# Электронные состояния на поверхности кремния после напыления и отжига пленки SiO<sub>x</sub>

© Н.А. Власенко<sup>¶</sup>, П.Ф. Олексенко, З.Л. Денисова, Н.В. Сопинский, Л.И. Велигура, Е.Г. Гуле, О.С. Литвин, М.А. Мухльо

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 21 сентября 2010 г. Принята к печати 22 ноября 2010 г.)

С целью выяснения диаграммы энергетических зон на границе c-Si-Si $O_x$  и изменения электронных состояний после отжига пленки исследован спектр фотопроводимости, возникающей в поляризационном поле заряда на поверхностных состояниях и ловушках в объеме пленки. Установлено, что на интерфейсе Si-Si $O_x$  энергетические зоны искривлены, причем поверхность Si обогащена электронами. В равновесном состоянии максимум фототока при 1.1 эВ обусловлен зона-зонными переходами в кремниевой части интерфейса. Отжиг вызывает смещение максимума к большим энергиям, увеличивающееся при повышении температуры отжига от 650 до 1000°C. Это сопровождается уменьшением фототока при  $\leq 1.1$  эВ и ослаблением краевой фотолюминесценции вблизи поверхности Si. Обнаруженные изменения объяснены образованием при отжиге на границе Si-SiO<sub>x</sub> слоя окисла с нанокластерами Si в результате диффузии кислорода из пленки SiO<sub>x</sub>, проходящей преимущественно по дефектам на поверхности пластины Si. В спектре фотопроводимости образцов, заряженных путем кратковременного приложения напряжения с полярностью "минус" на Si, выявлены электронные переходы в пленке SiO<sub>x</sub>, происходящие как в самой матрице, так и с участием дефектов и нанокластеров Si, имеющихся в ней.

#### 1. Введение

В последние годы интенсивно ведутся исследования по получению люминесценции кремния при комнатной температуре. Это обусловлено актуальностью создания кремниевых интегральных опто- и микроэлектронных устройств. Для повышения интенсивности люминесценции монокристаллического кремния (c-Si) проводят пассивацию его поверхности, которая уменьшает вероятность безызлучательных переходов на поверхностных состояниях. Для пассивации чаще всего используют термическое наращивание на c-Si пленки SiO<sub>2</sub> [1,2]. Этот метод применяют не только для усиления краевой фотолюминесценции (ФЛ) [1,2], но и при изготовлении кремниевых солнечных батарей [2]. Недавно было обнаружено пассивирующее действие пленки SiO<sub>x</sub>, напыленной на c-Si p-типа проводимости термическим испарением моноокиси кремния в вакууме [3]. В этой работе показано, что после напыления этой пленки усиливается в 4–5 раз краевая  $\Phi \Pi$ , возбуждаемая сильно поглощаемым светом, и увеличивается ее относительная интенсивность в коротковолновой части спектра. Однако отжиг напыленной пленки на воздухе при температуре 600-1000°C приводит к сильному уменьшению интенсивности этой ФЛ в отличие от значительного ее увеличения при таком же отжиге в отсутствие пленки SiO<sub>r</sub>. Было высказано предположение, что одной из основных причин уменьшения интенсивности краевой ФЛ после отжига является формирование в результате взаимной диффузии кислорода и кремния на границе между c-Si и пленкой SiO<sub>x</sub> промежуточного слоя окисла, отличающегося по составу и свойствам от напыленной пленки  $SiO_x$ . Для выяснения причин вышеописанного изменения в люминесценции необходимо исследовать, как влияют напыление и отжиг пленки  $SiO_x$  на диаграмму энергетических зон в этой структуре, а также на электронные состояния на интерфейсе  $Si-SiO_x$  и в пленке  $SiO_x$ . Это и является целью данной работы.

Для этих исследований использовалась методика фотодеполяризационной спектроскопии (ФДПС), разработанная и успешно примененная для исследования электронных состояний в тонких пленках широкозонных высокоомных полупроводников [4,5]. Недавно была показана возможность применения этой методики и в случае аморфных пленок SiO<sub>x</sub> [6]. Насколько нам известно, до сих пор отсутствуют экспериментальные данные об изменениях, происходящих на границе между c-Si и нанесенной пленкой SiO<sub>x</sub> в процессе высокотемпературного отжига. В то же время эти данные представляют научный и практический интерес не только для этой структуры. Они могут быть полезными и при рассмотрении роли матрицы SiO<sub>x</sub> в усилении интенсивности ФЛ в ближней инфракрасной области спектра (700–900 нм) в пленках SiO<sub>x</sub> с нанокластерами Si, образующимися после высокотемпературного отжига [7], а также для получения эффективной электролюминесценции в оптоэлектронных устройствах на основе структуры c-Si-SiO<sub>x</sub> [8].

