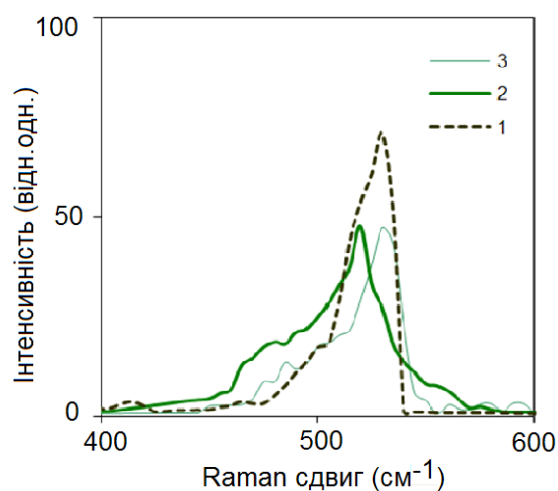


Рис. 4. Спектри КРС зразків пористого кремнію з різною поруватістю: 1 – 40%, 2 – 60%, 3 – 80%.

фононну поляризацію відповідає саме порушення порядку, яке відображається в аморфному та кристалічному піках.

Було виявлено також зсув і розширення спектра при підвищенні температури відпалу, що можна пов'язати зі зменшенням розміру нанокристалів кремнію внаслідок окислення. Збільшення температури до 900°C сприяє зсуву піку від 512 см^{-1} до 528 см^{-1} . При цьому фактор деполіризації зразка ПК з пористістю 60% зменшується від 0,4 до 0,3, що свідчить про полікристалічність шару ПК. Зі збільшенням температури відпалу до 1200°C смуга люмінесценції майже зникає. Отже, наявності нанокристалів кремнію з розміром приблизно 4 нм відповідає фононна мода 512 см^{-1} . Проте на довжині хвилі емісії 800 нм значення фактору деполіризації для зразків ПК з пористістю 65% становить 0,04, а для зразків ПК з пористістю 75% – 0,02. Така поведінка фактору деполіризації може бути пояснена, на нашу думку, захопленням електронів на ненасичені зв'язки та їхнім звільненням.

У четвертому розділі узагальнено результати досліджень властивостей низькорозмірних плівкових оксидів SiO_2 , модифікованих імпантованим кремнієм.

Запропоновано та розроблено модель, яка описує зв'язок між інтенсивністю фотолюмінесценції та дозою імпантациї $^{28}\text{Si}^+$ і температурою відпалу на підставі уявлень про гомогенний розпад перенасиченого твердого розчину з урахуванням коалесценції нанокристалів і залежності ймовірності міжзонної випромінювальної рекомбінації у квантових точках кремнію від їхнього розміру; отримано задовільний збіг розрахункових та експериментальних залежностей.

Проведено дослідження морфології поверхні нанорозмірної плівки оксиду кремнію, модифікованої імпантованим кремнієм $^{28}\text{Si}^+$ у системі $\text{SiO}_2:\text{Si}$ (рис. 5). Відзначено, що кластери зростають у формі плоских протяжних пластинок незначної нанометрової товщини, які не перевищують 30 нм у шарі оксиду, що не має кристалічної структури. При цьому ланцюжки кластерів розташовуються паралельно до поверхні оксиду та тягнуться на великі відстані – до 300 нм. Кристалографічна орієнтація цих ланцюжків задається планарним характером розподілу імпантованого кремнію в шарі оксиду, а їхня густина змінюється в напрямку, перпендикулярному до поверхні шару.

З'ясовано, що залежно від дози імпантациї, а також температури та часу відпалу фазове виділення кремнію, імпантованого в SiO_2 , може проходити двома шляхами: спочатку на стадії зародкового зростання у формі нанокристалів, а потім після перевищення визначеної концентрації імпантованого Si (приблизно 10%) з формуванням протяжних кластерів.

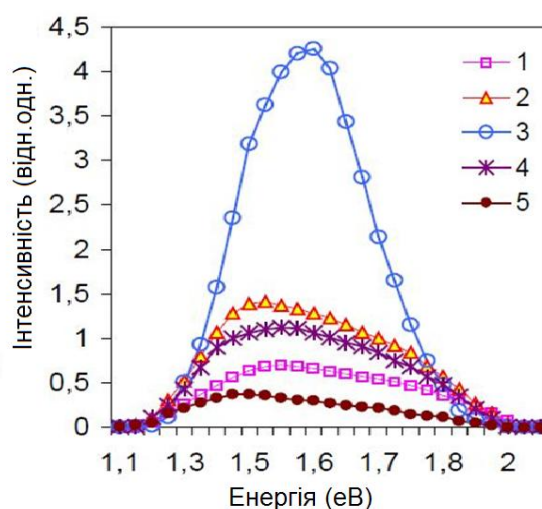


Рис. 5. Спектри інтенсивності фотолюмінесценції зразків $\text{SiO}_2:\text{Si}$, отриманих при різних дозах імпантациї іонів Si^+ : 1) $5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$, 2) $7 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$, 3) $2 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$, 4) $5 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$, 5) 10^{18} см^{-2} (Температура відпалу після імпантациї становила 1100°C)

Важливо, що області із вмістом кремнію, що перевищує критичне значення, можуть виникнути як при доволі великій початковій дозі імплантації, так і при менших дозах через подальший перерозподіл кремнію під час відпалу в товщі шару оксиду. Отже, у другому випадку в оксиді можуть розміщуватися поряд шари з кремнієм, який перебуває в різному структурному стані у вигляді нанокристалів Si і кластерів, а також перехідні шари, що містять обидва види структурних виділень Si.

Вперше для пояснення закономірностей зміни фотолюмінісцентних властивостей системи SiO₂:Si, яка містить у шарі SiO₂ надлишковий кремній, введений за допомогою іонної імплантації ²⁸Si⁺ та відпалу, детально розглянуто вплив параметрів імплантації на фотолюмінісцентні властивості нанокристалів. Спектри фотолюмінесценції для температур відпалу 1100⁰C та 1150⁰C та доз імплантації іонів кремнію в діапазоні від 10¹⁶–10¹⁸ см⁻² мають симетричний вигляд, а їхні максимуми розташовані в межах довжин хвиль 740–870 нм (1,42–1,67 еВ). Максимальна інтенсивність фотолюмінесценції спостерігається при температурі відпалу 1100⁰C у випадку використання 2·10¹⁷ см⁻² дози імплантації ніж при відпалі при температурі 1150⁰C. Така поведінка кривих пояснюється тим, що збільшення дози імплантації Si⁺ до 10¹⁷ см⁻² (тобто ступеня перенасичення до 10 ат. %) сприяє зростанню кількості нанокристалів кремнію. Подальше зростання характерних розмірів нанокристалів кремнію (>3,0 нм), коли доза імплантації Si⁺ перевищує 10¹⁷ см⁻², може відбуватися під час їх об'єднання у більші конгломерати та призводить до збільшення часу спаду фотолюмінесценції.

Що стосується спектральних залежностей фотолюмінесценції для зразків, відпалених при температурі 1150⁰C, то максимальна кількість нанокристалів кремнію в SiO₂ спостерігається при дозі імплантації 5·10¹⁶ см⁻², тобто для ступеня перенасичення 5 ат. %. Короткохвильовий зсув піку фотолюмінесценції у зв'язку зі зростанням на 50⁰C температури відпалу зразків після імплантації іонів кремнію пояснюється зменшенням розмірів нанокристалів. При вищих температурах відпалу кількість нанокристалів Si зменшується внаслідок прискорення процесів дифузії Si, який активніше витрачається на їх утворення. Атоми кремнію, що дифундують, об'єднуються у двоатомні комплекси, які стають зародками нанокристалів Si.

Отже, експериментально досліджено люмінесцентні властивості системи SiO₂:Si, утвореної в інтервалі доз імплантації ²⁸Si⁺ 10¹⁵-10¹⁸ см⁻² при температурах відпалу 1100⁰C й 1150⁰C. Немонотонна зміна інтенсивності квантово-розмірної фотолюмінесценції при 700–900 нм від концентрації Si в твердому розчині SiO₂:Si, на нашу думку, пов'язана зі зростанням концентрації нанокристалів кремнію та їхньою коалесценцією при великих дозах, що супроводжується збільшенням розміру нанокристалів і призводить до послаблення фотолюмінесценції.

Детально досліджено вплив імплантації кремнію на електролюмінесценцію нанокристалів кремнію в системі SiO₂:Si, у спектрах якої встановлено наявність трьох смуг випромінювання з різною інтенсивністю: 280 нм (4,4 еВ); 460 нм (2,70 еВ); 660 нм (1,87 еВ) та зазначено постійність співвідношення максимальної інтенсивності між цими трьома смугами. Центри люмінесценції, які відповідальні за ЕЛ в ультрафіолетовій ділянці спектра, розташовані на межі SiO₂ – Si. Особливістю спектра ЕЛ на червоній ділянці (>650 нм) є те, що її інтенсивність для систем SiO₂:ncSi – Si менша, ніж для звичайних структур SiO₂ – Si, причому центри люмінесценції, утворені сполуками кремнію, водню та кисню, розташовані у

приповерхневих ділянках SiO_2 . Інтенсивну смугу ЕЛ (2,7 еВ), яка спостерігається на довжині хвилі 460 нм, пов'язують з утворенням дефектів у матриці SiO_2 внаслідок іонної імплантації.

Після проведення термічного відпалу на спектрах ЕЛ різних зразків було отримано чітко визначені дві смуги, 770 нм (1,6 еВ) та 460 нм (2,7 еВ), перша з яких належить до систем $\text{SiO}_2:\text{ncSi} - \text{Si}$, отриманих при опромінюванні дозами імплантації від $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ до $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, а друга – до систем $\text{SiO}_2:\text{ncSi} - \text{Si}$, отриманих при опромінюванні дозами імплантації від $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ до $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

З аналізу спектрів фотолюмінесценції було визначено залежність дози імплантації від середнього розміру нанокристалів кремнію, який становить 2-3 нм для доз $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} - 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ та приблизно 4 нм для доз $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} - 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (рис. 6). Такий характер спектрів пояснюється збільшенням кількості нанокристалів кремнію при початкових дозах опромінювання та їхньою коалесценцією зі збільшенням дози. Зменшення інтенсивності люмінесценції пояснюється зростанням розміру нанокристалів кремнію і пов'язаним з ним зменшенням сили осцилятора випромінювальних переходів.

Виникнення смуги випромінювання 460 нм (2,7 еВ), на наш погляд, можна пояснити наявністю дефектів у шарі SiO_2 , які утворюються внаслідок пружних (ядерних) та непружних (електронних) зіткнень іонів кремнію з атомами мішені. Термічний діоксид кремнію утворюється сукупністю з'єднаних між собою тетраєдрів, у вершинах яких розташовані двовалентні атоми кисню, а в центрі – чотиривалентні атоми кремнію. Така структура є аморфною і має ближній порядок.

Головні види дефектів, які виникають у SiO_2 під час його утворення або в ході радіаційної обробки, такі: трикоординатний кремній $\equiv \text{Si} \cdot (\text{E}'\text{-центр})$, двокоординатний кремній $= \text{Si} \cdot$ (НКД – нейтральна киснева дивакансія), кремній-кремнієвий зв'язок $\equiv \text{Si-Si} \equiv$ (НКМ – нейтральна киснева моновакансія), однокоординатний атом кисню $= \text{SiO}$ (НАК – немістковий атом кисню). Як свідчать результати розрахунків, два зв'язаних атоми кремнію за наявності НКМ спричиняють виникнення зв'язуючих і антизв'язуючих станів внаслідок комбінації sp^3 -гібридизованих орбіталей кожного з атомів кремнію. Провідну роль у процесах поглинання світла відіграють: основний синглетний стан S_0 , перший збуджений триплетний стан T_1 та синглетний стан S_1 .

