

## НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИЙ ОКСИД КРЕМНІЮ $\text{SiO}_x$ ( $x < 2$ )

О.В. Філоненко, В.В. Лобанов

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, [filonenko\\_ov@ukr.net](mailto:filonenko_ov@ukr.net)

Огляд присвячено аналізу експериментально і теоретично отриманих даних щодо методів синтезу, структури та властивостей нестехіометричного оксиду кремнію  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) в широкому діапазоні вмісту кисню. Описано основні області застосування субоксиду кремнію в мікро- та оптоелектроніці, зокрема, при виготовленні сонячних елементів. Розглянуто переваги та недоліки основних теоретичних моделей, що використовуються при дослідженні властивостей  $\text{SiO}_x$  матеріалів – моделі випадкових зв'язків і моделі випадкових сумішей. Показано, що жодна з цих моделей не дозволяє відтворити положення лінії  $\text{Si}2p$ -основного рівня зразків  $\text{SiO}_x$  при різних значеннях  $x$  в експериментально отриманому фотоелектронному спектрі. Описана також так звана проміжна модель, результат застосування якої дає наочну двовимірну картину елементного складу поверхні та залежність положень дна зони провідності і верхнього рівня валентної зони зразків  $\text{SiO}_x$ . Отримано і проаналізовано ІЧ-спектри різних зразків  $\text{SiO}_x$ , що дозволило використовувати коливальну спектроскопію для встановлення їхніх структурних особливостей і визначення концентрації кисню в них. Проаналізовано енергетичні ефекти реакцій диспропорціонування  $\text{Si}^{2+} + \text{Si}^{2+} \rightarrow \text{Si}^+ + \text{Si}^{3+}$  та  $\text{Si}^+ - \text{Si}^{3+} \rightarrow \text{Si}^0 - \text{Si}^{4+}$ , в межах яких з'являється можливість пояснити механізм утворення нанокластерів кремнію в об'ємній фазі  $\text{SiO}_x$ . Результати розрахунків методом теорії функціоналу густини показали, що тетраедричне оточення атома Силіцію атомами  $\text{Si}$  стає можливим лише при наявності понад 5 цих атомів в кластері.

**Ключові слова:** нестехіометричний оксид кремнію, нанокластери кремнію, модель випадкових зв'язків, модель випадкових сумішей, фотоелектронні та ІЧ - спектри, квантовохімічні методи розрахунку.

### Вступ

Аморфний кремній субоксид  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) – одна із форм оксиду кремнію. Як і всі аморфні фази, структури  $\text{SiO}_x$  не мають дальнього порядку, чи добре визначеної атомної будови та є термодинамічно менш стійкими в порівнянні з кристалічними фазами. Нестехіометричний оксид кремнію  $\text{SiO}_x$  – нестабільна фаза, яка тривалий час може зберігатися при кімнатній температурі. В основному вона зустрічається на межі поділу фаз між кристалічними кремнієм та його діоксидом  $\text{SiO}_2$ . Внаслідок деформації кристалічної ґратки та зміни в складі  $\text{SiO}_x$  характеризуються властивостями, відмінними від притаманних кристалічним аналогам і також міжфазній границі  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  багатофазних систем [1]. Перші дослідження  $\text{SiO}_x$  проведено ще в 1970-х роках та запропоновано його перші структурні моделі [2].

На сьогодні плівки нестехіометричного оксиду кремнію  $\text{SiO}_x$  широко застосовуються в приладах мікроелектроніки та оптоелектроніки як сонячні елементи (СЕ) [3]. Це обумовлено можливістю зміни параметрів плівок за різних умов їх синтезу. Можна отримувати плівки, які різняться і за електричними (провідність), і за оптичними властивостями (показник заломлення, оптична ширина забороненої зони).

Пористі плівки  $\text{SiO}_x$  є перспективними матеріалами для мікро- та наноелектроніки, оскільки можуть бути використанні як діелектрики, які характеризуються невеликою

відносно діелектричною проникністю ( $k = \epsilon/\epsilon_0 < 3,9$ ) ( $\epsilon$  – діелектрична проникність матеріалу,  $\epsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму), що дозволяє замінити стандартний діелектрик  $\text{SiO}_2$  ( $k = 3,9$ ). Тонкі плівки субоксиду кремнію знаходять застосування як міжшарова ізоляція в інтегральних схемах для підвищення швидкості поширення сигналів та зменшення діелектричних втрат [4].

У фотовольтаїці тонкі плівки аморфного гідрогенізованого субоксиду кремнію  $\alpha\text{-Si}_x\text{:H}$  широко використовуються як допоміжні шари в тонкоплівкових кремнієвих СЕ і кремнієвих СЕ на гетеропереході [5–7]. Актуальними на сьогодні є дослідження, які направлені на з'ясування умов використання  $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$  як основного світлопоглинаючого шару верхньої частини багатоперехідних тонкоплівкових СЕ [8–10]. Оптична ширина забороненої зони ( $E_g$ )  $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$  більша, ніж у аморфного гідрогенізованого кремнію, крім того, вона легко варіюється за рахунок зміни вмісту кисню в плівці, що дозволяє підібрати оптимальне значення  $E_g$ . Тому СЕ на основі  $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$  ефективно застосовують в короткохвильовій області спектру сонячного випромінювання. Плівки аморфного гідрогенізованого субоксиду кремнію можна використовувати також як вихідний матеріал для створення нанокластерів кремнію (Si-НК) в матриці субоксиду чи оксиду кремнію [11].

Аморфні плівки з нанокластерами кремнію є новими перспективними матеріалами як з точки зору фізики та технології, так і можливих практичних застосувань. На основі таких структур можуть бути створені світловипромінюючі прилади кремнієвої фотоніки [12], а Si-НК, вбудовані в  $\text{SiO}_2$ , знайшли застосування при заміні монолітних плаваючих затворів у флешпам'яті [13]. Обговорювалась потенційна можливість створення одноелектронних і спітронних приладів на основі кремнієвих нанокластерів [14].

Завдяки розмірному квантуванню плівкам  $\text{SiO}_x$  з нанокластерами кремнію притаманна фотолюмінесценція (ФЛ). Оптичні властивості таких плівок визначаються концентрацією та розмірами нанокластерів Si в широкозонній матриці [15]. Так, існування Si-НК в плівках  $\alpha\text{-SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) забезпечує ефективне випромінювання світла при кімнатній температурі в видимій і ближній інфрачервоній областях спектру, що відкриває нові технологічні можливості низькотемпературного формування світловипромінюючих структур [16].

Незважаючи на численність робіт щодо дослідження характеристик виявлених смуг ФЛ, зумовлених утворенням нанокристалітів кремнію, природа випромінювання світла в видимій області спектру даними структурами досі є дискусійною. Основними питаннями є механізм випромінювання, а саме: відбувається воно за рахунок рекомбінації електронно-діркових пар безпосередньо в нанокристалітах кремнію, в яких електронна структура модифікована в результаті квантово-розмірного ефекту, чи в результаті виходу носіїв заряду на межу кремній/субоксид кремнію і їх локалізації на певних центрах, де може мати місце рекомбінація [16].

Попри те, що вивченням аморфного  $\text{SiO}_x$  займаються вже більше 40 років, ця сфера досліджень залишається актуальною як з фундаментальної, так із технологічної точки зору. Зокрема, на сьогоднішній день не існує універсальної моделі для опису будови шарів  $\text{SiO}_x$ .