#### 2. Методика эксперимента

В данных исследованиях использовались пластины *c*-Si *p*-типа проводимости с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 1 Ом · см. На пластины, нагретые

<sup>¶</sup> E-mail: Vlasenko@isp.kiev.ua

597

до 150°С, напылялась пленка SiO<sub>x</sub> толщиной 0.5–1 мкм путем термического испарения моноокиси кремния в вакууме. Состав пленок, который определялся из результатов измерения показателя преломления и спектра оптического поглощения, был x = 1.2-1.3. Исследовались образцы, как неотожженные после напыления пленки SiO<sub>x</sub>, так и после их отжига на воздухе при температуре в интервале 650–1000°С.

Исследование электронных состояний в пленке SiO<sub>x</sub> и в области интерфейса c-Si–SiO<sub>x</sub> проводилось с использованием методики ФДПС [4,5]. Эта методика состоит в измерении спектра фотопроводимости (ФП), возникающей при освещении образца во внутреннем поляризационном поле без подключения источника напряжения. Такой метод исследования ФП позволяет, кроме определения энергии электронных переходов, получить информацию об искривлении зон и распределении потенциала в образце, которые обусловлены зарядом на поверхностных и объемных ловушках. Кроме того, возможно исследовать ФП при наличии диэлектрического слоя в образце.

Уменьшение сквозного темнового тока через образец и увеличение заряда на поверхности пленки SiO<sub>x</sub> достигалось нанесением на нее пленки хорошего диэлектрика (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) толщиной ~ 200 нм. На эту пленку напыляли полупрозрачный Аl-электрод, через который образец освещался монохроматическим светом, начиная с длиноволновой области спектра. Аl-электрод наносился в виде ячеек размером 0.15 × 0.6 см, что обеспечивало освещение всей ячейки светом на выходе монохроматора. Вторым электродом служила пластина c-Si. Омический контакт был нанесен на ее поверхность поблизости от исследуемой ячейки. Для освещения использовались лампа накаливания и монохроматор ЗМР-2. Фототок (*I*<sub>ph</sub>) измерялся электрометром. Его спектральная зависимость регистрировалась и обрабатывалась с использованием специально разработанной компьютерной программы. При регистрации спектра темновой ток вычитался. Коррекция на равное число тестирующих фотонов с разной длиной волны не проводилась.

Спектр ФП измерялся в двух состояних образца: 1) в равновесном состоянии, т.е. до приложения какоголибо напряжения или после длительного выдерживания в темноте, и 2) после зарядки образца путем кратковременного (20 с) приложения постоянного напряжения 30-40 В с полярностью "минус" на Si-электроде. Во втором состоянии спектр ФП регистрировался спустя 10 мин после выключения напряжения, когда изменение темнового тока, сильно возрастающего после зарядки, становилось незначительным за время регистрации спектра ФП. В равновесном состоянии величина и знак фототока в разных участках спектра ФП определяются полем, присущим самому образцу из-за искривления зон на интерфейсах и в области пространственного заряда. После зарядки образца распределение заряда, а следовательно, и поляризационного поля изменяются. Исследование происходящих после этого изменений в спектре  $\Phi\Pi$  дает дополнительную информацию для интерпретации природы особенностей в спектре  $\Phi\Pi$  в равновесном состоянии образца. Для выяснения вклада в спектр  $\Phi\Pi$  генерации фотоносителей в области интерфейса c-Si-SiO<sub>x</sub> измерялся также спектр  $\Phi\Pi$  пленки SiO<sub>x</sub>, нанесенной одновременно на стеклянную подложку с электродом In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Sn и диэлектрической пленкой Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 3. Результаты и их обсуждение

Спектр ФП образцов *c*-Si с нанесенной пленкой SiO<sub>x</sub>, неотожженных и отожженных при разной температуре, приведен на рис. 1 для равновесного состояния (кривые 1-4) и после зарядки образца путем приложения напряжения 30–40 В с отрицательной полярностью на Si-электроде (кривые 1'-4'). Для удобства сравнения изменений в спектральной зависимости ФП, происходящих в результате отжига и зарядки образца, спектр ФП нормирован на максимум фототока. Абсолютные значения максимального фототока приведены в таблице. В спектре ФП независимо от температуры отжига ( $T_{ann}$ ) в обоих состояниях образца есть две области с противоположным направлением фототока.