Перехід $S_0 \rightarrow S_1$ є відповідальним за поглинання при 5 еВ і супроводжується швидким (час життя 10^{-9} с) випромінювальним процесом з енергією 4,4 еВ. Перехід $T_1 \rightarrow S_0$ характеризується більш слабким та повільним (час життя 10^{-3} с) випромінюванням, оскільки

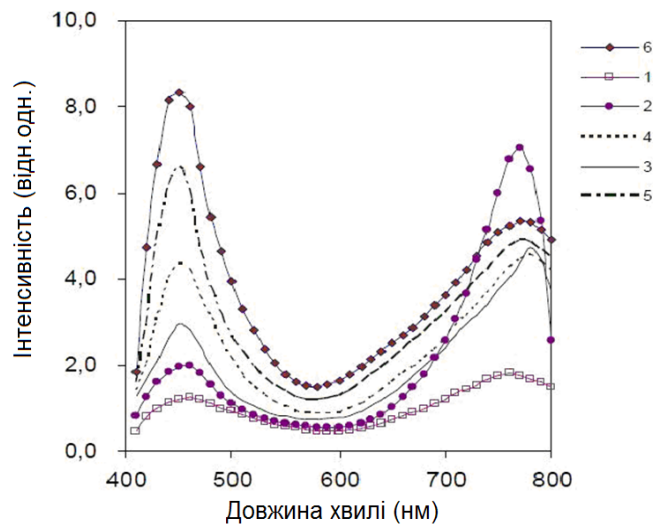


Рис. 6. Спектри електролюмінесценції систем $\text{SiO}_2:\text{ncSi} - \text{Si}$, які були отримані імплантацією іонами кремнію шару SiO_2 з різними дозами після відпалу при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$: 1 – $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 2 – 10^{17} см^{-2} ; 3 – $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; 4 – $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; 5 – $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; 6 – $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

підпадає під заборону згідно з правилами відбору за спіном, яка, проте, частково знімається за рахунок спин-орбітальної взаємодії. Енергія переходу $T_1 \rightarrow S_0$ за наявності НКМ залежить від відстані між взаємодіючими атомами кремнію та змінюється в межах 2,3–2,7 еВ (460–540 нм).

Отже, піки люмінесценції при 4,4 еВ та 2,7 еВ можна приписати дефектам типу НКМ. Поява смуги ЕЛ 1,6 еВ викликана дефектами, які утворюються в структурі $\text{SiO}_2\text{:nc-Si}$ під час термообробки, а центрами люмінесценції можуть бути дефекти, пов'язані з присутністю трикоординатного кремнію.

У п'ятому розділі узагальнено результати досліджень властивостей низькорозмірних плівкових оксидів (SnO_2 та ZnO), модифікованих легуванням F, Sb та Al.

На підставі дослідження морфології, особливостей структури та оцінювання розмірів нанокристалів SnO_2 з'ясовано механізм зародкоутворення та встановлено залежності їхніх властивостей від умов отримання. Отримання тонких плівок SnO_2 здійснювалось методом пульверизації шляхом конденсації розчину з парової фази в твердий стан. Конденсація починається зі з'єднання кількох адсорбованих атомів у невеликі скупчення, причому парціальний тиск відповідного газоподібного матеріалу повинен дорівнювати тиску пари цього матеріалу над конденсованою фазою при певній температурі. Зародкові центри характеризуються значною поверхневою рухливістю, завдяки чому яскраво виражені острівці матеріалу плівки можуть утворюватися на підкладці навіть через тривалий час після формування зародків. Зрештою ці острівці зливаються один з одним, утворюючи плівку, яка стає суцільною, коли її середня товщина досягне принаймні кількох атомних шарів.

Як показують наші вимірювання, розміри кристалів становлять 30–200 нм, а самі плівки є доволі монолітними, тобто відповідають вимогам до приладових структур. Критичні розміри кристалічних зародків і залежна від них зернистість плівки визначаються початковими умовами процесу конденсації.

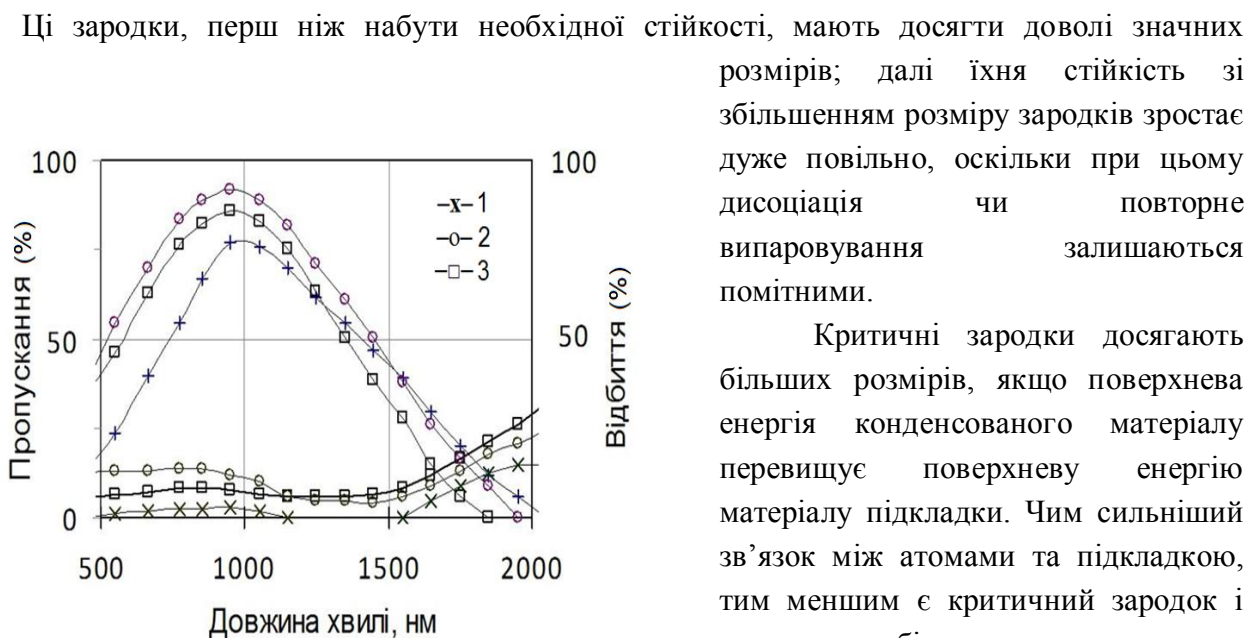


Рис. 7. Спектри пропускання плівок $\text{SnO}_2\text{:F}$, виготовлених при температурі 460°C при різних концентраціях фтору в розчині: 1 – 5 ваг. %; 2 – 15 ваг. %; 3 – 25 ваг. %

Ці зародки, перш ніж набути необхідної стійкості, мають досягти доволі значних розмірів; далі їхня стійкість зі збільшенням розміру зародків зростає дуже повільно, оскільки при цьому дисоціація чи повторне випаровування залишаються помітними.

Критичні зародки досягають більших розмірів, якщо поверхнева енергія конденсованого матеріалу перевищує поверхневу енергію матеріалу підкладки. Чим сильніший зв'язок між атомами та підкладкою, тим меншим є критичний зародок і тим більшою частота зародкоутворення.

Збільшення температури підкладки призводить до збільшення розміру критичного зародка. Крім

того, острівкова структура зберігається до середніх товщин, більших ніж ті, які відповідають низьким температурам (рис. 7).

Збільшення інтенсивності осадження призводить до збільшення швидкості зародкоутворення та до утворення дрібніших острівців. Як показують мікроскопічні знімки, частинки SnO_2 , отримані конденсаційним методом, зберігають розміри та форму частинок прекурсуру. Коалесценція для малих зародків характеризується зменшенням повної площі проекції зародків на фронт осадження та збільшенням їхньої висоти. Зародки з чітко вираженими кристалографічними формами в процесі зрощення округлюються.

Рентгено-дифрактометричними дослідженнями кристалічної структури плівки SnO_2 доведено, що плівка має кристалічну тетрагональну природу та структуру типу рутилу. На рентгенограмі спостерігається як головний пік (101), так і піки (110), (200), (211), (220) і (301), які мають меншу інтенсивність. Стала ґратки в плівці SnO_2 становить 0,5244 нм.

Середній розмір зерна нанокристалів SnO_2 , що був оцінений за формулою Шерера, становив приблизно 31 нм.

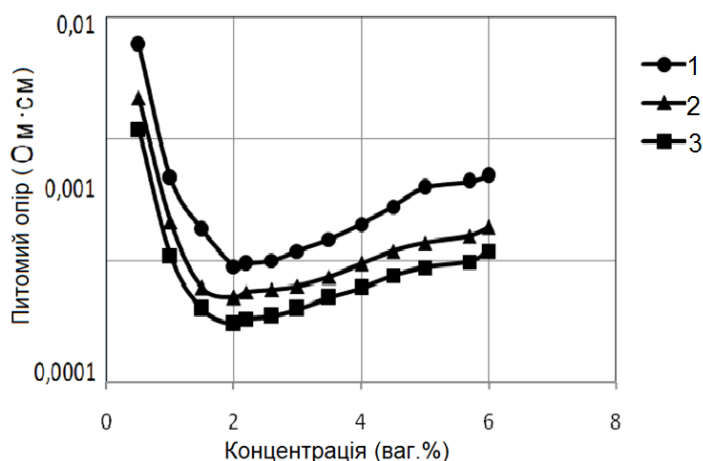


Рис. 8. Залежності питомого опору від концентрації сурми при товщині плівки $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ $d = 500$ нм та різних температурах осадження: 1 – 320 °C, 2 – 380 °C, 3 – 440 °C.

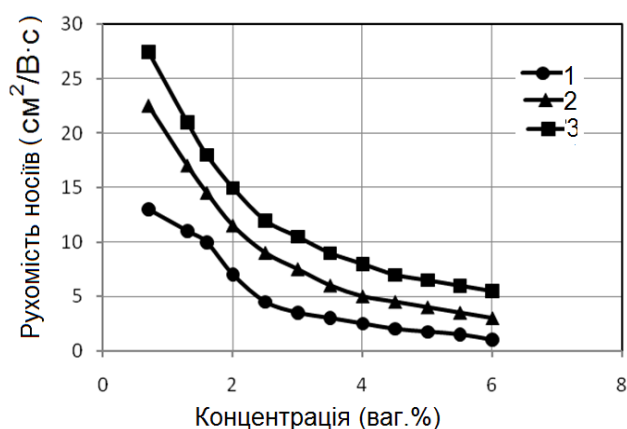


Рис. 9. Залежності рухомості носіїв заряду від концентрації сурми при товщині плівки $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ $d = 500$ нм та різних температурах осадження: 1 – 320 °C, 2 – 380 °C, 3 – 440 °C

У розділі наведено узагальнені дані дослідження властивостей низькорозмірних пліткових оксидів SnO_2 , модифікованих легуванням домішками Sb, F.