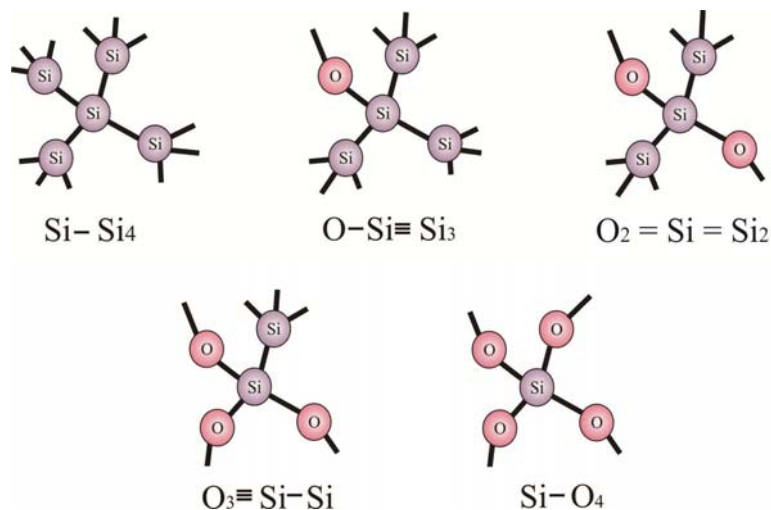
### Структура $\text{SiO}_x$ – теоретичні моделі

Для опису будови нестехіометричних оксидів кремнію  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) існує дві основні (граничні) моделі: модель випадкових зв'язків (Random Bonding – RB) [3, 17] та модель випадкових сумішей (Random Mixture – RM) [17, 18]. Незважаючи на те, що в основі цих моделей лежать різні уявлення щодо структури  $\text{SiO}_x$ , спільним для них є:

- кожен атом Si координований чотирма атомами;
- кожен атом O координований двома атомами Силіцію;
- атоми O не зв'язані один з одним;

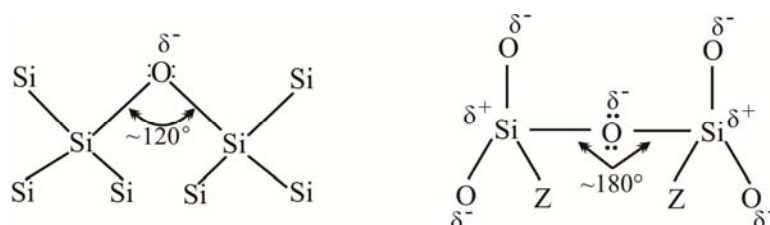
- середнє значення кута Si–O–Si складає 144°;
- середнє значення кута O–Si–O складає 109,5°;
- довжина зв'язку Si–O становить 1,62Å;
- довжина зв'язку Si–Si становить 2,35Å.

Таким чином, для чотирьохкоординованого атома Силіцію можливими є п'ять конфігурацій зв'язування (рис. 1). В чистому кремнії атом Si координований чотирма іншими атомами Силіцію (Si–Si<sub>4</sub>); почергова заміна оточуючих атомів Si на атоми O призводить до утворення різних конфігурацій зв'язування (див. рис. 1), в кінцевому результаті атом Силіцію оточений чотирма атомами Оксигену (Si–O<sub>4</sub>), що відповідає стехіометричному діоксиду кремнію SiO<sub>2</sub>.



**Рис. 1.** Можливі конфігурації зв'язування атома Si в моделі випадкових зв'язків.

Заміщення атомів Силіцію атомами Оксигену в решітці  $\alpha$ -Si супроводжується певними змінами в розташуванні сусідніх атомів. Це зумовлено різними значеннями електронегативності, валентності та маси атомів Si та O. Спільні електронні пари хімічних зв'язків Si–O зміщуються вздовж них в сторону атомів з більшою електронегативністю – атомів Оксигену, які набувають частковий негативний заряд  $\delta^-$ , а атоми Силіцію характеризуються частковим позитивним зарядом  $\delta^+$  (рис. 2). Загальна кількість сусідніх атомів Оксигену та Силіцію ( $n$ ) в тетраедричній координаційній сфері кожного атома Силіцію визначає його формальну ступінь окиснення ( $n^+$ ). Таким чином, різні стани окиснення силіцію від Si<sup>0</sup> до Si<sup>4+</sup> детектуються методами ІЧ- та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії в сполуках SiO<sub>x</sub> [19, 20]. На довжину зв'язків Si–Si чи Si–O впливає значення  $n^+$  та тип просторового розподілу  $n$  атомів Оксигену навколо центрального атома Силіцію.



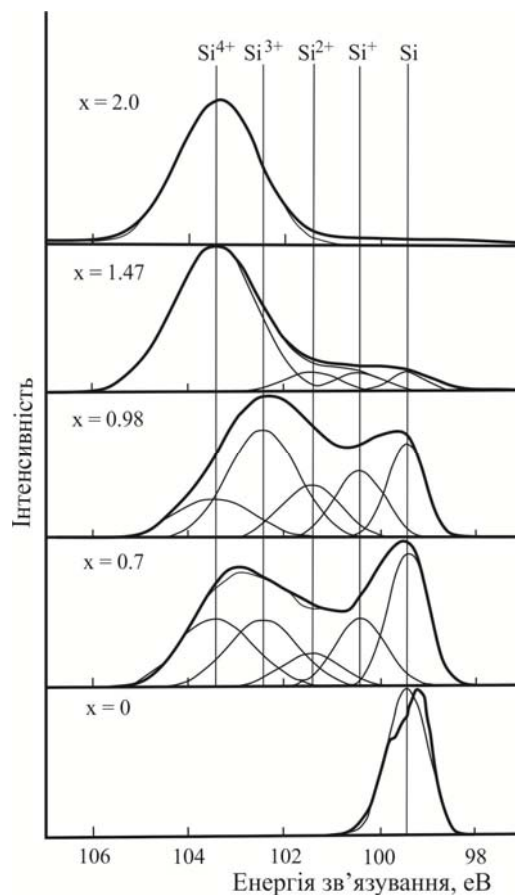
**Рис. 2.** Зміна значення валентного кута Si–O–Si при заміщенні атомів Силіцію атомами Оксигену; Z позначає або атом Si, або атом O [18].

Використовуючи неемпіричні квантовохімічні розрахунки надрешіток Si/SiO<sub>2</sub> в роботі [21] було показано, що довжини зв'язків Si–Si та Si–O частково окиснених атомів Силіцію відмінні від відповідних довжин в кристалічних решітках α-Si та SiO<sub>2</sub>. Наприклад довжина зв'язку Si<sup>1+</sup>–Si<sup>n+</sup> становить 2,39 Å при  $n = 2$  і 2,30 Å при  $n = 0$ , а довжина зв'язку Si<sup>n+</sup>–O – 1,65 Å при  $n = 1$  та 1,61 Å при  $n = 3$ .

В моделі випадкових зв'язків припускається, що SiO<sub>x</sub> складається із п'яти сортів тетраедрів SiO<sub>n</sub>Si<sub>4-n</sub>, де  $n = 0, 1, 2, 3, 4$  (рис. 1), які мають статистичний розподіл. Згідно даної моделі ймовірність  $W_n^{RB}$  наявності певного тетраедра SiO<sub>n</sub>Si<sub>4-n</sub> в SiO<sub>x</sub> залежить від стехіометричного складу і визначається за формулою [3, 22, 23]

$$W_n^{RB}(x) = \frac{4!}{n!(4-n)!} \left(\frac{x}{2}\right)^n \left(1 - \frac{x}{2}\right)^{4-n}. \quad (2)$$

На рис. 3 наведено п'ять експериментальних фотоелектронних спектрів Si2*p*-рівня в SiO<sub>x</sub>, з якого видно, що піку Si<sup>4+</sup>, який належить фазі α-SiO<sub>2</sub>, відповідає енергія 103,5 еВ, а піку Si у фазі α-Si – 99,5 еВ. Збільшення вмісту кисню в SiO<sub>x</sub> супроводжується зміщенням Si2*p*-піку в сторону вищих енергій зв'язку. З аналізу фотоелектронних спектрів Si2*p*-рівня в SiO<sub>x</sub> шарах, отриманих різними методами, зроблено висновок, що зсув енергії зв'язування для атомів Силіцію з різним ступенем окиснення Si<sup>n+</sup> ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ) приблизно становить 1 еВ на одну одиницю значення заряду  $n^+$  [20, 23].



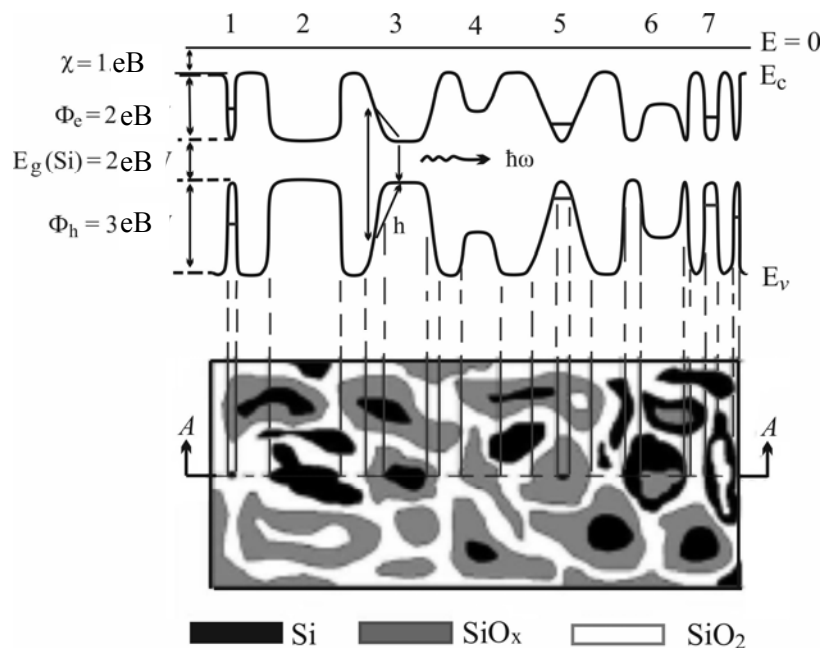
**Рис. 3.** Експериментальні фотоелектронні спектри Si2*p*-рівня в SiO<sub>x</sub> (жирна лінія) та результати їх розкладу на компоненти (тонкі лінії) для визначення складу плівок. Символами Si<sup>4+</sup>, Si<sup>3+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>+</sup>, Si позначені максимуми піків, які відповідають тетрадрам SiO<sub>4</sub>, SiSiO<sub>3</sub>, SiSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, SiSi<sub>3</sub>O і SiSi<sub>4</sub> відповідно [3].