**Рис. 1.** Нормированный спектр фотопроводимости структуры *p*-Si/пленка SiO<sub>x</sub> до (1,1') и после отжига (2,2'-4,4'), измеренный в равновесном состоянии (1-4) и после зарядки напряжением с полярностью "минус" на Si-электроде (1'-4').

Максимальный фототок в исходном образце и после его отжига при разных температурах в равновесном состоянии (a) и после зарядки (б). Отношение фототока при hv = 1.1 эВ к максимальному фототоку в равновесном состоянии после такого же отжига. Площадь ячейки ~ 0.1 см<sup>2</sup>

$T_{\rm ann}$ °C	$I_{\rm ph}10^{-12}{ m A}$		$I_{\rm ph}(1.1{\rm \Im B})/I_{\rm ph}^{\rm max}$
	а	б	а
_	-4.5	-1.2	1
650	-3.8	-0.3	0.75
750	$^{-2}$	-0.1	0.5
1000	-2	1.1	0.1

В равновесном состоянии отрицательный фототок (движение электронов от электрода *c*-Si к Al-электроду) наблюдается в области энергии фотонов hv = 1 - 1.3 эВ, в которой поглощение света происходит преимущественно в Si. В этой области находится самый интенсивный в спектре максимум, положение которого зависит от температуры отжига. В спектре неотожженного образца его положение ( $\sim 1.1 \, \text{эB}$ ) соответствует ширине запрещенной зоны c-Si. При повышении T<sub>ann</sub> он смещается в сторону бо́льших hv и при  $T_{ann} = 1000^{\circ}C$  находится при 1.3 эВ. Смещение максимума сопровождается сильным уменьшением относительной величины фототока при hv < 1.1 эВ, где он был максимальным до отжига (см. таблицу). Положительный фототок значительно более слабый, чем отрицательный. Он наблюдается в области hv = 1.7 - 3.5 эВ, где значительно поглощает свет и пленка SiO<sub>x</sub>. В максимуме этого фототока коэффициент оптического поглощения в исследованных пленках равен  $10^4 \, \text{см}^{-1}$ .

Для интерпретации вида спектра ФП исходного (неотожженного) образца была рассмотрена его энергетическая диаграмма. На рис. 2, а приведена энергетическая диаграмма зон для равновесного состояния образца, построенная с учетом известных данных о ширине запрещенной зоны (Eg), положении уровня Ферми и сродстве к электрону для *с*-Si *p*-типа, пленок SiO<sub>x</sub> (x = 1.2 - 1.3) и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9–11]. Видно, что на интерфейсах  $Si-SiO_x$  и  $SiO_x-Y_2O_3$  зоны искривлены из-за различия работ выхода электронов контактирующих материалов. На обоих интерфейсах искривление зон соответствует обогащению электронами внешней поверхности интерфейсов, поскольку работа выхода для c-Si и Y2O3 больше, чем для пленки SiO<sub>x</sub>. Такое искривление зон обусловливает разное направление внутреннего поля на интерфейсах. Это объясняет наличие отрицательного фототока в области интерфейса c-Si-SiO<sub>x</sub> и положительного — в верхней части пленки SiO<sub>r</sub>. Наличие в отрицательном фототоке одного максимума при hv, равной Е<sub>g</sub> кремния, обусловлено тем, что фотогенерация носителей заряда происходит только в кремниевой части интерфейса. Свет в этой области спектра не поглощается в SiO<sub>x</sub>. Подтверждением того, что максимум отрицательного фототока обусловлен генерацией носителей заряда в *c*-Si, является отсутствие тока в этой области в случае нанесения пленки SiO<sub>x</sub> не на *c*-Si, а на подложку с электродом In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Sn. Отрицательный фототок значительно больше, чем положительный, несмотря на бо́льшую разность работ выхода на интерфейсе SiO<sub>x</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это объясняется, во-первых, малым временем жизни носителей заряда в аморфной пленке SiO<sub>x</sub> и, во-вторых, противоположным знаком поля в ее нижней и верхней частях.