Для з'ясування впливу легування на спектри пропускання в діапазоні довжин хвиль 500–2500 нм були виготовлені при різних температурах плівки $\text{SnO}_2:\text{Sb}$: 320 °C, 380 °C та 440 °C. Визначення концентрації носіїв заряду та їхньої рухливості здійснювалося шляхом спільних вимірювань електропровідності та ефекту Холла.

Незалежно від температури поверхні пластин спостерігається ідентичність поведінки кривих залежності (рис. 8) а саме: при малих концентраціях сурми – круте падіння, досягнення мінімуму, а потім повільне зростання. Додавання невеликих концентрацій (Sb^{5+}) до решітки SnO_2 супроводжується заміщенням олова у вузлах сурмою та збільшенням кількості вільних носіїв (електронів). Внаслідок цього поверхневий опір зменшується до певної межі (мінімуму). Потім зі збільшенням

концентрації сурми та досягненням межі розчинності Sb^{5+} у решітці діоксиду олова вільні місця займає Sb^{3+} . Це зумовлює збільшення поверхневого та, відповідно питомого опорів. Мінімальні значення поверхневий та питомий опори набувають при концентрації сурми 1,8–2,0 ваг. % для трьох температур.

Вперше отримано залежності рухливості носіїв заряду від концентрації сурми при різних температурах осадження та товщинах плівки $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (рис. 9). З'ясовано, що незалежно від температури рухливість монотонно зменшується, а концентрація носіїв збільшується зі зростанням кількості легуючого компонента. При фіксованій кількості Sb у розчині значення рухливості носіїв у зразків, які були отримані при меншій температурі, нижчі ніж у зразках, які були отримані при вищих температурах. Так, значення рухливості $10 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, отримане при концентрації сурми 1,5 ат. % та температурі $320 \text{ }^\circ\text{C}$, можна збільшити до $19 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при тій самій кількості сурми, але з підвищенням температури процесу до $440 \text{ }^\circ\text{C}$. Аналогічно значення концентрації носіїв заряду 10^{21} см^{-3} для плівок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ з кількістю сурми в розчині 1,5 ат. % та невисокою температурою процесу $320 \text{ }^\circ\text{C}$ може бути зменшене майже на порядок завдяки збільшенню температури процесу.

Отже, концентрація носіїв заряду у плівках, одержаних при високих температурах, менша ніж у плівках, виготовлених при менших температурах. При низьких температурах осадження плівок ($320 \text{ }^\circ\text{C}$) їхній високий опір зумовлений аморфною структурою та відносно малою рухливістю носіїв заряду. Підвищення температури сприяє зростанню кристалічності та рухливості.

Дослідження електричних властивостей плівок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, отриманих за методом спреї-піролізу, показали, що мінімальні значення поверхневого та питомого опорів ($2,7 \text{ Ом}/\square$ та $3,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, відповідно) можуть бути отримані при концентрації Sb 1,8 ваг. % і температурі осадження $440 \text{ }^\circ\text{C}$. При цій самій концентрації сурми та температурі рухливість і концентрація носіїв заряду становлять $18 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ і $2\cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ відповідно.

Показано, що максимальної величини (73%) пропускання на довжині хвилі 825 нм набуває при мінімальних значеннях температури осадження ($320 \text{ }^\circ\text{C}$) та концентрації сурми (0,5 ваг. %). З підвищенням температури пропускання зменшується до 67% при температурі $380 \text{ }^\circ\text{C}$ або до 60% при температурі $440 \text{ }^\circ\text{C}$. Піки пропускання зі збільшенням температури зсуваються в напрямку більших довжин хвиль, однак цей зсув уповільнюється з підвищенням концентрації сурми. При концентрації сурми 3,5% зсув є зовсім незначним. Високі температури осадження в діапазонах досліджених концентрацій сурми зменшують пропускання плівок, але збільшують рухливість носіїв та поверхневий опір.

Підкреслимо ще одну особливість, а саме: зростання концентрації сурми зменшує пропускання плівок при всіх температурах осадження, що пояснюється підсиленням поглинання світла плівкою.

Величини R_{\square} та ρ монотонно зменшуються зі збільшенням концентрації F у первинному розчині. Мінімальні значення $R_{\square} = 1,85 \text{ Ом}/\text{кв.}$ та $\rho = 2,40 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ досягаються при $N_F = 17 \text{ ваг. \%}$ і температурі поверхні підкладки $t = 460 \text{ }^\circ\text{C}$. Подальше збільшення N_F зумовлює зростання опору плівок $\text{SnO}_2:F$.

Збільшення вмісту іонів фтору в розчині сприяє падінню величини опору плівки до відповідного значення, тому що аніони F у решітці SnO_2 заміщують аніони O^{2-} , які сприяють утворенню додаткової кількості вільних носіїв – електронів. Подальше збільшення N_F

>17ваг. % може бути пов'язане з досягненням межі розчинності фтору в решітці діоксиду олова. Додаткові атоми фтору вже не займають відповідних положень у вузлах решітки SnO_2 і не сприяють утворенню додаткових електронів, а навпаки, збільшують розупорядкування решітки, утворюючи локальні рівні захоплення носіїв, що сприяє зростанню значень опору. Зростання концентрації носіїв заряду з підвищенням кількості легуючого компонента в розчині при температурі підкладки 460°C зумовлює зменшення значень холлівської рухливості.

Дослідження спектрів пропускання та відбивання плівок $\text{SnO}_2:\text{F}$, виготовлених при різних концентраціях фтору при температурі підкладки 460°C , засвідчили, що пропускання зі збільшенням кількості фтору зростає, досягаючи найбільших величин у діапазоні довжин хвиль 700 – 1100 нм. Так, при концентрації фтору 15% пропускання становить 82%, а при 25% – 88%.

Зменшення пропускання в інфрачервоному діапазоні, на нашу думку, пов'язане зі збільшенням рівня легування плівок фтором. На довжинах хвиль 500–1000 нм плівки $\text{SnO}_2:\text{F}$ мають більше відбивання, ніж плівки з концентрацією фтору 5%, але на довжинах хвиль, що перевищують 1500 нм, мінімального відбивання (20%) набувають плівки з концентрацією фтору 5%.

Отже, продемонстровано можливість виготовлення тонких плівок $\text{SnO}_2:\text{F}$ за технологією спреї-піролізу спиртово-водного розчину на основі SnCl_4 . Отримані плівки завтовшки 600 нм мають такі найкращі значення електрофізичних та оптичних параметрів: поверхневий опір – 1,85 Ом/кв, питомий опір – 2,4 Ом·см, рухливість носіїв заряду – $37\text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, концентрація носіїв заряду – $5\cdot 10^{21}\text{ см}^{-3}$, оптичне пропускання – 85%.

У роботі наведено узагальнені результати дослідження морфології та структури низькорозмірного плівкового оксиду ZnO , створеного за технологією спреї-піролізу. Приготування розчину для виготовлення тонких плівок ZnO здійснювали розчиненням 0,15 М ацетату цинку $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ в суміші ізопропілового спирту $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

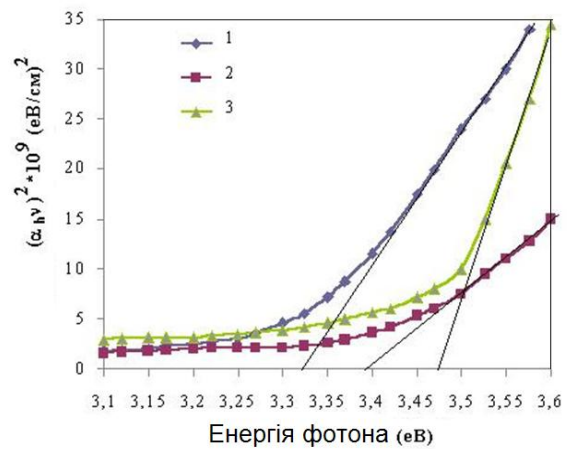


Рис. 10. Залежності $\langle \alpha_{hv} \rangle$ від енергії фотону для визначення оптичної ширини забороненої зони тонких плівок $\text{ZnO}:\text{Al}$, виготовлених при температурі підкладки 450°C з концентрацією алюмінію: 1 – 1.5%, 2 – 3.0%, 3 – 4.5%

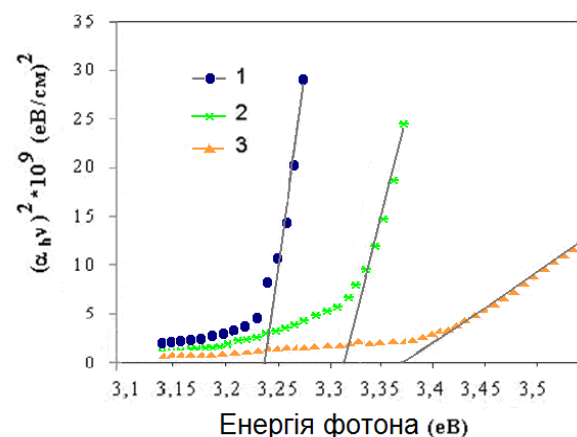


Рис. 11. Залежності $\langle \alpha_{hv} \rangle$ від енергії фотону для визначення оптичної ширини забороненої зони тонких плівок $\text{ZnO}:\text{Sb}$, виготовлених при температурі підкладки 350°C з концентрацією сурми: 1 – 4.5 %, 2 – 3.0 %, 3 – 1.5 %

та дистильованої води. Перед початком виконання процесу пульверизації розчин прогрівався до 70 °С протягом 10 хв.

Дослідження фазового складу та структурних характеристик ZnO плівок проводилися на установці ДРОН-3М (CuK α випромінювання, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) з графітовим монохроматором у діапазоні $2\theta = 10 - 90^\circ$. Рентгено-дифрактометричні дослідження кристалічної структури плівки ZnO засвідчили, що вона має полікристалічну природу з гексагональною ґраткою типу вюрциту. Головний пік дифрактограми (002) спостерігається на куті $2\theta = 34,41^\circ$ і пов'язаний із переважним ростом кристалів ZnO вздовж c -осі. Піки (101), (102) та (103) мають меншу інтенсивність і спостерігаються на кутах $2\theta = 36,22^\circ$; $47,49^\circ$ та $62,81^\circ$. Отже, всі кристаліти високо орієнтовані, а з їхні c -осі перпендикулярні до площини поверхні підкладки. Стала ґратки вздовж кристалографічної c -осі в плівці ZnO становила 0,5173 нм. Середній розмір зерна нанокристалів ZnO (D), оцінений за формулою Шерера, становив приблизно 42 нм.

Проведено дослідження оптичних властивостей плівок ZnO. Пропускання плівки (90–96%) у видимій та інфрачервоній ділянках доволі високе. Коефіцієнт оптичного поглинання, який був використаний для розрахунку ширини забороненої зони ZnO, визначався відповідно до закону Бюргера-Ламберта. Для плівки ZnO завтовшки 424 нм ширина забороненої зони становить 3,23 еВ.

Для розрахунку показника заломлення була використана методика побудови дотичних до кривої спектра пропускання. Максимальне значення показника заломлення 2,25 припадає на енергію фотона 2,9 еВ. Найкраще значення показника якості отриманих плівок оксиду цинку, виготовлених при температурі підкладки 400 °С, становить $2,217 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}$.