Модель випадкових сумішей базується на припущенні, що  $\text{SiO}_x$  складається з двох фаз: аморфного кремнію ( $\alpha\text{-Si}$ ) та стехіометричного оксиду  $\text{SiO}_2$ , тобто з тетраедрів  $\text{SiSi}_4$  і  $\text{SiO}_4$ . Ймовірність знаходження цих тетраедрів визначають наступним чином [3]:

$$W_0^{RM}(x) = \left(1 - \frac{x}{2}\right) \quad W_4^{RM}(x) = \left(\frac{x}{2}\right). \quad (3)$$

Як правило, при низьких температурах синтезу (менше  $300^\circ\text{C}$ ) структура  $\text{SiO}_x$  добре описується моделлю RB, більш високі температури синтезу сприяють фазовому розділенню в шарах  $\text{SiO}_x$ , а це означає, що такі шари повинні краще відповідати моделі RM.

В роботі [3] проведено порівняння експериментально отриманих фотоелектронних спектрів  $\text{Si}2p$ -рівня шарів  $\text{SiO}_x$  із теоретично розрахованими спектрами на основі моделей RB та RM; виявилось, що ні модель RB, ні модель RM не описує експериментальні спектри. Для відтворення експериментальних фотоелектронних спектрів автори [24] запропонували проміжну модель (Intermediate Model – IM), яка припускає присутність окремих фаз аморфного кремнію  $\alpha\text{-Si}$  та стехіометричного оксиду  $\text{SiO}_2$ , а також субоксидів, що складаються із тетраедрів  $\text{Si}-(\text{Si}_{4-n}\text{O}_n)$ ,  $n = 1-3$ . За даною моделлю мають місце локальні флуктуації хімічного складу  $\text{SiO}_x$ , які ведуть до зміни ширини забороненої зони. Наприклад, в роботі [22] показано, що хімічний склад плівок оксиду кремнію може бути однаковим ( $\text{SiO}_{1,94}$ ), в той час як величина забороненої зони змінюється в діапазоні  $5,0-7,5$  еВ. На рис. 4 наведено енергетичну діаграму  $\text{SiO}_x$  для перерізу  $A-A$ .



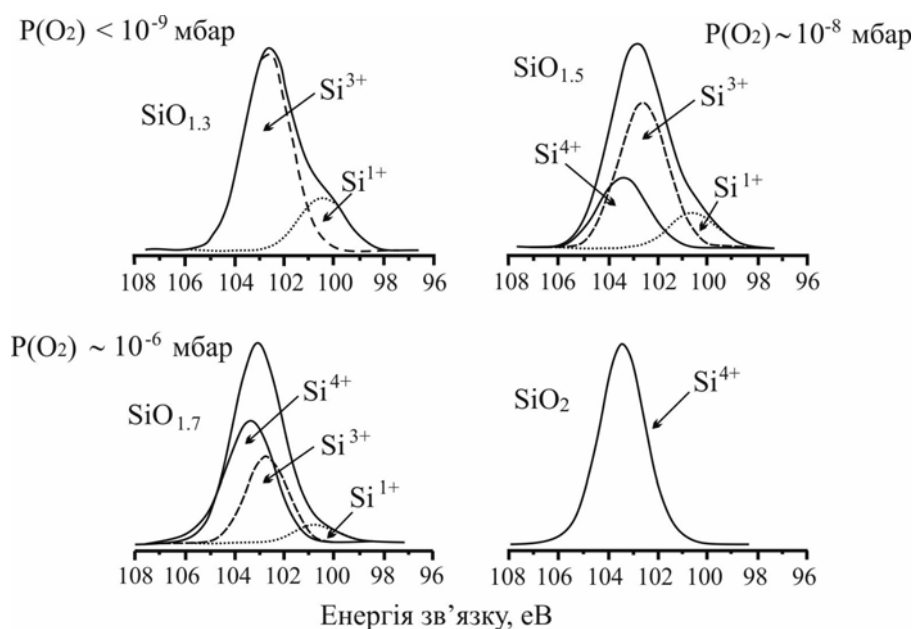
**Рис. 4.** ІМ-модель: схематична двовимірна картина зміни складу та енергетична діаграма  $\text{SiO}_x$  для перерізу  $A-A$ .  $\text{SiO}_2$  – позначено білим кольором,  $\alpha\text{-Si}$  – чорним, субоксиди кремнію – сірим.  $\Phi_e$ ,  $\Phi_h$  – бар'єри для електронів та дірок на межі  $\alpha\text{-Si}/\text{SiO}_2$  відповідно.

Горизонтальна лінія ( $E = 0$ ) позначає початок відліку енергії електрона в одноелектронному наближенні (енергія вакууму). Символами  $E_c$  та  $E_v$  позначені відповідно дно зони провідності та верх валентної зони в  $\text{SiO}_x$ . Як відомо, ширина забороненої зони стехіометричного оксиду кремнію  $\text{SiO}_2$  складає  $8$  еВ [20], її зменшення свідчить про локальне збільшення концентрації кремнію в  $\text{SiO}_x$ . Найменша ширина забороненої зони

( $E_g = 1,6$  eV) відповідає кремнієвій фазі. Таким чином, максимальний масштаб флуктуацій потенціалу для електронів складає 2,6 eV, а для дірок 3,8 eV. Ширина забороненої зони аморфного  $\text{SiO}_x$  лежить в діапазоні 1,6 – 8,0 eV. Субоксид кремнію є модельною системою з великомасштабними флуктуаціями потенціалу, які обумовлені локальними просторовими флуктуаціями ширини забороненої зони. Зміна ширини забороненої зони в такій моделі спричинена локальними флуктуаціями хімічного складу  $\text{SiO}_x$ , можливі варіанти якого зображені на рис. 4 [25].

Вищенаведені моделі RB, RM та IM застосовують для опису експериментальних спектрів  $\text{Si}2p$  рівнів нестехіометричних оксидів  $\text{SiO}_x$ . З методів дослідження структури та ближнього порядку  $\text{SiO}_x$  змінного складу найширшого використання набули такі методи, як фотоемісія, ІЧ- та рентгенівська фотоелектронна спектроскопія.

В роботі [23] методами фотоемісії та рентгенівської адсорбційної спектроскопії досліджено структуру  $\text{SiO}_x$  матеріалів. На рис. 5 наведено серію  $\text{Si}2p$  фотоелектронних спектрів тонких плівок  $\text{SiO}_x$ , отриманих шляхом випаровування  $\text{SiO}$  при збільшенні парціального тиску  $\text{O}_2$ .



**Рис. 5.** Рентгенофотоелектронні спектри тонких плівок  $\text{SiO}_x$  різної стехіометрії в інтервалі енергій 96–108 eV [23].

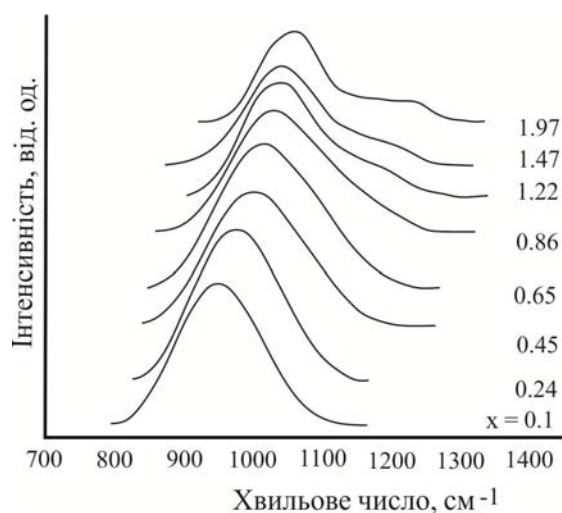
Авторами [23] показано, що домінуючими у тонких плівках  $\text{SiO}_x$  є атоми Силіцію із ступенем окиснення +1, +3 та +4. Наявність атомів Силіцію із ступенем окиснення +2 не виключають, але їх вміст не перевищує 10 %. Це досить дивно, якщо врахувати, що плівки було отримано випаровуванням кремній монооксиду  $\text{SiO}$ . Цей результат суперечить класичній моделі RB щодо розподілу  $\text{Si}^{n+}$  видів в  $\text{SiO}_x$  матеріалах [8], в результаті чого питома вага різних станів окиснення атомів Силіцію визначалась за допомогою статистичного розподілу Si–Si і Si–O зв'язків в структурі матеріалу. Як видно з рис. 5, концентрація атомів Силіцію із ступенем окиснення +4 зростає із збільшенням загального вмісту кисню.