**Рис. 2.** Энергетическая диаграмма зон исследованной структуры *p*-Si/пленка SiO<sub>x</sub>/пленка Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в равновесном состоянии (*a*) и после зарядки напряжением с полярностью "минус" на Si-электроде (*b*).



Рис. 3. Типичное изображение поверхности использовавшихся пластин Si, полученное на атомно-силовом микроскопе.

Смещение максимума отрицательного фототока в спектре отожженных образцов в равновесном состоянии можно было бы объяснить уменьшением вероятности безызлучательной рекомбинации генерированных носителей на поверхности c-Si. Именно так объясняют смещение в коротковолновую область максимума собственной ФП на краю фундаментальной полосы поглощения, наблюдающееся во многих полупроводниках [12]. Такому объяснению смещения в спектрах ФП исследованных нами образцов противоречат два факта. Во-первых, уменьшение вероятности безызлучательной рекомбинации на поверхности не должно приводить к наблюдавшемуся уменьшению относительной величины I<sub>ph</sub> в области, где оно было максимальным до отжига  $(h\nu \le 1.1\, \text{эB})$ . Во-вторых, ее уменьшение должно сопровождаться увеличением интенсивности фотолюминесценции (ФЛ), возбуждаемой в приповерхностной области *с*-Si. Однако, как показано в [3], отжиг образцов *c*-Si с нанесенной пленкой SiO<sub>x</sub> при температуре 650-1000°С приводит к сильному ослаблению краевой ФЛ, возбуждаемой сильно поглощаемым светом. Следовательно, наблюдавшееся нами после отжига образцов смещение максимума фототока, обусловленного зона-зонными переходами в c-Si, следует объяснять иначе. Известна еще одна причина увеличения ширины запрещенной зоны и коротковолнового смещения краевой ФЛ кремния. Она заключается в квантоворазмерном эффекте при переходе от массивного Si к нанокластерам Si в диэлектрической среде, в частности в матрице SiO<sub>x</sub> [7,13-16]. Кластеры Si, окруженные окислом, могут образовываться на поверхности c-Si с нанесенной пленкой SiO<sub>x</sub> при высокотемпературном отжиге вследствие диффузии кислорода из пленки, а Si — в пленку. Одним из подтверждений такой диффузии является обнаруженное в работе [17] обогащение кремнием нижней части пленки  $SiO_x$ , граничащей с *c*-Si, после отжига при 1100-1200°С. Диффузия происходит не однородно, а преимущественно по дефектам и дислокациям, которые остаются на поверхности c-Si после ее механической полировки. В результате на границе между *с*-Si и пленкой SiO<sub>x</sub> образуется тонкий слой окисла с кластерами Si на месте дефектов, который по составу и свойствам отличается от пленки SiO<sub>r</sub>. Размер кластеров в этом слое зависит от размеров исходных дефектов и T<sub>ann</sub>. Исследование поверхности использовавшихся пластин c-Si с помощью атомно-силового микроскопа показало, что в исходном состоянии большая часть поверхности довольно гладкая со средним квадратичным отклонением высот, равным ~ 0.2 нм, и максимальным  $\sim 1$  нм (рис. 3). Однако имеется множество более крупных дефектов, в виде бугорков с размерами у основания от 10 до 100 нм и высотой  $\leq$  15 нм. Окисление их поверхности при диффузии кислорода из пленки SiO<sub>x</sub> приводит к уменьшению их размера, тем большему, чем выше  $T_{ann}$ . При  $T_{ann} = 1000^{\circ}$ С размер кластеров становится порядка 5 нм, судя по смещению в сторону бо́льших энергий на 0.2 эВ зона-зонного максимума в спектре ФП. Такая величина смещения соответствует теоретическим оценкам для ширины запрещенной зоны [13,16] и экспериментально наблюдавшемуся положению максимума краевой ФЛ [13-16] в случае нанокластеров Si с размерами  $\leq 5$  нм в окисном окружении. Возникновение на поверхности *с*-Si нанокластеров Si, окруженных окислом, может быть одной из основных причин значительного ослабления краевой ФЛ с-Si в исследованных образцах после отжига при 650-1000°С (рис. 4). Нанокластеры Si, являясь дополнительным каналом интенсивной рекомбинации носителей заряда, уменьшают квантовый выход краевой ФЛ, возбуждаемой



**Рис. 4.** Спектры фотолюминесценции пленки SiO<sub>x</sub>, нанесенной на *p*-Si термическим испарением SiO в вакууме, до (1) и после ее отжига (2–4).  $T_{ann}$ , °C: 2 — 650, 3 — 750, 4 — 1000.