Нами методом пульверизації одержано плівки ZnO, леговані алюмінієм, і детально вивчено їхні структурні й оптичні властивості. Аналіз дифрактограм зразків легованих алюмінієм плівок ZnO свідчить про зростання інтенсивності орієнтацій (002) та (101) і зниження інтенсивності орієнтації (100) при концентраціях від 1,5 ат. % до 4,5 ат. % Після досягнення концентрацією алюмінію значення 4,5 ат. % інтенсивності піків (100), (002) та (101) практично вирівнюються, що зумовлено зниженням рівня кристалічності плівок ZnO при збільшенні концентрації алюмінію. Також нами встановлено, що пропускання зменшується, якщо концентрація алюмінію в плівках зростає.

Нами вперше було визначено величину оптичної забороненої зони плівок ZnO:Al, отриманих методом пульверизації, з використанням виразу $(ahv)^{2n} = C(hv - E_g)$, де C – функція, яка залежить від показника заломлення матеріалу, ефективної маси електрона та швидкості променя у вакуумі. Встановлено, що збільшення температури від 400 до 600 °С та концентрації алюмінію від 1,5% до 4,5% під час легування плівок оксиду цинку призводить до зростання оптичної ширини забороненої зони від 2,5 до 3,5 еВ. (рис. 10).

На підставі узагальнених даних дослідження електричних властивостей плівок ZnO, легованих алюмінієм, отримано залежності поверхневого опору від температури. З'ясовано, що поверхневий опір спочатку зменшується зі зростанням температури, а потім дещо збільшується. Це пояснюється накопичуванням помітної частки полікристалічної фази у структурі плівки. Низький електричний опір плівок ZnO:Al пояснюється високою концентрацією електронів і нестехіометрією складу. Оскільки алюміній належить до третьої групи періодичної системи елементів, його атоми заміщують атоми Zn^{+2} та діють як донори. Висока ефективність легування, на нашу думку, досягається, коли іонні радіуси легуючої

домішки дорівнюють іонному радіусу Zn^{+2} або менші від нього. У нашому випадку іонні радіуси Zn^{+2} та Al^{+3} становлять 0,083 нм та 0,053 нм відповідно.

Значення питомого опору плівок перебуває в межах $1.5 \text{ Ом}\cdot\text{см} - 1.7 \times 10^{-2} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Найменші значення питомого опору характерні для плівок, які були виготовлені при температурі $550 \text{ }^\circ\text{C}$ та концентрації алюмінію 1%. Леговані алюмінієм плівки мають менший розмір кристалів ($\delta = 21 - 28 \text{ нм}$), ніж нелеговані ($\delta = 42 \text{ нм}$). Це може бути пов'язано з різницею іонних радіусів Zn^{+2} та Al^{+3} , сегрегацією домішок на межах зерен і локалізацією алюмінію у міжвузельних станах.

У цьому розділі подано дослідження структурних та електричних властивостей плівкових оксидів ZnO, модифікованих легуванням сурмою. Для утворення плівок ZnO використовувався розчин 0,15 М ацетату цинку $Zn(CH_3CO_2)_2$ в ізопропіловому спирті та дистильованій воді. Легування плівок здійснювали додаванням у розчин трихлористої сурми ($SbCl_3$).

Отримано залежності оптичної ширини забороненої зони від енергії фотонів тонких плівок ZnO:Sb, виготовлених при температурі підкладки $350 \text{ }^\circ\text{C}$ з концентрацією сурми: 1 – 4.5 %, 2 – 3.0 %, 3 – 1.5 % (рис. 11).

Встановлено, що збільшення температури та концентрації сурми зумовлює зростання оптичної ширини забороненої зони. Розраховані значення оптичної ширини забороненої зони залежно від рівня легування сурмою перебували в межах 3,25–3,35 еВ.

У шостому розділі наведено результати дослідження показників якості та технологічності модифікованих низькорозмірних приладових структур. Проведено дослідження електролюмінесцентних властивостей світловипромінювальних структур, модифікованих пористим кремнієм.

Однак, незважаючи на те, що максимальний досягнутий зовнішній квантовий вихід інтенсивності фотолюмінесценції для окремих зразків є задовільним і становить приблизно 10%, ефективність електролюмінесценції є надто малою для практичного застосування структур ПК в оптоелектроніці.

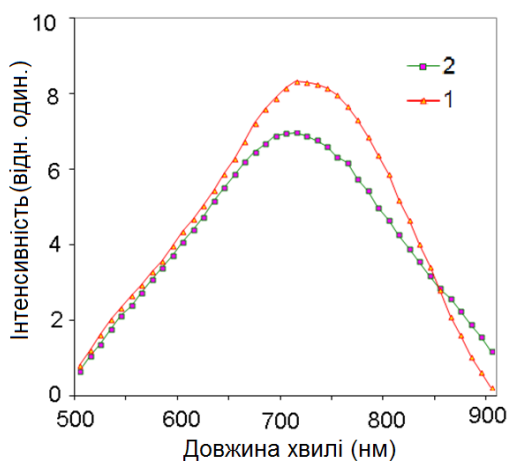


Рис. 12. Спектри інтенсивності електролюмінесценції (1) та фотолюмінесценції (2) світловипромінювальної експериментальної структури

До того ж, якість світловипромінювальних діодів помітно залежить від стабільності люмінесценції, механічних і термічних властивостей пористого кремнію та особливостей конструкції, яка не завжди сприяє підвищенню коефіцієнта інжекції носіїв заряду. Тому є сподівання, що поглиблене дослідження люмінесцентних характеристик світловипромінювальних структур на ПК дасть змогу відкрити шляхи до створення оптичних інтегральних схем з тривимірною інтеграцією.

Під час проведення досліджень ми використовували як підкладки для

нанесення шарів ПК пластини монокристалічного кремнію, вирощеного методом Чохральського, p -типу провідності, легованого бором, з питомим опором 10 Ом см, діаметром 75 мм, завтовшки 380 мкм та з кристалографічною орієнтацією поверхні (100). Плівки SiO_2 мали товщину 0,6 мкм. Емітерні ділянки завдовжки 1,1 см та завширшки 5,5 мкм формувались на відстані 30 мкм одна від одної. Для отримання p - n переходу на глибині від 0,4 до 30 нм проводили іонну імплантацію миш'яку енергією 160 кеВ та дозою $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Поверхневий опір n^+ -шару становив 30 м/кв. Після хімічної обробки та сушіння тильна поверхня імплантувалася бором з енергією 150 кеВ та дозою 10^{15} см^{-2} з наступним відпалом при температурі 1000 $^{\circ}\text{C}$. Анодування тривало понад 20 хвилин, а густина струму була більшою ніж 20 mA/cm^2 . Металеві контакти круглої форми діаметром 1,3 мм та завтовшки 0,6 мкм утворювались на фронтальному боці крізь маску за допомогою магнетронного напилення алюмінію та наступного відпалу. Поруватість шарів ПК становила 45–75%, а густина – 1,6–1,9 г/см^3 . Товщина шарів ПК вимірювалась методом косоного шліфа під кутом 50 і становила від 2 до 35 мкм.

Підготовлені в такий спосіб пластини розрізались на прямокутні зразки площею $1,2 \times 1,2 \text{ см}^2$, частина яких (експериментальні зразки) та звичайні (без анодування) зразки промивались у спирті.

Встановлено, що для зразків з ПК завтовшки 35 мкм вольт-амперна характеристика має на ділянці невеликих значень струмів ($10^{-7} \text{ А} - 7 \cdot 10^{-6} \text{ А}$) майже симетричний вигляд. Головна частка струму інжектується крізь перехід n^+ -ПК, незважаючи на наявність значної площі контакту метал-ПК. Форма вольт-амперних характеристик не залежить від товщини ПК. Величина струму збільшувалася в експериментальних зразках з меншою товщиною ПК, тому спектри люмінесценції ми вимірювали на зразках з ПК завтовшки 2–4,5 мкм. Електролюмінесценція спостерігалась неозброєним оком у темряві. Значення поданих струмів при цьому для звичайних зразків були вищими принаймні втричі. Спектри електролюмінесценції та фотолюмінесценції, виміряні на всіх експериментальних зразках, мали майже однакову форму, і на них спостерігався короткохвильовий зсув піків електролюмінесценції, який є свідченням того, що випромінювання є наслідком рекомбінації носіїв у ПК (рис. 12). Підвищення квантової ефективності на експериментальних зразках можна пояснити, тим, що електрони інжектуються на центри захоплення в забороненій зоні

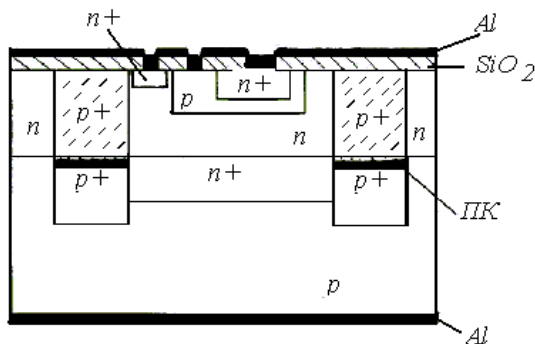


Рис. 13. Транзисторна структура з прихованим шаром пористого кремнію

ПК, звідки вони рекомбінують з випромінюванням.

Значну увагу приділено дослідженню електрофізичних властивостей низькорозмірних транзисторних структур, модифікованих ПК (рис. 13).

Підвищення ступеня інтеграції мікросхем та покращення їхніх частотних властивостей потребують удосконалення транзисторних структур, які входять до їхнього складу як активні елементи. Зазначену проблему можна

вирішити шляхом створення в цих структурах доволі вузької квазінейтральної бази із заданим градієнтом концентрації легуючих домішок і високолегованого емітера. Для цього ми здійснили моделювання впливу прямого зсуву емітер – база (U_{EB}) на величину густини вбудованого заряду Q_B та на коефіцієнт підсилення за струмом транзистора з шириною бази, яка не перевищує 0,5 мкм. Збільшення прямої напруги U_{EB} в межах 300–500 мВ істотно змінює h_E/h_{E0} для транзисторів, які мають вузьку базу. На наш погляд, зменшити товщину бази можна також, використовуючи високоомний кремній для створення колектора. Це може призвести до такої ситуації, коли активна база розташується між широкими збідненими носіями заряду ділянками.

Проведене моделювання засвідчило, що на величину густини вбудованого заряду в квазінейтральній вузькій базі істотно впливає пряма напруга зсуву емітер – база, яка є також ключовим чинником впливу на коефіцієнт підсилення струму, особливо в разі використання високоомного чи пористого кремнію для виготовлення транзисторів і мікросхем із підвищеним ступенем інтеграції.

У цьому розділі також наведено результати дослідження електрофізичних параметрів нанарозмірних транзисторних структур, модифікованих ПК (табл. 1).

Таблиця 1

Результати досліджень електрофізичних параметрів транзисторних структур залежно від густини пористого кремнію

Густина ПК, г/см ³	2,12–1,9	1,8–1,6	1,5–1,2	1,1–0,8
Щільність структурних дефектів в активних елементах транзисторної структури, см ⁻²	10^2 – $5 \cdot 10^2$	$8 \cdot 10^1$ – $2 \cdot 10^2$	$\leq 4 \cdot 10^1$	$\geq 10^3$
Час життя нерівноважних носіїв заряду в ділянках над n^+ схованими шарами, мкс	50–70	70–100	140–220	≤ 30
Напруга пробою колектор-база, В	22–24	23–25	24–27	≤ 17
Напруга пробою емітер-база, В	7–9	8–11	10–12	≤ 5

Нами було з'ясовано вплив умов анодування на властивості ПК, створеного на поверхні високолегованого p^+ кремнію, а також на структурну досконалість епітаксійних шарів та параметри транзисторної структури.