В роботі [26] шляхом плазмового напilenня кремнію з кремнієвої мішені в атмосфері  $\text{Ar}/\text{O}_2$  отримано серію  $\text{SiO}_x$  зразків ( $0 < x < 2$ ), для визначення складу та структури яких використовували метод ІЧ-спектроскопії.

В ІЧ-спектрі синтезованих  $\text{SiO}_x$  зразків атомам триатомного фрагменту Si–O–Si приписується три типи коливань: мода деформаційних коливань (качання – vibrational rocking) при  $350\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ , мода деформаційних коливань (ножичні) при  $650\text{--}820\text{ cm}^{-1}$  та

мода валентних коливань в області  $940\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ . Автори основну увагу зосередили на смузі, викликаній валентними коливаннями, як найбільш інтенсивній. Цю область спектру для всіх зразків наведено на рис. 6. Аналіз показав, що при зростанні коефіцієнта  $x$  відбувається зсув положення піку в сторону більш високих хвильових чисел та з'являється широке високочастотне плече в області  $1100\text{--}1250\text{ см}^{-1}$  при  $x > 1,2$ , яке відповідає просторовому зміщенню атомів Силіцію та Оксигену в протифазі. Зсув положення піку обумовлений збільшенням вмісту атомів Оксигену навколо містка Si–O–Si. Як відомо, заміщення атомів Силіцію атомами Оксигену в сітці  $\alpha$ -Si супроводжується певними деформаціями її структури і, як наслідок, приводить до зміни валентного кута Si–O–Si (рис. 2). Крім цього, відбувається зміщення центру мас такої локальної атомної групи. Все це в результаті призводить до появи нових локальних атомних угруповань і до зміни положення піків деяких коливальних мод в ІЧ-спектрі поглинання.

Таким чином, метод ІЧ-спектроскопії може бути використаний для встановлення структурних властивостей  $\text{SiO}_x$  шарів, а також для визначення концентрації кисню в них [27].



**Рис. 6.** Область ІЧ-спектра із смугою, викликаную валентними коливаннями атомів Si–O–Si містка для різних значень  $x$  [26].

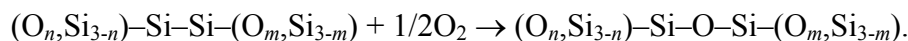
До відпалу плівок субоксиду кремнію із різними значеннями  $x$  валентні коливання атомів кисеньвмісного містка Si–O–Si дають пік в області  $1010\text{--}1040\text{ см}^{-1}$  в їх ІЧ-спектрах, який є специфічним для матеріалу однорідного складу [26]. Після відпалу плівок положення піку зміщується до значення  $1080\text{ см}^{-1}$ , що відповідає стехіометричному діоксиду кремнію  $\text{SiO}_2$ . До того ж, використовуючи ІЧ-спектри поглинання  $\alpha$ - $\text{SiO}_x$  шарів показано, що лише структура зразків із  $x < 1,2$  добре описується моделлю випадкових зв'язків. Для зразків із  $x > 1,2$  експериментальні дані краще узгоджуються із результатами, отриманими з використанням моделі випадкових сумішей.

Розуміння на атомному рівні структури  $\alpha$ - $\text{SiO}_x$  матеріалів, отримане з допомогою експериментальних методів, залишається далеко не повним, зокрема, через обмежені можливості приладів для безпосереднього визначення характеристик.

Чимало розрахункових зусиль докладено для розробки атомних моделей аморфних матеріалів різних систем. Для характеристики структури та властивостей складних матеріалів, в тому числі багатоконпонентних аморфних шарів широкого застосування набули квантовохімічні методи розрахунку.

У роботі [23], використовуючи напівемпіричний метод РМЗ, проведено теоретичний аналіз, з допомогою якого пояснено стійкість структур  $\text{SiO}_x$  з різним ступенем

окиснення  $[\text{Si}^{n+}]$  ( $n < 4$ ), та розглянуто реакції їх диспропорціонування, що спостерігаються при певних умовах. Розрахунки проведено на малих кластерних моделях  $(\text{O}_n, \text{Si}_{3-n})\text{-Si-Si-}(\text{O}_m, \text{Si}_{3-m})$  та  $(\text{O}_n, \text{Si}_{3-n})\text{-Si-O-Si-}(\text{O}_m, \text{Si}_{3-m})$  ( $n, m = 0; 1, 2, 3$ ). Ненасичені зв'язки на периферії кластерів насичувалися атомами Гідрогену. Всі структури кластерів оптимізовано. Оцінено стабільність Si-O-Si ланки шляхом розрахунку енергії  $E(n, m)$  реакції окиснення, в якій атом Оксигену вбудовується в Si-Si зв'язок

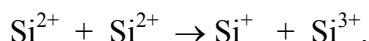


Розраховані енергії окиснення  $E(n, m)$  (таблиця) вказують на те, що найбільш екзотермічною є реакція, в якій початковий стан окиснення центральних атомів Силіцію  $n$  та  $m$  є найвищим, тобто найбільш енергетично вигідним є впровадження атома Оксигену в  $\text{Si}^{3+}\text{-Si}^{3+}$  зв'язок з утворенням  $\text{Si}^{4+}\text{-O-Si}^{4+}$  ланки. Ці результати суперечать моделі RB, згідно якої структури з будь-яким можливим розподілом атомів Оксигену в субоксиді  $\text{SiO}_x$  однаково стійкі [23].

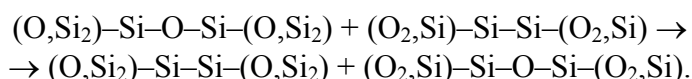
**Таблиця.** Теоретично розраховані енергії  $E(n, m)$  (кДж/моль) реакції  $(\text{O}_n, \text{Si}_{3-n})\text{-Si-Si-}(\text{O}_m, \text{Si}_{3-m}) + 1/2\text{O}_2 \rightarrow (\text{O}_n, \text{Si}_{3-n})\text{-Si-O-Si-}(\text{O}_m, \text{Si}_{3-m})$

$n/m$	0	1	2	3
0	-371			
1	-401	-409		
2	-411	-436	-444	
3	-425	-445	-461	-470

Окрім цього, наведені в таблиці енергії дозволяють розрахувати енергії реакцій диспропорціонування. Так, спочатку розглянуто реакцію диспропорціонування

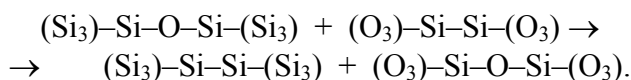


Енергію цього процесу оцінено як суму енергії видалення центрального атома Оксигену з кластера  $(\text{O}, \text{Si}_2)\text{-Si-O-Si-}(\text{O}, \text{Si}_2)$  ( $-E(1, 1)$ ), результатом якого є утворення  $\text{Si}^{+}\text{-Si}^{+}$  пари та енергії впровадження атома Оксигену в кластер  $(\text{O}_2, \text{Si})\text{-Si-Si-}(\text{O}_2, \text{Si})$  ( $E(2, 2)$ ), що призводить до утворення  $\text{Si}^{3+}\text{-Si}^{3+}$  пари:



Енергія цього процесу становить  $\Delta E(2, 2 \rightarrow 1, 3) = E(2, 2) - E(1, 1) = -35$  кДж/моль, тобто диспропорціонування на  $\text{Si}^{+} + \text{Si}^{3+}$  є енергетично вигідним. В роботі [23] показано, що диспропорціонування  $\text{Si}^{2+}\text{-Si}^{2+} \rightarrow \text{Si}^{+}\text{-Si}^{3+}$  відбувається швидко при осадженні тонких плівок  $\text{SiO}_{1,3}$ . Після цього система переходить в метастабільний стан, оскільки утворення  $\text{Si}^{4+}$ , хоча і є екзотермічним процесом, однак характеризується високою енергією активації. Енергетичний бар'єр реакції утворення  $\text{Si}^{4+}$  складає 125 кДж/моль. Ця енергія може бути надана системі в різних формах: нагріванням або при рентгенівському чи іонному опроміненні.