вблизи поверхности. Сильное уменьшение после отжига фототока при hv = 1.0-1.1 эВ (см. таблицу) можно объяснить меньшей контактной разностью потенциалов на границе между *c*-Si и образовавшимся слоем, чем на интерфейсе *c*-Si-SiO<sub>x</sub>. Из-за большого избытка Si в этом слое его электронные свойства, в частности работа выхода, меньше отличаются от свойств "материнского" Si.

После зарядки исследованных образцов *c*-Si-SiO<sub>x</sub> спектр ФП существенно изменяется. Изменения в спектре после приложения напряжения с полярностью "минус" на Si-электроде следующие (рис. 1, кривые 1'-4'). Отрицательный фототок сильно уменьшается (см. таблицу) и изменяется его спектральная зависимость. Максимум, наблюдавшийся в случае равновесного состояния, или сильно уменьшается, или совсем исчезает, но появляется новый максимум при ~ 1.4 эВ и отрицательный фототок в области 1.5-1.7 эВ. Положительный фототок в области больших энергий фотонов увеличивается по отношению к отрицательному фототоку и максимум его становится основным в спектре после отжига при 1000°С. Однако абсолютная его величина мало изменяется после зарядки образца. Кроме того, небольшой максимум положительного фототока возникает при ~ 1.05 эВ. Указанные выше изменения в спектре слабее выражены в неотожженном образце, в котором не удается получить устойчивый поляризационный заряд после зарядки. Очень большой темновой ток, наблюдающийся сразу после зарядки, быстро уменьшается на несколько порядков величины. Это свидетельствует о наличии в неотожженных пленках SiO<sub>x</sub> большого количества мелких электронных ловушек, которые захватывают электроны во время зарядки, но затем с большой вероятностью термически опустошаются.

Изменения в спектре ФП после зарядки образца объясняются тем, что во время приложения напряжения с отрицательной полярностью на Si-электроде электроны с поверхностных состояний на интерфейсе *c*-Si-SiO<sub>r</sub> и с мелких электронных состояний в пленке SiO<sub>x</sub> движутся к верхнему интерфейсу. При этом они захватываются на более глубокие ловушки в пленке SiO<sub>r</sub> (в первую очередь в ее нижней части) и главным образом на поверхностных состояниях интерфейса SiO<sub>x</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ловушках вблизи него. Кроме того, из-за наличия сильного поля в области интерфейса *c*-Si-SiO<sub>x</sub> возможно туннелирование электронов из валентной зоны c-Si на локальные уровни или в зону проводимости пленки SiO<sub>x</sub>. В результате в приповерхностной части *с*-Si образуется положительный заряд. Таким образом, зарядка приводит к перераспределению внутреннего поля в образце, что иллюстрируется энергетической диаграммой зон на рис. 2, b. Поле вблизи границы c-Si-SiO<sub>x</sub>, которое обусловливает сильный отрицательный фототок до зарядки, сильно уменьшается, но усиливается поле с таким же направлением в нижней части пленки SiO<sub>x</sub>. В то же время усиливается противоположно направленное поле в верхней части пленки и появляется слабое поле с таким же направлением в приповерхностной области *c*-Si. В результате такого перераспределения поля исчезает или сильно ослабляется фототок, генерируемый в области нижнего интерфейса в равновесном состоянии, усиливается фототок, присущий пленке  $SiO_x$ , и появляется слабый положительынй фототок в результате зоназонного перехода в *c*-Si.