Для проведення досліджень були використані пластини монокристалічного кремнію діаметром 76 мм, завтовшки 380 мкм, розорієнтованого на 4^0 відносно площини (111), вирощеного методом Чохральського, p -типу провідності, легованого бором, з питомим опором 10 Ом см. На контрольній партії пластин методом відкритої труби з використанням рідкого дифузанта VBr_3 проводилося двостадійне легування бором для створення дифузійних шарів завтовшки 2,0 – 20,0 мкм з поверхневим опором 400 Ом/кВ. На другій партії за планарно-епітаксійною технологією виготовлялись транзисторні структури з n^+ та p^+ прихованими шарами, легованими сурмою та бором відповідно. Нарощування епітаксійних плівок, легованих фосфором, завтовшки 1,5 мкм з питомим опором 0,7 Ом см здійснювалось на другій партії пластин за реакцією пролізу силану (SiH_4) в потоці водню при температурі 1080 °С.

Базові та емітерні ділянки транзисторів створювались за допомогою іонної імплантації бору та миш'яку на установці іонної імплантації Везувий-3М з наступним відпалом. Їхні поверхневі опори становили 420 Ом/кв та 35 Ом/кв, а товщини – 1,0 мкм та 0,5 мкм відповідно. Після термообробки при 1150 °С товщина n^+ прихованих шарів становила 6,0 мкм, а поверхневий опір – 70 Ом/кв.

Формування шарів ПК здійснювалось методом електрохімічної обробки в електроліті на основі фтористоводневої кислоти в гальваностатичному режимі при густині струму в межах 5–50 мА/см². На пластинах із другої партії заздалегідь, перед процесом анодування, локальні n^+ ділянки вкривались плівкою фоторезисту ФП РН-7. Після проведення анодування локальних p^+ ділянок, фоторезист знімався в диметилформаміді (СН₃)НСОН при температурі 60 °С.

Кожна пластина з другої партії була розділена на 418 ділянок (далі – кристалів) площею 8,75 мм² (3,5 мм × 2,5 мм) кожна. У кристалі було сформовано 840 транзисторів. Вимірювались напруги пробою колектор-база (U_{CB}), емітер-база (U_{EB}).

Вперше отримано результати впливу густини ПК на усереднені електричні параметри створеної за планарною технологією транзисторної структури зі схованим шаром ПК.

Епітаксійний ріст плівок на кристалах, які мають різну морфологію поверхні, характеризується наявністю двох механізмів зародкоутворення. На чистій (не анодованій) поверхні монокристалічна плівка утворюється за механізмом двомірного зарощування сходинок.

Швидкість зарощування мономолекулярних сходинок поверхні залежить від кута її нахилу відносно кристалографічної площини (111). На ділянках ПК утворюються тривимірні зародки кремнію, розміри та густина яких залежать від ступеня розупорядкування поверхні.

Зі зменшенням густини ПК характерні розміри кристалів, які стають центрами зародкоутворення під час епітаксійного нарощування, зменшуються, а їхня щільність зростає. На такій поверхні рухливість зародків кремнію падає, а процес епітаксійного нарощування відбувається за тривимірним механізмом.

Отже, густина («питома вага») ПК, а також параметри процесу анодування (особливо густина струму та концентрація HF), від яких вона залежить, стають відповідальними за досконалість структури епітаксійної плівки.

За нашими даними, густина структурних дефектів в епітаксійних плівках кремнію, вирощених на ПК, змінюється від 10⁵ см⁻² до 10¹ см⁻² при зміні густини ПК від 0,8г/см³ до 1,4 г/см³. Отже, густина ПК істотно впливає на механізми зародкоутворення епітаксійних шарів, структура яких змінюється від монокристалічної до майже полікристалічної.

Далі наведено результати розробки сонячних елементів та дослідження їхніх електрофізичних властивостей.

Запропоновано конструкцію сонячних елементів з поверхневим текстуруванням, антивідбивним покриттям – низькорозмірною плівкою оксиду та пористим кремнієм як гетеруючим шаром (рис. 14). Для виготовлення сонячних елементів були використані пластили

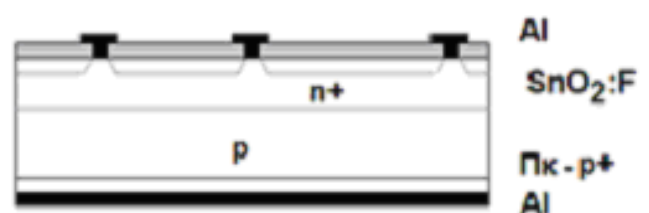


Рис. 14. Структура сонячного елемента

монокристалічного кремнію діаметром 100 мм, вирощеного методом Чохральського, n -типу електропровідності, леговані бором, з питомим опором 4 Ом·см, завтовшки 280 мкм та кристалографічною орієнтацією поверхні (100). Спонтанний мікрорельєф на поверхні кремнію (100) був отриманий під час її анізотропного розчинення у 9%-му водному розчині КОН при температурі 70 °С. На зворотному боці пластин утворювали p^+ шар завтовшки 2 мкм дифузійною бору з джерела BBr_3 при температурі 1000 °С. n^+ емітер був сформований дифузійною фосфору з джерела $POCl_3$ при температурі 850 °С. Товщина емітеру становила 0,3 мкм, а поверхневий опір – 60 Ом/□. Плівки ПК на зворотному боці пластин утворювались за допомогою розробленого методу електролітичного анодування в розчині $HF:H_2O:HCl:C_2H_5OH = 1.2:3:0.8:5$. Густина ПК становила 1,54–1,62 г/см³, а товщина – 2,5 мкм. Методом спреї-піролізу осаджувалась тонка плівка $SnO_2:F$ завтовшки 600 нм при температурі 460 °С.

Експериментальні залежності щільності дефектів в епітаксійному шарі кремнію від густини шару ПК над областями, обробленими чи не обробленими анодним травленням, показують, що при густині ПК від 1,54 до 1,62 г/см³ густина дефектів пакування та дислокацій над p^+ - областями становить $4 \cdot 10^5 \text{см}^{-2}$ – $1,1 \cdot 10^6 \text{см}^{-2}$; при цьому густина дефектів над n^+ - областями становить $8 \cdot 10^0 \text{см}^{-2}$ – $1,1 \cdot 10^1 \text{см}^{-2}$. Це можна пояснити формуванням локальних механічних напружень як у латеральному, так і в поперечному напрямках.

Отже, встановлено, що плівки ПК із густиною 1,54–1,62 г/см³ завтовшки 2,5 мкм можуть сприяти гальмуванню процесів твердотільної дифузії легуючих домішок із високолегованих у низьколеговані шари. Вони також виявляють гетерувальні властивості до точкових дефектів та домішок із великою швидкістю дифузії в епітаксійних структурах, а створення текстурованої поверхні у вигляді пірамід травлення призводить до збільшення співвідношення геометричних розмірів рельєфу та довжини хвилі променів до спектрального інтервалу, що зумовлює ефект багаторазового відбивання.

У цьому розділі також наведено результати наших досліджень щодо використання пористого кремнію як антивідбивного покриття в сонячних елементах n^+ -р типу з тонким (300 нм) емітером.

Для виготовлення сонячних елементів були використані пластини монокристалічного кремнію, вирощеного методом Чохральського, леговані бором з питомим опором 0,2 Ом·см, орієнтацією (100), завтовшки 300 мкм, діаметром 76 мм. n^+ емітер створювався на фронтальній поверхні за допомогою одностадійної дифузії фосфору при температурі 850 °С. Як дифузанти використовували $POCl_3$. Товщина n^+ шару становила 0,3 мкм, а поверхневий опір – 20 Ом/кв. На тильній поверхні створювали p^+ шар за допомогою одностадійної дифузії бору (дифузанти BBr_3) при температурі 950 °С завтовшки 1,0 мкм з

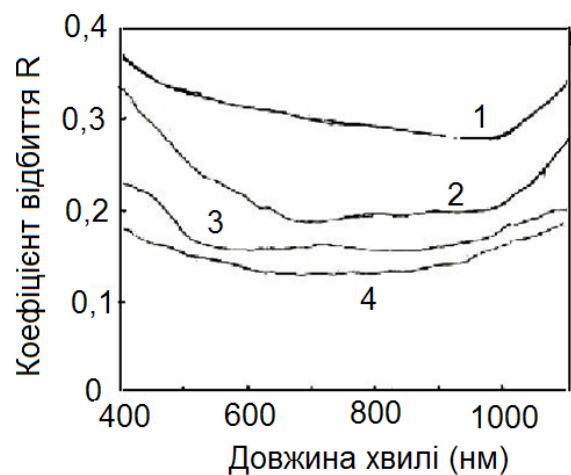


Рис. 15. Повний коефіцієнт відбиття, як функція довжин хвиль для полірованого кремнію (1) та шару пористого кремнію з товщиною: 25 нм (2); 80 нм (3); 130 нм (4)

поверхневим опором 55 Ом/кв. Далі дифузійні структури розрізались на зразки площею $3 \times 1,7 \text{ мм}^2$, оброблялись послідовно в сумішах $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ та $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:5$, а потім промивались у деіонізованій воді та сушилися у центрифугі. Електрохімічне травлення поверхні кремнієвих зразків здійснювалось у гальваностатичному режимі в електроліті з різними співвідношеннями $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=2:1:1$. Густина струму анодування становила 50 мА/см^2 , а тривалість анодування – від 3 до 14 с. Товщина шарів ПК в експериментах перебувала в межах від 25 до 130 нм. За даними гравіметрії та електронно-мікроскопічних спостережень поруватість ПК становила приблизно 50%. Зразки були розділені на дві групи: перша група складалась із сонячних елементів, які містили ПК; друга група – із сонячних елементів без ПК. У кожній групі кількість сонячних елементів становила 16 шт.

Досліджувались експериментальні залежності струму короткого замикання ($I_{\text{кз}}$) і напруги холостого ходу ($U_{\text{хх}}$) сонячних елементів із ПК завтовшки 130 нм і поруватістю 50% від температури. Температурний коефіцієнт напруги холостого ходу для сонячних елементів із ПК $dU_{\text{хх}}/dT$ дорівнює 2,5 мВ/град. Струм короткого замикання в сонячних елементах із пористим кремнієм у температурних межах 20–100 °С зростає приблизно на 6%.

Отже, значення струму короткого замикання в сонячних елементах із пористим кремнієм, який застосовували як антивідбивне покриття, збільшилося приблизно на 15%, тоді як напруга холостого ходу залишилась незмінною. На наш погляд, таке покращення параметрів можна пояснити збільшенням активної площини поверхні за рахунок пористого кремнію, завдяки чому зменшуються втрати світла (рис. 15) на межі повітря – кристал, а також генерацією додаткових фотоносіїв в ПК внаслідок більшої ніж у монокристалічному кремнії ширини забороненої зони.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертації вирішено актуальну науково-прикладну проблему розробки та вдосконалення технології отримання кремнієвих приладових структур із модифікованими властивостями, що містять шари нанорозмірних плівок оксидів (SiO_2 , SnO_2 , ZnO) та шари пористого кремнію, створені методами іонної імплантації, анодного травлення та легування, сукупність властивостей яких забезпечує підвищення ефективності якісних та експлуатаційних характеристик при подальшому використанні їх у нано- та оптоелектронних пристроях електронної техніки.