Диспропорціонування  $\text{Si}^{+}\text{-Si}^{3+} \rightarrow \text{Si}^0\text{-Si}^{4+}$  було змодельовано як обмін атомами Оксигену між кластерами  $(\text{Si}_3)\text{-Si-O-Si-}(\text{Si}_3)$  та  $(\text{O}_3)\text{-Si-Si-}(\text{O}_3)$ :





Енергія цієї реакції  $\Delta E(1,3 \rightarrow 0,4) = E(3,3) - E(0,0) = -99$  кДж/моль, вказує на те, що даний процес є самочинним, а в рівноважному стані Si–O–Si ланка в  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) буде агрегувати з утворенням окремих фаз  $\text{SiO}_2$  і Si.

Основним висновком проведених досліджень [23] було те, що в  $\text{SiO}_x$  не існує випадкового розподілу зв'язків, а навпаки в залежності від умов експерименту спостерігається специфічний розподіл атомів Силіцію різного ступеня окиснення. Тому критична оцінка енергетичних факторів, які впливають на ці процеси може бути в нагоді для ефективного прогнозування структурних характеристик  $\text{SiO}_x$  матеріалів.

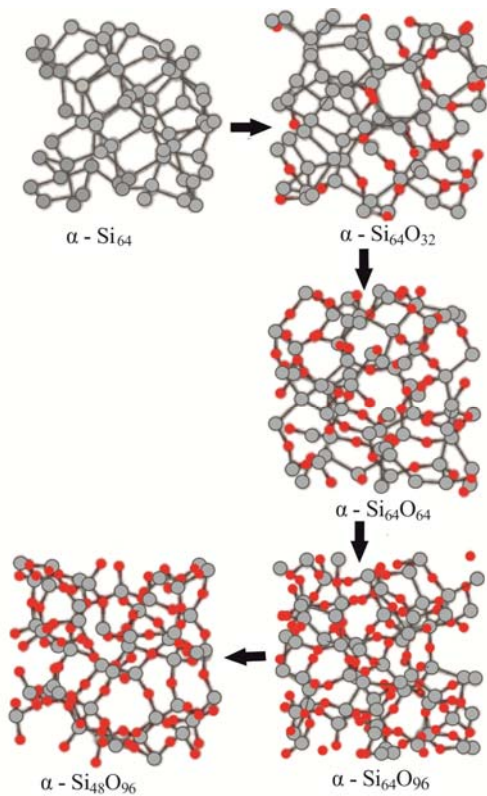
Застосування неемпіричних методів розрахунку, незважаючи на значний ріст розрахункових потужностей, залишається ускладненим, оскільки реалістичні моделі структури аморфних тіл містять складні топологічні ланки, що вимагає врахування великого числа атомів. Як альтернативу неемпіричним методам розрахунку застосовують класичний метод силового поля та різні типи міжатомних потенціалів, розроблених для Si,  $\text{SiO}_2$  та композитів Si/SiO<sub>2</sub>, що потребує менших комп'ютерних ресурсів [27].

В роботах [28–32] для створення структурних моделей  $\alpha$ - $\text{SiO}_x$  застосовували неемпіричну молекулярну динаміку (МД) та метод Монте-Карло (МК) в поєднанні з різними міжатомними потенціалами. Неемпірична молекулярна динаміка дозволяє точно описати атомне оточення, але її використання обмежене малими системами та короткими часовими інтервалами, що зумовлено значними витратами комп'ютерних ресурсів. Класична МД дозволяє проводити моделювання великих систем, але характеризується тими ж часовими обмеженнями, що може поставити під сумнів результати, щодо повної структурної релаксації.

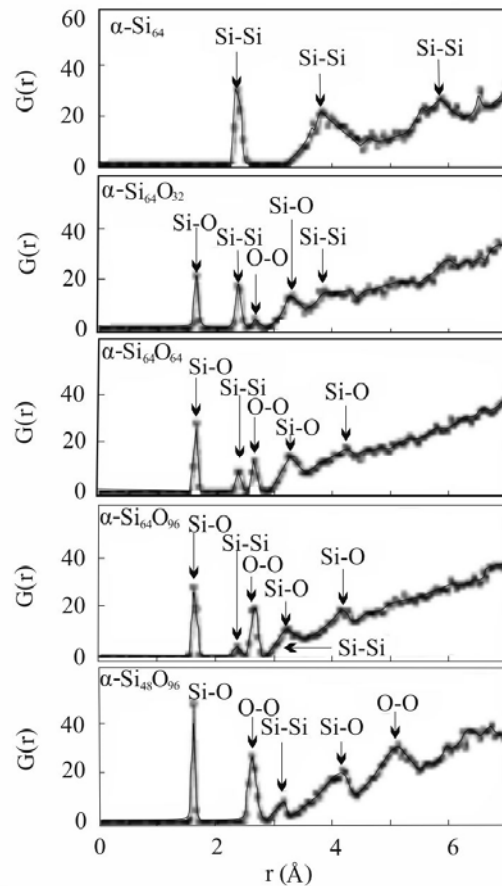
В роботі [29] з використанням методу псевдопотенціалу плоских хвиль в рамках узагальненого градієнтного наближення з функціоналом GGA-PW91 теорії функціоналу густини (ТФГ) (програмний пакет Vienna (VASP)) досліджені оптичні та механічні властивості субоксидів кремнію  $\alpha$ - $\text{SiO}_x$  ( $x = 0; 0,5; 1,0; 1,5$  та  $2,0$ ). В основному, бездефектні  $\alpha$ - $\text{SiO}_x$  структури побудовано із застосуванням підходу, описаного більш детально в роботі [33], на основі моделі безперервної випадкової сітки в межах методу Монте-Карло (Metropolis Monte Carlo (MMC)). Для кожного стехіометричного складу розглянуто від трьох до п'яти різних структур. Структури, що відповідають мінімумам поверхонь потенціальної енергії розглянутих систем, наведено на рис. 7 а. Для даних структур побудовано радіальні функції розподілу, для виявлення ближнього порядку в аморфних  $\alpha$ - $\text{SiO}_x$  в залежності від  $x$  (рис. 7 б). Видно, що пік ( $2,34 \text{ \AA}$ ), який відповідає найближчим сусіднім атомам Si–Si в  $\alpha$ -Si ( $2,34 \text{ \AA}$ ), зникає, а інтенсивність піків, які відповідають наявності зв'язків Si–O та O–O, зростає при збільшенні вмісту атомів Оксигену в структурах  $\alpha$ - $\text{SiO}_x$ . Найбільш інтенсивний пік відповідає зв'язку Si–O, довжина якого становить приблизно  $1,6 \text{ \AA}$ , що є типовим для скловидних структур  $\text{SiO}_2$ .

Встановлено [29], що впровадження атомів O в структуру  $\alpha$ -Si приводить до монотонного зменшення значення модуля Юнга  $Y$  на  $35,0\%$ , а об'ємного модуля пружності  $B$  – на  $38,3\%$  при збільшенні  $x$  до  $2,0$  в  $\alpha$ - $\text{SiO}_x$ . Зменшення модулів пружності корелює із зменшенням густини зразків і пов'язано з ослабленням жорсткої тетраедричної сітки в кристалічному кремнії.

Розрахунок оптичних спектрів для зразків  $\alpha$ - $\text{SiO}_x$  ( $x = 0; 0,5; 1,0; 1,5$  та  $2,0$ ) проведено в рамках ТФГ з застосуванням методу спроєктованих приєднаних хвиль (PAW) з урахуванням всіх електронів. В методі PAW застосовано псевдопотенціали, при цьому зберігається інформація щодо поведінки електронів поблизу ядер, що дозволяє врахувати в самоузгоджених розрахунках електрони внутрішніх оболонок. Це дає можливість при розрахунках оптичних властивостей розглянути більшу кількість електронних переходів.



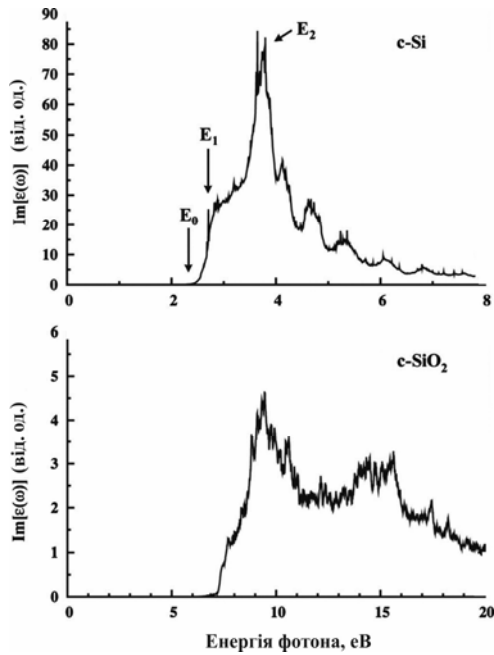
**Рис. 7 а.** Рівноважні просторові структури  $\alpha$ -Si та  $\alpha$ -SiO<sub>x</sub> [29]; атоми Силіцію та Оксигену позначено сірим та червоним кольором, відповідно.