В спектре  $\Phi\Pi$  отожженных пленок SiO<sub>x</sub>, кроме фототока, обусловленного переходами в матрице SiO<sub>x</sub> ( $h\nu \ge 1.8$  эВ), наблюдается фототок при hv = 1.3 - 1.8 эВ, связанный с дефектами и наночастицами Si, которые образуются в пленке SiO<sub>x</sub> при отжиге. В этой области в спектре ФП после отжига при всех температурах имеет место максимум отрицательного фототока при 1.4 эВ, а после отжига при 650 и 750°С также немонотонность при 1.7-1.75 эВ. Эти особенности коррелируют с максимумами полос в спектрах ФЛ, наблюдаемых при 1.35 и 1.65 эВ (рис. 4). Полоса ФЛ при 1.65 эВ исчезает после отжига при 1000°C, но появляется неэлементарная полоса, разложение которой на гауссовы компоненты дает 2 полосы с максимумами при 1.35 и 1.55 эВ. Первая из этих полос соответствует максимуму в спектре ФП этого образца при 1.4 эВ. Аналог второй полосы ФЛ в спектре ФП не наблюдается, вероятно, из-за изменения знака фототока в этой области. Наличие двух направлений фототока в пленках SiO<sub>r</sub> и небольшое его значение является результатом наличия двух областей с противоположным направлением внутреннего поля, а также градиента концентрации наночастиц Si и дефектов в матрице. Детальный анализ спектров ФП и ФЛ пленок SiO<sub>x</sub> будет предметом отдельного сообщения.

#### 4. Заключение

Применение методики ФДПС для исследования спектров ФП пластин *p*-Si с нанесенной пленкой SiO<sub>x</sub> позволило выявить наличие искривления зон на интерфейсе c-Si–SiO<sub>x</sub>, соответствующее обогащению электронами кремниевой части этой границы. Такое искривление зон препятствует диффузии электронов из *c*-Si на поверхность, т.е. безызлучательной рекомбинации их на поверхностных состояниях. Это является, очевидно, одним из основных факторов, обусловливающих обнаруженное недавное усиление краевой ФЛ *c*-Si после нанесения пленки SiO<sub>x</sub> [3].

В области интерфейса c-Si–SiO<sub>x</sub> генерируются фотоносители в результате зона-зонного перехода в приповерхностной области c-Si, с которыми связан основной максимум при 1.1 эВ в спектре ФП исходного образца в его равновесном состоянии. Смещение этого максимума в сторону бо́лыших энергий фотонов после отжига образца при 650–1000°С нельзя объяснить уменьшением вероятности безызлучательной рекомбинации на поверхностных состояниях c-Si, так как оно сопровождается уменьшением фототока при  $hv \leq 1.1$  эВ и сильным ослабление краевой ФЛ в приповерхностной области c-Si. Предложенное объяснение этого смещения основывается на квантово-размерном эффекте при образовании нанокластеров Si в матрице SiO<sub>x</sub>. Кластеры Si в окисном окружении могут образовываться на поверхности c-Si с нанесенной пленкой SiO<sub>x</sub> при высокотемпературном отжиге вследствие диффузии кислорода из пленки. Диффузия происходит не однородно, а преимущественно по дефектам и дислокациям, имеющимся на поверхности *c*-Si после ее механической полировки. В результате на поверхности образуется тонкий слой окисла с кластерами Si на месте дефектов, который по составу и свойствам отличается от пленки SiO<sub>r</sub>. Размер кластеров зависит от размера исходных дефектов и температуры отжига. Из сравнения величины смещения максимума в спектре ФП с известными теоретическими и экспериментальными данными о влиянии квантоворазмерного эффекта на Eg и краевую ФЛ с-Si следует, что при  $T_{\rm ann} = 1000^{\circ}{\rm C}$  размер кластеров Si равен 4-5 нм. Возникновение на поверхности *c*-Si нанокластеров Si является дополнительным эффективным каналом рекомбинации носителей заряда, может быть одной из основных причин наблюдавшегося сильного ослабления краевой ФЛ *с*-Si после высокотемпературного отжига.

Наблюдавшееся изменение спектра ФП после зарядки образца напряжением с полярностью "минус" на Si-электроде обусловлено ослаблением поля на интерфейсе c-Si–SiO<sub>x</sub> и усилением его в пленке SiO<sub>x</sub>, особенно в ее верхней части. Поэтому фототок, обусловленный переходами вблизи поверхности c-Si, сильно уменьшается, а доминирующим становится фототок, связанный с переходми в матрице SiO<sub>x</sub> (hv = 1.8-3.5 эВ) и с участием дефектов и нанокластеров Si, образовавшихся в ней после отжига (hv = 1.3-1.8 эВ).