На підставі аналізу проведених досліджень можна сформулювати такі основні результати та висновки роботи:

1. Встановлено, що реальний процес електрохімічного формування пористого кремнію високолегованого p+-Si в електроліті з різною концентрацією плавикової кислоти відрізняється від механізму дисоціації кремнію та формування пор, у якому враховується зміна процесу розчинення кремнію, що веде до збільшення швидкості зростання пористого кремнію переважно на дні пор і верхівці кристалітів за рахунок утворення додаткової густини струму під час пересування дірки крізь систему кремнієвих ниток, що забезпечує контрольоване створення заданого розміру перехідної ділянки хімічних реакцій пороутворення – електрополірування. Розроблений процес забезпечує формування діелектричних плівок з шаром пористого кремнію при температурах менших ніж при традиційному термічному окисленні, що суттєво знижує домішково-дефектний фон при створенні пристроїв електронної техніки.

2. На основі аналізу квантово-розмірних ефектів та випромінювальних процесів у пористому кремнії та результатів дослідження методом КРС показано, що морфологію пористої структури потрібно описувати як систему нанокристалів, яка залежить від ступеня легування вихідного матеріалу, концентрації кислоти в розчині та температури їхнього росту. Морфологія характеризується розвинутою мікроструктурою та складається переважно з кристалітів ниткоподібної (8-10 нм у діаметрі) або близької до сферичної форми (5-7 нм у діаметрі), характерної для p^+ - та p^- - кремнію, відповідно, що позитивно впливає на властивості електропровідних каналів при виготовленні уніполярних транзисторів.

3. На основі розв'язання одномірного рівняння неперервності для нерівноважних носіїв заряду з граничними умовами у стаціонарному випадку вперше виявлено закономірність залежності та отримано нове рівняння для розрахунку ширини забороненої зони пористого кремнію від технологічних режимів анодування, що забезпечує контрольованість процесу створення пористого кремнію (розмір пор, товщина шару, густина). Показано, що зміна густини струму від $10\text{mA}/\text{cm}^2$ до $40\text{mA}/\text{cm}^2$ призводить до збільшення ширини забороненої зони пористого кремнію від 1,86 до 2,27eV, що забезпечує створення транзисторних та фотоперетворювальних приладових структур підвищеної ефективності.

4. Проведено модифікування структури нанорозмірної плівки оксиду SiO_2 кремнієм $^{28}\text{Si}^+$ методом імплантації, вперше встановлено закономірність залежності фотолюмінесценції від дози імплантації та температури відпалу на засаді уявлень про гомогенний розпад перенасиченого твердого розчину з урахуванням коалесценції нанокристалів і залежності ймовірності міжзонної випромінювальної рекомбінації у квантових точках кремнію від їхнього розміру. Показано, що кластери чи великі конгломерати утворюються за рахунок зростання кількості нанокристалів кремнію та їхнього об'єднання. Отримано енергію зв'язку між сусідніми атомами $E_c=2,31\text{ eV}$ та коефіцієнт поверхневої дифузії атомів $D=1,9 \cdot 10^{-13} \exp(-0,68/kT)$. Розбіжність з експериментальними залежностями не перевищує 5%.

5. Проведено модифікування структури нанорозмірної плівки оксиду SiO_2 кремнієм $^{28}\text{Si}^+$ методом імплантації, встановлено морфологію нанокристалів кремнію та кластерів. Показано, що на початку зародкоутворення імпантований кремній переважно збирається всередині шару оксиду та виділяється у формі нанокристалів як включення іншої фази в матрицю оксиду, а при перевищенні концентрації кремнію понад 10^{17}cm^{-2} відбувається формування протяжних кластерів, які мають плоску форму й нанометрову товщину та тягнуться паралельно до поверхні оксиду. Отримані нанокристали розміром 4-5 нм та кластери на їх основі товщиною приблизно 30 нм тягнуться на 10-300 нм, що забезпечує їх вбудовування у робочі області кремнієвих інтегральних мікросхем.

6. Проведено модифікування структури нанорозмірної плівки оксиду SiO_2 кремнієм $^{28}\text{Si}^+$ методом імплантації, встановлено закономірність залежності електролюмінесценції від дози імплантації та температури відпалу. Зростання кількості нанокристалів кремнію та їхня коалесценція супроводжується збільшенням їхнього розміру. При дозах $10^{15}-10^{18}\text{cm}^{-2}$ імплантації в твердому розчині $\text{SiO}_2:\text{Si}$, відбувається зміна інтенсивності квантово-розмірної фотолюмінесценції при 700-900 нм. Показано, що утворення центрів люмінесценції зі смугами 4,4 eV, 2,7 eV та 1,87 eV, пов'язані з появою дефектів виду двокоординованого кремнію (нейтральна киснева дивакансія) та дефектів виду трикоординованого кремнію. Вперше встановлено, що причиною виникнення смуги електролюмінесценції 4,4 eV та 2,7 eV у

структурі $\text{SiO}_2:\text{ncSi-Si}$ є два види дефектів, які належать до радіаційних пошкоджень і властиві іонній імплантації. За певних умов ці дефекти можуть спричиняти інтерференційні переходи між квантовими мінімумами адиабатичної енергії, що відкриває нові перспективи їхнього застосування у якості структурних елементів з двома можливими станами (кубіти у квантових системах).

7. Для забезпечення заданої інтенсивності квантово-розмірної фотолюмінесценції проведено модифікування структури нанорозмірної плівки оксиду SiO_2 кремнієм $^{28}\text{Si}^+$ методом імплантації. Встановлено, що максимум інтенсивності фотолюмінесценції при температурі відпалу 1100°C спостерігається при дозі імплантації $5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$, а при температурі відпалу 1150°C – при дозі імплантації $2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$, що пояснюється зменшенням розмірів нанокристалів внаслідок прискорення процесів дифузії зі збільшенням температури, яка витрачається на утворення нанокристалів.

8. Розроблено технологію модифікування структури тонкої плівки SnO_2 легуванням фтором методом спреї-піролізу. Встановлено, що збільшення у плівках SnO_2 концентрації іонів фтору збільшує розупорядкування ґратки, утворюючи локальні рівні захоплення носіїв, за рахунок заміщення аніонів O^{2-} , збільшення швидкості осадження зумовлює збільшення швидкості зародкоутворення й утворення дрібніших острівців, а збільшення температури підкладки призводить до збільшення розміру критичного зародка. Показано, що завдяки подібності іонних радіусів фтору та кисню отримані плівки мають значення поверхневого опору $1,85 \text{ Ом/кВ}$, питомого опору $2,4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Рухливість і концентрація носіїв становлять $37 \text{ cm}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ та $5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ відповідно, при концентрації фтору 5 ваг. % і температурі осадження 460°C . Створенні плівки як антивідбивні покриття для сонячних елементів, з оптичним пропускання 85% у діапазоні хвиль 700–1100 нм, забезпечили ефективність КПД 16%.

9. Розроблено технологію модифікування структури тонкої плівки SnO_2 легуванням сурмою. Вперше встановлено, що збільшення в плівках SnO_2 концентрації сурми приводить до досягнення межі розчинності Sb^{5+} у кристалічній ґратці діоксиду олова, що зумовлює збільшення швидкості зародкоутворення й утворення дрібніших острівців, а збільшення температури підкладки призводить до збільшення розміру критичного зародка. Показано, що мінімальні значення поверхневого та питомого опорів становили $2,7 \text{ Ом/см}$ та $3,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ відповідно. Рухливість і концентрація носіїв заряду становить $18 \text{ cm}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ і $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ відповідно. При концентрації сурми 1,8 ваг. % та температурі осадження 440°C максимальне пропускання плівок становило 73% при температурі осадження 320°C на довжині хвилі 825 нм.

10. Розроблено технологію отримання плівки ZnO методом спреї-піролізу з водно-спиртового розчину 0,15М ацетату цинку, що має полікристалічну природу з гексагональною кристалічною ґраткою типу вюрциту, стала ґратки вздовж кристалографічної с-осі становить 0,5173 нм, середній розмір діаметра зерен – 42 нм. Ширина забороненої зони становить 3,23 еВ. Показано, що використання плівки у видимій та інфрачервоній ділянці можливе завдяки оптичному пропусканню 90–96% та критерію якості плівки $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}$.

11. Розроблено технологію легування алюмінієм плівок оксиду ZnO . Вперше було визначено величину оптичної забороненої зони плівки, яка становила 3,31–3,47 еВ. Зростання оптичної ширини забороненої зони залежить від збільшення температури та концентрації алюмінію, що пов'язано з переходами безпосередньо між валентною зоною та зоною провідності та зсувом краю поглинання в напрямку більших енергій, а подальше збільшення

свідчить про зниження рівня кристалічності плівок. Показано, що плівки ZnO, леговані алюмінієм, із забороненою зоною завширшки 3,32 eV мають найменше значення питомого опору $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, рухливість носіїв $1,8 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при концентрації алюмінію 1 ваг. % та температурі осадження 550°C . Оптичне пропускання в межах 90–96% у видимій та інфрачервоній ділянці забезпечує застосування плівок як прозорих і буферних шарів у тонкоплівкових сонячних елементах.

12. Для вивчення рекомбінаційних процесів в ОПЗ р–р+–переході структури вперше отримано вираз для розрахунку швидкості поверхневої рекомбінації неосновних носіїв заряду в р–р+–ділянці, який враховує рекомбінаційні процеси у високолегованій р+–області та в області просторового заряду р–р+–переходу, а також вбудоване електричне поле в р–р+–переході. Показано, що швидкість поверхневої рекомбінації визначається переважно рекомбінаційними процесами в ОПЗ та має значення 160–480 см/с.

13. Для прогнозування електричних характеристик сонячного елемента розроблена математична модель, яка за допомогою пакету Matlab дає змогу встановити залежності його електричних характеристик від зовнішніх умов, температури та сонячної інсоляції, а також від зміни параметрів моделі діода, послідовного та шунтувального опорів.

14. Розроблено світловипромінювальні структури для LED з модифікованою структурою системи кремній – пористий кремній – нанорозмірна плівка оксиду, які характеризуються розширеним спектром електролюмінесценції від 500 до 900 нм при густині струму до 1 А/см^2 та мають збільшений квантовий вихід інтенсивності за рахунок центрів захоплення в забороненій зоні пористого кремнію, звідки вони рекомбінують з випромінюванням. Показано можливість створення світловипромінювальної структури в межах єдиної кремнієвої технології, що забезпечує проектування та виробництво оптичних інтегральних схем.

15. Створено сонячні елементи з модифікованою структурою системи кремній – пористий кремній – нанорозмірна плівка. Встановлено, що ефективність елементів збільшується до 16% за рахунок керування відбивальною та поглинальною властивістю плівки оксиду, а також збільшується до 17% за рахунок керування гетеруючими властивостями пористого кремнію. При освітленні густиною потоку енергії 100 мВт/см^2 отримані структури характеризуються: $I_{\text{кз}} = 36,3 \text{ мА/см}^2$; $U_{\text{хх}} = 615 \text{ мВ}$; $\text{FF} = 79,3$; $\text{ККД} = 17,4\%$.

16. Розроблено транзисторні структури з модифікованою структурою системи кремній – пористий кремній – нанорозмірна плівка SiO_2 . Встановлено, що при змінюванні густини пористого кремнію від $0,8 \text{ г/см}^3$ до $1,4 \text{ г/см}^3$ зменшується щільність структурних дефектів в епітаксійних плівках кремнію, вирощених на пористому кремнії від 10^5 см^{-2} до 10 см^{-2} . Показано, що відбувається покращення таких основних параметрів транзистора, як час життя неосновних носіїв заряду в ділянках з n^+ прихованим шаром, що становить 50–70 мкс, а також збільшення напруги пробою колектор-база від 22 до 24 В та напруги пробою емітер-база від 7 до 9 В.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Хрипко С. Л. Структура и свойства нанокристаллического кремния полученного методом анодным электрохимическим травлением: монография / С. Л. Хрипко, В. В. Кидалов. – Запорожье : Акцент Инвест-Трейд, 2012. – 370 с.