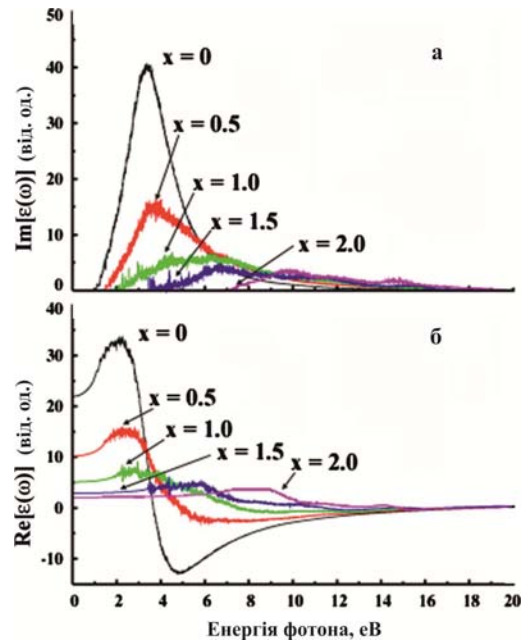
**Рис. 7 б.** Радіальні функції розподілу, що характеризують аморфні структури, які відносяться до зразка  $\alpha$ -SiO<sub>x</sub>. Кожна крива ілюструє будову стійкої структури даного складу, а піки відносяться до відповідної парної взаємодії.

Спектри отримано шляхом розрахунку уявної  $Im$  та дійсної  $Re$  складових комплексної діелектричної функції  $\epsilon(\omega)$ . Для аморфних структур відсутність дальнього порядку приводить до згладжування спектральних кривих, зникають характерні краї переходів та піки, типові для кристалічних структур кремнію та його діоксиду. Основними властивостями, які дозволяють розрізнити аморфні структури субоксиду кремнію, є край поглинання ( $E_0$ ), асиметричність піку поглинання ( $E_2$ ) (функції  $Im \epsilon(\omega)$ ), енергії переходу при аномальній дисперсії і діелектричної сталої ( $\epsilon_0$ ) в  $Re \epsilon(\omega)$  (рис. 8). Як видно з рис. 8, поява та збільшення кількості атомів Оксигену приводить до зміни оптичного спектра.

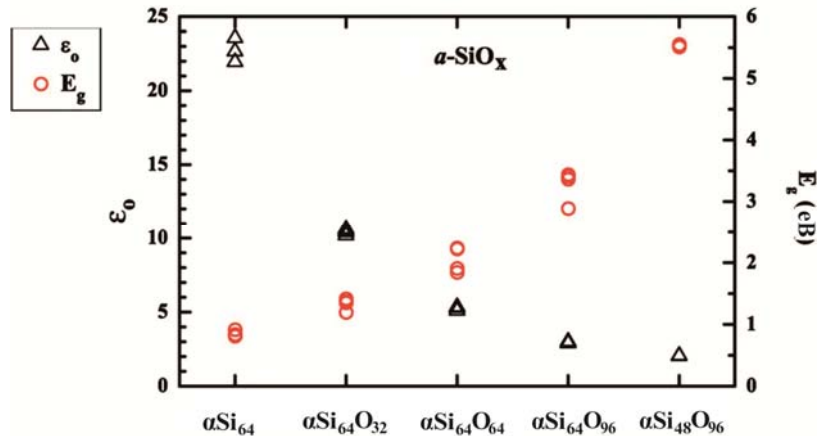
При збільшенні вмісту атомів О інтенсивність піка поглинання  $E_2$  різко зменшується і супроводжується гіпсохромним зсувом енергії переходу  $E_2$  та основного краю поглинання  $E_0$ . Зменшення інтенсивності піка в значній мірі пов'язано із збільшенням ширини забороненої зони  $E_g$  (рис. 9). Значення діелектричної проникності  $\epsilon_0$  зменшується на 91,0 % при збільшенні  $x$  до 2,0 в  $\alpha$ -SiO<sub>x</sub>.



**Рис. 8 а.** Теоретично розрахована уявна складова функції  $\epsilon(\omega)$  для c-Si та c-SiO<sub>2</sub>.



**Рис. 8 б.** Теоретично розраховані (ТФГ-GGA) уявна (а) та дійсна (б) частини комплексної діелектричної функції спектра структур  $\alpha$ -SiO<sub>x</sub>, що відповідають мінімумам на поверхні потенціальної енергії.



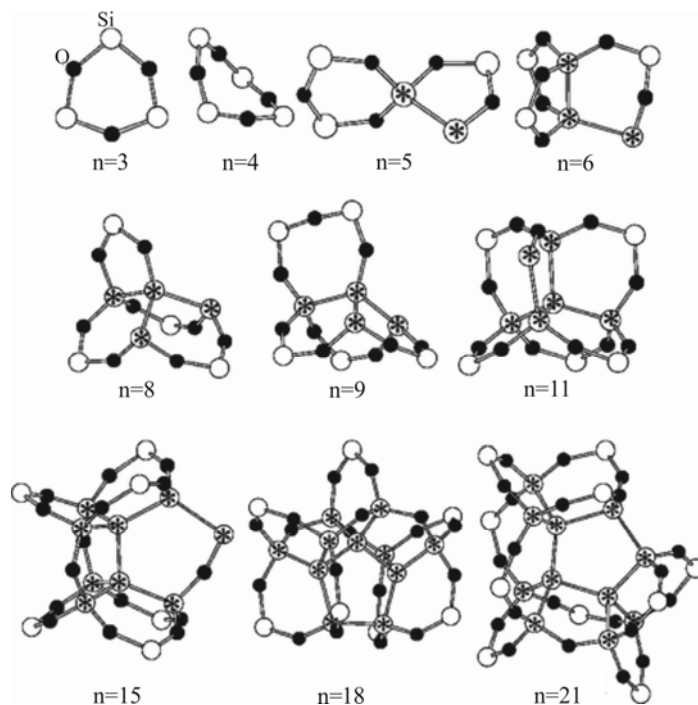
**Рис. 9.** Діелектрична проникність  $\epsilon_0$  та ширина забороненої зони  $E_g$  для оптимізованих структур  $\alpha$ -SiO<sub>x</sub> ( $x = 0; 0,5; 1,0; 1,5$  та  $2,0$ ).

Значення  $\epsilon_0$  були отримані з оптичних спектрів як  $\lim_{\omega \rightarrow 0} Re[\epsilon(\omega)]$ , а ширина забороненої зони розрахована із загальної густини станів для кожної структури. Наведені результати отримані з розрахунків ТФГ-GGA, а, як відомо, даний метод недооцінює ширину забороненої зони, а значення  $\epsilon_0$  завищуються [29].

Теоретичне моделювання дозволяє детально розібратися в процесах утворення нанокластерів Si. У більшості робіт [34, 35], що базуються на розрахунках *ab initio* та методі молекулярної динаміки досліджуються структура межі поділу фаз Si/SiO<sub>2</sub> і дифузія [36] надлишкових атомів Силіцію чи Оксигену через матрицю діоксиду кремнію при окисненні кремнію киснем. У них показано, що на межі поділу виникають механічні

напруження, відбувається утворення дефектів та виникає перехідна область нестехіометричного складу.

В роботі [37] методом ТФГ проаналізовано стабільні конфігурації кластерів монооксиду кремнію  $(\text{SiO})_n$ , де  $n = 3 - 21$ . Було показано, що тетраедричне ядро Si починає утворюватись при  $n = 5$  (рис. 10).



**Рис. 10.** Рівноважні структури кластерів монооксиду кремнію  $(\text{SiO})_n$  для  $n = 3-21$  [37].

Для кластерів більших розмірів зв'язки Si-Si утворюються не на поверхні, а в центрі кластера. Для  $n \geq 18$  всі атоми Силіцію в ядрі мають тетраедричну конфігурацію, типову для атомів Силіцію кремнієвих кристалів. Структури з атомом Оксигену всередині кремнієвого ядра менш вигідні порівняно з структурами, де атоми О знаходяться на межі кластерів. Атом Оксигену може мігрувати з центру кластера  $(\text{SiO})_n$  до поверхні внаслідок перерозподілу зв'язків. Навколо кремнієвого ядра в кластерах монооксиду кремнію утворюється оксидний шар.