### Список литературы

- V.Yu. Timoshenko, A.B. Petrenko, Th. Dittrich, W. Füssel, J. Rappich. Thin Sol. Films, 364, 196 (2000).
- [2] J. Zhao, A. Wang, P. Altermatt, M.A. Green. Appl. Phys. Lett., 66 (26), 3636 (1995).
- [3] Н.А. Власенко, Н.В. Сопинский, Е.Г. Гуле, Л.И. Велигура, В.Я. Братусь, Р.С. Мельник, З.Л. Денисова, М.А. Мухльо. В сб.: Оптоэлектроника и полупроводниковая техника (Киев, Наук. думка, 2010) вып. 45, с. 76–82.
- [4] N.A. Vlasenko, A.I. Beletskii, Z.L. Denisova, Ya.F. Kononets, L.I. Veligura. Proc. SPIE, 3359, 512 (1998).
- [5] N.A. Vlasenko, P.F. Oleksenko, Z.L. Denisova, M.O. Mukhlyo, L.I. Veligura. Phys. Status Solidi B, 245 (11), 2550 (2008).
- [6] Н.А. Власенко, П.Ф. Олексенко, З.Л. Денисова, Л.И. Велигура, М.А. Мухльо. Оптоэлектрон. и полупроводн. техн., 43, 98 (2008).
- [7] U. Kahler, H. Hofmeister. Appl. Phys., 74 (1), 13 (2002).
- [8] M. Sopinskyy, V. Khomchenko. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 7 (2), 97 (2003).
- [9] А.П. Барабан, В.В. Булавинов, П.П. Коноров. Электроника слоев SiO<sub>2</sub> на кремнии (Л., Изд-во ЛГУ, 1988) с. 304.

- [10] Y. Maehara, T. Goto, K. Tsutsumi, K. Ogawa, T. Komiyama, T. Senga, T. Kasahara. US Patent Application No. 20090057659 (05.03.2009).
- [11] P.S. Das, G.K. Dilapati, D.Z. Chi, A. Biswas, C.K. Maiti. Appl. Surf. Sci., 256, 2245 (2010).
- [12] Г.П. Пека. Физические явления на поверхности полупроводников (Киев, Выща шк., 1984) гл. 6, с. 92.
- [13] N.A. Hill, K.B. Whaley. J. Electron. Mater., 25 (2), 269 (1996).
- [14] L. Pavesi. J. Phys.: Condens. Matter, 15, R1169 (2003).
- [15] J. Heitmann, F. Muller, M. Zacharias, U. Gosele. Adv. Mater., 17 (7), 795 (2005).
- [16] V.A. Belyakov, V.A. Burdov, R. Lockwood, A. Meldrum. Adv. Opt. Technol., 2008, Article ID 279502, 32 pages (2008).
- [17] L. Khomenkova, N. Korsunska, M. Sheinkman, T. Stara. Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron, 10 (4), 21 (2007).

Редактор Т.А. Полянская

## Electronic states on silicon surfase after deposition and annealing of SiO<sub>x</sub> film

N.A. Vlasenko, P.F. Oleksenko, Z.L. Denisova, N.V. Sopinskii, L.I. Veligura, E.G. Gule, O.S. Lintvin, M.A. Mukhlyo

Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 03028 Kiev, Ukraine

Abstract For the purpose to clear up energy band diagram on c-Si–SiO<sub>x</sub> film interface and the change of electronic states there after annealing of the film, the spectrum of photoconduction, arising in polarization field of charges on surface states and film bulk traps, was measured. It was shown that there is band bending on the  $Si-SiO_x$  interface with the electron enrichment of Si surface. For the equilibrium state, the photocurrent maximum at 1.1 eV is due to band-to band transitions within the Si part of the interface. Sample annealing results in a shift of the maximum toward higher energies with the annealing temperature in the range of 650-1000°C. The shift is followed by the significant diminution of the photocurrent at  $\leq 1.1$  eV and weakining of edge photoluminescence near by the Si surface. The revealed changes are explained by the formation on the  $c-Si-SiO_x$  film boundary an oxide layer with Si nanoclusters in consequence of diffusion of oxygen from the  $SiO_x$  film, which occurs mainly through defects on the Si surface. In the photoconduction spectrum of the samples charged by a voltage with the polarity of "minus" on Si electrode, electronic transitions within the  $SiO_x$  film were revealed, which stem from matrix electron states as well as from the states of defects and Si nanoclusters existing in the film.