2. Хрипко С. Л. Программная реализация формирования кластерного роста пористых структур / С. Л. Хрипко // Алгоритмы и программы для исследования физических процессов в твердых телах : монография / под ред. А. Н. Горбаня. – Запорожье : КПУ, 2009. – 236 с.
3. Khrypko S. L. Effect of β -diketonates aluminum films and porous silicon on solar cells parameters / S. L. Khrypko, V. V. Kidalov // Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research. – 2014. – Vol. 1. – № 3. – P. 179–184.
4. Khrypko S. L. Raman scattering spectra and morphology of porous-silicon nanocrystallites on p-type plates / S. L. Khrypko // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2014. – Vol. 8. – Issue 6. – P. 1302–1305.
5. Хрипко С. Л. Розрахунок ширини забороненої зони поруватого кремнію з вимірювання спектрів фото-Е.Р.С. / Г. К. Жолудев, С. Л. Хрипко // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2008. – Вип. 41. – С. 233–238.
6. Khrypko S.L. Solar Elements on the Base of Low-dimensional Composite Structures / S. L. Khrypko, V. V. Kidalov // IJERAS. – 2016. – Vol. 1. – № 6. – P. 9–13.
7. Khrypko S. L. Investigation of Methods Used in Calculations of Solar Cell Parameters / E. Ya. Shvets, S. L. Khrypko, E. I. Zubko // Radioelectronics and Communications Systems. – 2009. – Vol. 52. – № 1. – P. 26–36.
8. Хрипко С. Л. Комп'ютерне моделювання кластерного росту пористих структур / Н. Ф. Головка, С. Л. Хрипко // Нові технології. – 2009. – № 1(23). – С. 69–73.
9. Khrypko S. L. Properties of Thin Transparent $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Films / S. L. Khrypko // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2009. – Vol. 1. – № 1. – P. 92–98.
10. Khrypko S. L. Investigation of the Solar Cells with Films of Porous Silicon and β -Diketonates / S. L. Khrypko // Journal of Crystallization Process and Technology. – 2013. – Vol. 3. – № 3. – P. 81–86.
11. Khrypko S. L. Structural, Electrical and Optical Properties of ZnO:Al Thin Films / S. L. Khrypko // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2009. – Vol. 7. – № 3. – P. 833–841.
12. Хрипко С. Л. Властивості шарів поруватого кремнію та епітаксціальних шарів на його поверхні / С. Л. Хрипко // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. – 2007. – № 1. – С. 157–162.
13. Хрипко С.Л. Сонячні батареї створенні на основі низько-розмірних наноконкомпозитних структур / С. Л. Хрипко, В. В. Кидалов // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2016. – V.8, N4. – P. 04071-1 - 04071-10.
14. Khrypko S.L. Modeling of the Electric Characteristics of Photovoltaic Cell Based on Silicon / S. L. Khrypko, G. K. Zholudev // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2011. – Vol. 3. – № 3. – P. 90–99.
15. Khrypko S. L. The influence of anodizing conditions on the properties of porous silicon p-type / S. L. Khrypko // Вісник Київського національного університету ім. Тараса Шевченка. Фізика. – К. : Київський університет, 2011. – Vol. 13. – P. 32–34.
16. Khrypko S. L. Creation of porous silicon layers with the use of isopropyl alcohol [Text] = Влияние изопропиленового спирта на характеристики слоев пористого кремния / S. L. Khrypko // Инженерная физика. – 2014. – № 4. – С. 44–47.

17. Хрипко С. Л. Комбинационное рассеяние света в пористом кремнии на пластинах р-типа / С. Л. Хрипко // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Физика». – 2007. – Т. 20(59). – № 1. – С. 147–155.
18. Khrypko S. L. Modeling of etching nano-surfaces of indium phosphide / S. L. Khrypko, V. V. Kidalov, E. V. Kolominska // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2015. – Vol. 7. – № 1. – P. 01003-1–01003-3.
19. Хрипко С.Л. Патент на корисну модель. Спосіб отримання сонячних елементів на пористому кремнію. № U201206440 Заявка від 28.05.2012 / С.Л. Хрипко, В.В. Кідалов, В.О. Дем'яненко-Мамонова // Бюлетень. – №22.
20. Хрипко С.Л. Патент на корисну модель. Спосіб отримання плівки SnO₂ легованої фтором методом спрій-піролізу. № U201206441 Заявка від 28.05.2012 / В.В. Кідалов, С.Л. Хрипко, А.Ф. Дяденчук // Бюлетень. – №6.
21. Хрипко С. Л. Моделювання поверхневої рекомбінації в р-р+ переході кремнієвого фотоперетворювача / С. Л. Хрипко // Sensor electronics and microsystem technologies. – 2007. – № 2. – С. 24–27.
22. Хрипко С.Л. Вплив складу електроліту на морфологію поруватого р+ кремнію / Г. К. Жолудев, С. Л. Хрипко // Науковий вісник Волинського державного університету ім. Л. Українки. – 2007. – № 13. – С. 22–28.
23. Хрипко С. Л. Моделирование влияния прямого напряжения на усиление транзистора с узкой базой / С. Л. Хрипко // Известия высших учебных заведений. Радиоэлектроника. – 2007. – Т. 51. – № 7. – С. 74–80.
24. Хрипко С. Л. Дослідження фотолюмінісцентних властивостей нанокристалів кремнію в SiO₂ / С.Л. Хрипко // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. – 2007. – № 2. – С. 79–85.
25. Хрипко С. Л. Поляризація люмінесценції в поруватому кремнії / Г. К. Жолудев, С. Л. Хрипко // Нові технології. – 2007. – № 3(17). – С. 17–23.
26. Хрипко С. Л. Електричні та оптичні властивості плівок SnO₂:Sb, отриманих методом пульверизації / С. Л. Хрипко, Є. І. Зубко // Нові технології. – 2008. – № 3(21). – С. 29–35.
27. Хрипко С. Л. Електричні та оптичні властивості плівок SnO₂:F, отриманих методом пульверизації / Є. Я. Швець, С. Л. Хрипко, Є. І. Зубко // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. – 2008. – № 1. – С. 129–135.
28. Хрипко С. Л. Сонячні елементи з використанням поруватого кремнію / Є. Я. Швець, Є. І. Зубко, С. Л. Хрипко // Вісник Чернігівського державного технологічного університету. – 2008. – № 34.– С. 285–292.
29. Хрипко С. Л. Властивості світловипромінювальної структур з пористим кремнієм / С. Л. Хрипко // Sensor electronics and microsystem technologies. – 2008. – № 1. – С. 77–82.
30. Хрипко С. Л. Утворення аморфного кремнію на поверхні пористого кремнію / С. Л. Хрипко // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2008. – № 23. – С. 104–109.
31. Хрипко С. Л. Електричні та оптичні властивості нелегованих плівок ZnO, отриманих методом пульверизації / С. Л. Хрипко, Г. К. Жолудев // Ученые записки Таврического национального университета имени В. И. Вернадского. Серия «Физика». – 2008. – Т. 21(60). – № 1. – С. 139–146.

32. Хрипко С. Л. Центри люмінесценції із смугами 4,4 еВ та 2,7 еВ в системі $\text{SiO}_2:\text{ncSi-Si}$ / С. Л. Хрипко // Вісник СумДУ. Серія. Фізика, математика, механіка. – 2008. – № 2. – С. 101–105.
33. Khrypko S. L. Investigation of the solar cells with films of porous silicon / S. L. Khrypko // Photoelectronics. – 2008. – № 17. – С. 45–50.
34. Хрипко С. Л. Вплив дефектів на електролюмінесценцію системи $\text{SiO}_2:\text{ncSi} - \text{Si}$ / С. Л. Хрипко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Фізика, радіоелектроніка. – 2009. – № 2. – Вип. 16. – С. 161–165.
35. Хрипко С. Л. Вплив щільності пористого кремнію на електрофізичних параметрів транзисторних структур / С. Л. Хрипко // Електроніка та зв'язок (Національний технічний університет України «КПІ» та Київський військовий інститут управління та зв'язку). – 2009. – № 4–5. – Ч. 2. – С. 43–47.
36. Хрипко С. Л. Вплив соляної кислоти на механізми утворення пористого кремнію / Г. К. Жолудев, С. Л. Хрипко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10. – № 1. – С. 149–156.
37. Хрипко С. Л. Дослідження структурних та оптичних властивостей нанокристалічних плівок $\text{SnO}_2:\text{F}$ / С. Л. Хрипко, О. Є. Кудіна // Електроніка та зв'язок (Національний технічний університет України «КПІ» та Київський військовий інститут управління та зв'язку). – 2010. – № 5. – С. 19–22.
38. Хрипко С. Л. Формирование туннельно-прозрачного диэлектрического слоя на наноструктурном кремнии / С. Л. Хрипко // IX International Conference on the Physics and Technology of Thin Films ICPTTF : тези доп. – Ivano-Frankivsk, 2005. – С. 39.
39. Хрипко С. Л. Оптичні і фізичні властивості плівок ZnO / Г. К. Жолудев, С. Л. Хрипко, Є. Я. Швець та ін. // Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- і наноструктур : тези доп. FMNN-2008, 4 Міжнар. наук. конф. – Харків, 2008. – С. 169–172.
40. Хрипко С. Л. Дослідження вольт-амперних характеристик структури на пористому кремнії з n^+ -емітерами / С. Л. Хрипко // Матеріали електронної техніки та технології : тези доп. III Міжнар. конф. МЕТІТ-3. – Кременчук, 2008. – С. 132–133.
41. Хрипко С. Л. Імплантація іонів Si^+ у тонкий шар SiO_2 / С. Л. Хрипко // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології, (СЕМСТ-3) : тези доп. III Міжнар. наук.-тех. конф. / гол. ред.: В. А. Сминтина ; кол. авт. ОНУ ім. І. І. Мечникова. – Одеса : Астропринт, 2008. – С. 278.
42. Хрипко С. Л. Аномальная шероховатость в процессе роста тонких пленок органических полупроводников / С. А. Павлик, Е. Я. Швець, С. Л. Хрипко // Наноразмерные системы строение – свойства – технологии : тези доп. II Междунар. конф. НАНСИС–2007. – К., 2007. – С. 398.
43. Хрипко С. Л. Моделювання впливу густини заряду в емітерному переході транзистора / С. Л. Хрипко, Г. К. Жолудев // Наука і вища освіта : тези доп. XVIII Міжнар. наук. конф. студентів і молодих учених (м. Запоріжжя, 22–23 квітня 2010 р.). – Запоріжжя : Класичний приватний університет, 2010. – С. 143.
44. Хрипко С. Л. Вплив щільності пористого кремнію на електрофізичних параметрів транзисторних структур / С. Л. Хрипко // Электроника и нанотехнологии : тези доп. XXIX Междунар. науч.-тех. конф. (г. Киев, 14–16 апреля 2009 г.). – К., 2009. – С. 10.