Неемпіричні методи розрахунку непридатні для вивчення реальних технологічних процесів, оскільки вони розглядають відносно невелику кількість частинок на коротких проміжках часу. Реальні нанокластери можуть мати розміри в тисячі атомів, а тривалість процесу розділення фаз при відпалі може вимірюватись годинами. Імітаційне моделювання дозволяє розглядати розміри об'єктів, що моделюються, та час процесів, які відповідають експериментальним. Перевіраним підходом до побудови повністю релаксованих структур  $\text{SiO}_x$  є класичний метод Монте-Карло (МК), який базується на основі моделі безперервної випадкової сітки (CRN) та дозволяє розглядати об'єкти, розміри яких відповідають реальним зразкам [29-32]. За допомогою методу МК досліджують атомарні процеси, що приводять до формування нанокластерів, а також з'являється можливість підбирати параметри технологічних процесів, необхідні для отримання кластерів заданих розмірів.

В роботах [38-40], присвячених МК-моделюванню Si-НК в шарах  $\text{SiO}_x$ , показана можливість досягнути розділення фаз при відпалі шарів  $\text{SiO}_x$  на Si та  $\text{SiO}_2$  тільки за рахунок випадкових зміщень атомів Si та O.

В роботі [33] аморфна структура  $\text{SiO}_x$  відтворювалась алмазоподібною ґраткою, у вузлах якої розміщувалися атоми Силіцію, а атоми Оксигену займали центральне положення у зв'язках Si–Si. Розглянуто лише процеси дифузії атомів Оксигену, атоми Силіцію у виконаних розрахунках залишались нерухомими. Бар'єр для дифузії атомів O визначався ступенями окиснення сусідніх з ними атомів Si. Перевагою даної роботи є те, що енергетичні параметри кінетичної МК-моделі визначались, ґрунтуючись на неемпіричних розрахунках, а також можливістю аналізу кінетики процесу.

Для дослідження відпалу тонких шарів діоксиду кремнію було запропоновано використовувати модель МК на основі алмазоподібної ґратки, оскільки основним елементом будь-якої форми діоксиду кремнію є тетраедр  $\text{SiO}_4$  який добре вписується в цей тип ґратки. В [39] встановлено, що формування нанокластерів кремнію при відпалі шарів  $\text{SiO}_x$  відбувається лише за рахунок дифузійного переміщення атомів Силіцію та оксигену.

Всі вищевказані моделі не могли описати утворення порожнин після відпалу в плівках діоксиду кремнію, імплантованих кремнієм [40]. Авторами [41] було запропоновано решітчну МК-модель для системи Si– $\text{SiO}_2$ , в якій враховується можливість утворення та розпаду SiO при високотемпературному відпалі. Показано, що розпад монооксиду кремнію навколо Si-НК сприяє утворенню оксидного шару навколо кластера, а також, що при певних умовах в результаті відпалу в шарах  $\text{SiO}_x$  можуть утворюватись порожнини.

Робота [42] присвячена дослідженню методом МК впливу монооксиду кремнію, що існує при високих температурах, на процес формування нанокластерів кремнію.

Наявність SiO в системі призводить до збільшення розміру зародку Si-НК та може спричиняти пришвидчення росту НК. Проаналізовано залежність швидкості агрегації кремнію в кластери від величини дифузійного бар'єру SiO на межі поділу Si-НК/ $\text{SiO}_2$ . Чим глибший потенціальний мінімум для атомів Силіцію та молекул SiO, тим більша швидкість агрегації. Встановлено, що формування Si-НК при відпалі шарів  $\text{SiO}_x$  відбувається для складу з  $x < 1,8$ . Швидкість росту кластерів зростає при збільшенні вмісту надлишкового кремнію. Виявлено три стадії утворення Si-НК: формування  $\text{SiO}_4$ -тетраедрів і дрібних кластерів кремнію; коалесценція сусідніх кластерів; повільне збільшення розмірів, окремо розташованих кластерів. Проведено моделювання відпалу  $\text{SiO}_2$  плівок, що містять шари нестехіометричного складу, які знаходяться на невеликій глибині від поверхні. Показано, що при відпалі таких плівок відбувається або збирання надлишкового кремнію в кластери, або утворення порожнин. Характер процесу визначається співвідношенням між швидкостями розпаду та випаровуванням SiO.

## Висновки

Аналіз наявних в літературі теоретичних і дослідних даних щодо методів отримання та структури нестехіометричного  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) показав, що його властивості визначаються багатьма факторами, серед яких основними слід вважати: хімічний склад прекурсора, метод і температуру синтезу. Співставлення теоретично отриманих результатів в рамках моделі випадкових зв'язків або моделі випадкових сумішей з експериментально отриманими фотоелектронними спектрами  $\text{Si}2p$ -остовного рівня дозволили зробити висновок про непридатність цих моделей. Усунення їхніх недоліків, в так званій проміжній моделі, дало можливість відтворити в розрахунках чимало макроскопічних характеристик  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ), в тому числі рентгенофотоелектронний спектр з диференціацією ліній від атомів Силіцію різного ступеня окиснення. Відзначено, що оптична ширина забороненої зони  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) визначається складом поверхні і змінюється в діапазоні від 1,6 (фаза кремнію) до 8,0 eV (кристалічний  $\text{SiO}_2$ ).

В межах відносно невеликих кластерів, які моделюють субоксиди кремнію різного складу, можна схематично описати основні характеристики процесу утворення нанокластерів Si в матриці SiO<sub>x</sub> з використанням як напівемпіричного методу РМЗ, так і методів теорії функціоналу густини з різними типами обмінно-кореляційних функціоналів.

## Література

1. *Dabrowski J., Mussig H.-J.* Silicon Surfaces and Formation of Interfaces: Basic Science in the Industrial World. – Singapore: World Scientific, 2000. – 550 p.
2. *Philipp H.* Optical properties of non-crystalline Si, SiO, SiO<sub>x</sub> and SiO<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1971. – V.32, N 8. – P. 1935–1945.
3. *Новиков Ю.Н., Гриценко В.А.* Крупномасштабные флуктуации потенциала, обусловленные неоднородностью состава SiO<sub>x</sub> // *Физика твердого тела.* – 2012. – V. 54, No 3. – P. 465–470.
4. *King S.W., Bielefeld J., Xu G. et. al.* Influence of network bond percolation on the thermal, mechanical, electrical and optical properties of high and low-k a-SiC:H thin films // *J. of Non-Cryst. Solids.* – 2013. – V. 279. – P. 67–69.
5. *Fujiwara H., Kaneko T., Kondo M. et. al.* Application of hydrogenated amorphous silicon oxide layers to c-Si heterojunction solar cells // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91, No 13. – P. 133508-1–133508-3.
6. *Ding K., Aeberhard U., Finger F., et. al.* Silicon heterojunction solar cell with amorphous silicon oxide buffer and microcrystalline silicon oxide contact layers // *Phys. Stat. Sol. RRL.* – 2012. – V. 6, No 5. – P. 193–195.
7. *Nakada K., Miyajima S., Konagai M.* Amorphous silicon oxide passivation films for silicon heterojunction solar cells studied by hydrogen evolution // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2014. – V. 53, No 4S. – 04ER13-1–04ER13-5.
8. *Sriprapha K., Piromjit C., Limmanee A. et. al.* Development of thin film amorphous silicon oxide/microcrystalline silicon double-junction solar cells and their temperature dependence // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2011. – V. 95. – P. 115–118.
9. *Hishida M., Sekimoto T., Terakawa A.* Designing band offset of a-SiO:H solar cells for very high open-circuit voltage (1.06 V) by adjusting band gap of p–i–n junction // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2014. – V. 53, No 9. – P. 092301-1 – 092301-4.
10. *Wang S., Smirnov V., Chen T. et. al.* Effects of oxygen incorporation in solar cells with a-SiO<sub>x</sub>:H absorber layer // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2015. – V. 54, No 1. – P. 011401-1 – 011401-6.
11. *Gavryliuk O.O., Semchuk O.Yu., Lytovchenko B.V.* Theoretical and experimental investigations of laser annealing non-stoichiometric SiO<sub>x</sub> films // *Physics and chemistry of solid state.* – 2015. – V. 16, No 4. – P. 675–678.
12. *Khriachtchev L., Rasanen M., Novikov S. et. al.* Optical gain in Si/SiO<sub>2</sub> lattice: Experimental evidence with nanosecond pulses // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79, No 9. – P. 1249–1251.
13. *Ng C.Y., Chen T.P., Tse M.S. et. al.* Influence of silicon-nanocrystal distribution in SiO<sub>2</sub> matrix on charge injection and charge decay // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86, No 15. – P. 152110.
14. *Sarma S.D., Sousa R, Hu X. et. al.* Spin quantum computation in silicon nanostructures // *Sol. St. Commun.* – 2005. – V. 133, No 11. – P. 737 – 746.
15. *Гриценко В.А., Тыщенко И.Е., Попов В.П., Перевалов Т.В.* Диелектрики в наноелектронике – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. – 258 с.