45. Хрипко С. Л. Комп'ютерне моделювання кластерного росту пористих структур / Н. Ф. Головка, С. Л. Хрипко // Інформаційні технології в економічних та технічних системах : тези доп. III Всеукр. наук.-тех. конф. молодих учених та студентів ІТЕТС. – Кременчуг, 2009. – С. 96–97.
46. Хрипко С. Л. Програмна реалізація часової еволюції утворення кластерних областей / С. Л. Хрипко // Тези доп. на IV Українській конференції з фізики напівпровідників (УНКФП-4), (м. Запоріжжя, 15–19 вересня 2009 р.). – Запоріжжя, 2009. – С. 117.
47. Хрипко С. Л. Дослідження структурних властивостей нанокристалічних плівок $\text{SnO}_2\text{:F}$ / С. Л. Хрипко, О. Є. Кудіна // Електроника и нанотехнологии : тези доп. XXX Междунар. науч.-тех. конф. (г. Киев, 13–15 апреля 2010 г.). – К., 2010. – С. 11.
48. Khrypko S. L. Optical properties of nanocrystalline ZnO films / S. L. Khrypko // XXXIII International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), Kyiv, 2011. – P. 38.
49. Хрипко С. Л. Дослідження параметрів кремнієвих сонячних елементів з різним мікрорельєфом поверхні / С. Л. Хрипко, Д. І. Левінзон // «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (НМІФТ-2011), (м. Кременчуг, 5–7 травня 2011 р.). – Кременчуг, 2011. – С. 11–13.
50. Khrypko S. L. Case-sensitive sorting and storage in artificial intelligence system / S. L. Khrypko // II International-Science conference Computing/Computer Science, Education, Teaching Education (Batumi, 21–23 September 2012). – Batumi, 2012. – P.95-96.
51. Хрипко С. Л. Дослідження бібліотеки OpenGL на платформах Windows та Linux за допомогою QT / С. О. Горелов, С. Л. Хрипко // Системний аналіз. Інформатика. Управління: матер. IV Міжнар. наук.-практ. конф. (САІУ-2013), (г. Запоріжжя, 13–16 березня 2013 р.). – Запоріжжя, 2013. – С. 78.
52. Хрипко С. Л. Структурні властивості плівок ZnO легованих Sb / С. Л. Хрипко // Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка : матер. II Міжнар. наук.-практ. конф. (НМІФТ-2013), (м. Кременчуг, 24–25 травня 2013 р.). – Кременчуг, 2013. – С. 95–97.
53. Khrypko S. L. The Influence of Density of Porous Silicon on the Electrical Parameters of Transistors / S. L. Khrypko, V. V. Kidalov // Матеріали XIV Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем (м. Івано-Франківськ, 20–25 травня 2013 р.). – Івано-Франківськ, 2013. – С. 241.
54. Khrypko S. Modeling of etching nano-surfaces of indium phosphide / S. Khrypko // Proceedings of the 2nd International Conference on Modern Applications of Nanotechnology (Belarus, Minsk, 6-8 May 2015). – Minsk, 2015. – P0351-4.
55. Хрипко С. Л. Низько-розмірні композитні структури на основі пористого кремнію з окисдними плівками / Д. І. Левінзон, С. Л. Хрипко // Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка (НМІФТ-2016), (м. Кременчуг, 26–28 травня 2016 р.). – Кременчуг, 2016. – С. 11–13.
56. Хрипко С.Л. Дослідження впливу діаметру пор (~15 нм) пористого кремнію на параметри сонячних елементів / С. Л. Хрипко, В. В. Кидалов // 7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (USCPS-7, Ukraine, Dnipro): матеріали конференції. – Кременчуг : Видавець ПП Щербатих О.В., 2016. – С. 534–535.
57. Хрипко С. Л. Исследование параметров солнечных элементов при различной толщине слоя с β -дикетонатом алюминия в пористом кремнии / С. Л. Хрипко, В. В. Кидалов //

Наноструктурные материалы Беларусь – Россия – Украина : Междунар. науч. конф. (НАНО-2016), (Беларусь, г. Минск 22–25 ноября 2016 г.). – Минск, 2016. – С. 574–576.

АНОТАЦІЯ

Хрипко С.Л. Модифікування структур системи кремній – пористий кремній – нанорозмірні плівки оксидів (SiO_2 , SnO_2 , ZnO) для пристроїв електронної техніки. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – Технологія, обладнання та виробництво електронної техніки. – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2016.

Дисертацію присвячено розробленню та вдосконаленню технології отримання структур системи кремній – пористий кремній – нанорозмірні плівки оксидів (SiO_2 , SnO_2 , ZnO) для пристроїв електронної техніки.

Розроблено технологію формування шарів пористого кремнію шляхом модифікування поверхні електрохімічним травленням. Експериментально та теоретично досліджено причини та форми утворення нанокристалів кремнію під час їх росту та подальших термічних обробок. З'ясовано вплив морфології пористого кремнію на особливості електронних і фононних збуджень у наноструктурах та їхні оптичні властивості.

Проведено модифікування структури нанорозмірної плівки оксиду SiO_2 кремнієм $^{28}\text{Si}^+$ методом імплантації. Встановлено закономірності та з'ясовано механізми, які відповідають за випромінювання нанокристалів кремнію на різних етапах їхньої структурної трансформації при різних технологічних параметрах. Запропоновано модель, яка описує залежність інтенсивності фотолюмінесценції від дози імплантації та температури відпалу на засаді уявлень про гомогенний розпад перенасиченого твердого розчину з урахуванням коалесценції нанокристалів і залежності ймовірності міжзонної випромінювальної рекомбінації у квантових точках кремнію від їхнього розміру.

Розроблено технологію модифікування структури нанорозмірних плівок оксидів (SiO_2 , SnO_2 , ZnO) легуванням сурмою, алюмінієм та фтором методом спреї-піролізу. Отримано значення електрооптичних параметрів: поверхневого опору, питомого опору, рухливості носіїв заряду, концентрації носіїв заряду, оптичного пропускання. Визначено величину оптичної забороненої зони плівки.

Створено напівпровідникові прилади, а саме, сонячні елементи, транзисторні та світловипромінювальні структури з метою дослідження їхніх характеристик для вивчення фізичних явищ і процесів як у самих приладах, так і в структурах з використанням стандартного та нескладного нестандартного обладнання.

Проведено комплексне дослідження впливу різних факторів на електрофізичні, структурні й оптичні властивості розроблених і виготовлених низькорозмірних структур.

Показано можливість керування електрофізичними параметрами сонячних елементів та світловипромінювальних і транзисторних структур у разі модифікації структури методами анодування, імплантації та легування.

Ключові слова: кремній, пористий кремній, SnO_2 , ZnO , SiO_2 , нанорозмірні структури.

АННОТАЦИЯ

Хрипко С.Л. Модифицирование структур системы кремний – пористый кремний – наноразмерные пленки оксидов (SiO_2 , SnO_2 , ZnO) для устройств электронной техники. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.27.06 – Технология, оборудование и производство электронной техники. – Национальный университет «Львовская политехника» Министерства образования и науки Украины, Львов, 2016.

Диссертация посвящена разработке и совершенствованию технологии получения структур системы кремний – пористый кремний – наноразмерные пленки оксидов (SiO_2 , SnO_2 , ZnO) для устройств электронной техники.

Разработана технология формирования слоев пористого кремния путем модифицирования поверхности электрохимическим травлением. Экспериментально и теоретически исследованы причины и формы образования нанокристаллов кремния в процессе их роста и дальнейших термических обработок. Выяснено влияние морфологии пористого кремния на особенности электронных и фононных возбуждений в наноструктурах и их оптические свойства.

Проведена модификация структуры наноразмерной пленки оксида SiO_2 кремнием ($^{28}\text{Si}^+$) методом имплантации. Установлены закономерности и выяснены механизмы, ответственные за излучение нанокристаллитов кремния на различных этапах их структурной трансформации при различных технологических параметрах. Предложена модель, описывающая зависимость интенсивности фотолюминесценции от дозы имплантации и температуры отжига на принципе представлений о гомогенном распаде перенасыщенного твердого раствора с учетом коалесценции нанокристаллов и зависимости от вероятности межзонной излучательной рекомбинации в квантовых точках кремния.

Разработаны технологии модифицирования структуры наноразмерных пленок оксидов (SiO_2 , SnO_2 , ZnO) легированием сурьмой, алюминием и фтором методом спрей-пиролиза. Получены значения электрооптических параметров: поверхностного сопротивления, удельного сопротивления, подвижности носителей заряда, концентрации носителей заряда, оптического пропускания. Определена величина оптической запрещенной зоны пленки.

Созданы полупроводниковые приборы, а именно, солнечные элементы, транзисторные и светоизлучающие структуры с целью исследования их характеристик и для изучения физических явлений и процессов как в самых приборах, так и в структурах с использованием стандартного и нестандартного оборудования. Проведено комплексное исследование влияния различных факторов на электрофизические, структурные и оптические свойства разработанных и изготовленных низкоразмерных структур.

Показана возможность управления электрофизическими параметрами солнечных элементов и светоизлучающих и транзисторных структур при модификации структуры методами анодирования, имплантации и легирования.

Ключевые слова: кремний, пористый кремний, SnO_2 , ZnO , SiO_2 , наноразмерные структуры.

ANNOTATION

Khrypko S.L. Modification of system silicon - porous silicon - nanosized films of oxides (SiO₂, SnO₂, ZnO) for devices of electronic technology. – The manuscript.

Dissertation for the degree of doctor of technical sciences on specialty 05.27.06 – Technology, equipment and manufacture of electronic equipment. National University "Lviv Polytechnic", the Ministry of education and science of Ukraine, Lviv, 2016

The dissertation is devoted to development and improvement of technology for getting structures of systems silicon - porous silicon - nanosized films of oxides (SiO₂, SnO₂, ZnO) for devices of electronic equipment.

The developed technology of formation of porous silicon layers by surface modification of electrochemical etching. Experimentally and theoretically investigated the causes and forms of creation of silicon nanocrystals in the process of their growth process and further heat treatments. Was found the influence of the morphology of porous silicon, features of electron and phonon excitations in nanostructures and their optical properties.

Carried out modification of the structure of nanosized film of oxide SiO₂ silicon (²⁸Si⁺) by the method of implantation. Established of the regularities and clarified the mechanisms responsible for radiation of nanocrystal silicon at the different stages of their structural transformation during the time modifying of various technological parameters. Proposed a model which describes the dependence of the photoluminescence intensity from the dose of implantation and temperature of annealing on the principle of representations about homogeneous decomposition of the supersaturated solid solution taking into account coalescence of nanocrystals and dependencies of probability between zones radiative recombination in quantum dots of silicon.

The developed technology of modifying the structure of nanosized films of oxide (SiO₂, SnO₂, ZnO) by doping antimony, aluminum and fluoride by the method of spray pyrolysis. The obtained values for the electrooptical parameters: surface resistance, resistivity, mobility of charge carriers, concentration of charge carriers, optical transmittance. Determined the value of the optical forbidden zone of film.

Creating of semiconductor devices, namely solar cells, transistor and light emitting structure with the objective of research their characteristics for to study the physical phenomena and processes, as in the devices and so in structures with using of standard and simple non-standard equipment.

Performed a comprehensive researching of the influence of various factors on electrophysical, structural and optical properties is designed and manufactured low-dimensional structures.

Shown possibility of controlling electrical parameters of solar cells and light emitting and transistor structures by modification the structure by anodization, implantation and alloying.

Keywords: silicon, porous silicon, SnO₂, ZnO, SiO₂, nanosized structures.