16. *López J.A.L., López J.C., Valerdi D.E. et al.* Morphological, compositional, structural, and optical properties of Si-nc embedded in SiO<sub>x</sub> films // *Nanoscale Res. Lett.* – 2012. – V. 7. – P. 604–613.
17. *Hübner K.* Chemical bond and related properties of SiO<sub>2</sub>. VII. Structure and electronic properties of the SiO<sub>x</sub> region of Si–SiO<sub>2</sub> interfaces // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1980. – V. 61. – P. 665–673.
18. *Iftiqar S.M.* Structural studies on semiconducting hydrogenated amorphous silicon oxide films // *High Temp. Mat. Proc.* – 2002. – V. 6, No 1. – P. 40–59.
19. *Shallenberger J. R.* Determination of chemistry and microstructure in SiO<sub>x</sub> (0.1<x<0.8) films by x-ray photoelectron spectroscopy // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 1996. – V. 14, No 3. – P. 693–698.
20. *Carrier P., Abramovici G., Lewis L.J. et al.* Electronic and Optical Properties of Si/SiO<sub>2</sub> Superlattices from First Principles : Role of Interfaces // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2001. V. 677. – P. AA4.10.1 – AA4.10.6.
21. *Гриценко В.А.* Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП структурах // Новосибирск: Издательство «Наука» Сибирское отделение, 1993. – 280 с.
22. *Гриценко В.А.* Атомная структура аморфных нестехиометрических оксидов и нитридов кремния // *УФН*. – 2008. – Т. 178, No 7. – С. 727–737.
23. *Barranco A., Yubero F., Espinos J.P. et al.* Structure and chemistry of SiO<sub>x</sub> (x<2) systems // *Vacuum*. – 2002. – V. 67, No 3–4. – P. 491–499.
24. *Novikov Yu.N., Gritsenko V.A.* Short-range order in amorphous SiO<sub>x</sub> by x-ray photoelectron spectroscopy // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 110. – P. 014107.
25. *Гриценко В.А., Журавлев К.С., Надолинный В.А.* Квантование электронного спектра и локализация электронов и дырок в кремниевых квантовых точках // *Физика твердого тела*. – 2011. – Т. 53, No 4. – С. 803–806.
26. *Tomozeiu N., Napert J.J., Faassen E.E. et al.* Structural properties of a-SiO<sub>x</sub> layers deposited by reactive sputtering technique // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2002. – V. 4, No 3. – P. 513– 521.
27. *Zacharias M., Drusedau T., Panckow A. et al.* Physical properties of α-SiO<sub>x</sub>:H alloys prepared by dc magnetron sputtering with water vapour as oxygen source // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1994. – V. 169, No 1–2. P. 29–36.
28. *Kim B.-H., Kim G., Park K. et al.* Effects of suboxide layers on the electronic properties of Si(100)/SiO<sub>2</sub> interfaces: Atomistic multi-scale approach // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 113. – P. 073705.
29. *Bondi R.J., Lee S., Hwang G.S.* First-principles study of the mechanical and optical properties of amorphous hydrogenated silicon and silicon-rich silicon oxide // *Phys. Rev. B*. – 2010. – V. 81, No 19. – P. 195207.
30. *Lee S., Bondi R.J., Hwang G.S.* Ab initio parameterized valence force field for the structure and energetics of amorphous SiO<sub>x</sub> (0 < x < 2) materials // *Phys. Rev. B*. – 2011. – V. 84. – P. 045202.
31. *Korkin A., Bartlett R.J., Karasiev V. et al.* Computational design of silicon suboxides: chemical and mechanical forces on the atomic scale // *J. Comp.-Aided Mat. Des.* – 2006. – V.13. – P. 185–200.
32. *Burlakov V. M., Briggs G.A.D., Sutton A.P.* Monte Carlo simulation of growth of porous SiO<sub>x</sub> by vapor deposition // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 86, No 14. – P. 3052.
33. *Yu D., Lee S., Hwang G.S.* On the origin of Si nanocrystal formation in a Si suboxide matrix // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 102. – P. 084309.
34. *Kirichenko T.A., Yu D., Banerjee S.K. et al.* Silicon interstitials at Si/SiO<sub>2</sub> interfaces: Density functional calculation // *Phys. Rev. B*. – 2005. – V. 72, No 3. – P. 035345.

35. Korkin A., Greer J.C., Bersuker G. et al. Computational design of Si/SiO<sub>2</sub> interfaces: Stress and strain on the atomic scale // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73, No 16. – P. 165312.
36. Bongiorno A., Pasquarello A. Oxygen diffusion through the disordered oxide network during silicon oxidation // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V. 88, No 12. – P. 125901.
37. Zhang R.Q., Zhao M.W., Lee S.T. Silicon monoxide clusters: The favorable precursors for forming silicon nanostructures // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93, No 9. – P. 095503.
38. Muller T., Heinig K.-H., Moller W. Nanocrystal formation in Si implanted thin SiO<sub>2</sub> layers under the influence of an absorbing interface // *Mater. Sci. Engin. B.* – 2003. – V. 101, No 1-3. – P. 49–54.
39. Зверев А.В., Неизвестный И.Г., Шварц Н.Л. и др. Решеточная Монте-Карло модель SiO<sub>x</sub>-слоев // *Российские нанотехнологии.* – 2008. – Т. 3, No 5-6. – С. 175–185.
40. Beyer V., Borany J., Heinig K.-H. Dissociation of Si<sup>+</sup> ion implanted and as-grown thin SiO<sub>2</sub> layers during annealing in ultra-pure neutral ambient by emanation of SiO // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101, No 5. – P. 053516.
41. Михантьев Е.А., Неизвестный И.Г., Усенков С.В. и др. Моделирование процесса формирования нанокластеров кремния при отжиге SiO<sub>x</sub>-слоев // *Автоматрия.* – 2011. – Т. 47, No 5. – С. 88–97.
42. Михантьев Е.А., Неизвестный И.Г., Усенков С.В. и др. Влияние монооксида кремния на процесс формирования кремниевых нанокластеров (моделирование методом Монте-Карло) // *Физика и техника полупроводников.* – 2014. – Т. 48, No 7. – С. 917–925.

## References

1. Dabrowski J., Mussig H.-J. *Silicon Surfaces and Formation of Interfaces: Basic Science in the Industrial World.* (Singapore: World Scientific, 2000).
2. Philipp H. Optical properties of non-crystalline Si, SiO, SiO<sub>x</sub> and SiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. Solids.* 1971. **32**(8): 1935.
3. Novikov Yu.N., Gritsenko V.A. Large-scale potential fluctuations caused by SiO<sub>x</sub> compositional inhomogeneity. *Phys. Solid State.* 2012. **54**(3): 493. [in Russian].
4. King S.W., Bielefeld J., Xu G., Lanford W.A., Matsuda Y., Dauskardt R.H., Kim N., Hondongwa D., Olasov L., Daly B., Stan G., Liu M., Dutta D., Gidley D. Influence of network bond percolation on the thermal, mechanical, electrical and optical properties of high and low-k a-SiC:H thin films. *J. Non-Cryst. Solids.* 2013. **279**: 67.
5. Fujiwara H., Kaneko T., Kondo M. Application of hydrogenated amorphous silicon oxide layers to c-Si heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 2007. **91**(13): 133508.
6. Ding K., Aeberhard U., Finger F., Rau U. Silicon heterojunction solar cell with amorphous silicon oxide buffer and microcrystalline silicon oxide contact layers. *Phys. Status. Solidi. RRL.* 2012. **6**(5): 193.
7. Nakada K., Miyajima S., Konagai M. Amorphous silicon oxide passivation films for silicon heterojunction solar cells studied by hydrogen evolution. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2014. **53**(4S): 04ER13.
8. Sriprapha K., Piromjit C., Limmanee A., Sritharathikhun J. Development of thin film amorphous silicon oxide/microcrystalline silicon double-junction solar cells and their temperature dependence. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2011. **95**: 115.
9. Hishida M., Sekimoto T., Terakawa A. Designing band offset of a-SiO:H solar cells for very high open-circuit voltage (1.06 V) by adjusting band gap of p-i-n junction. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2014. **53**(9): 092301.
10. Wang S., Smirnov V., Chen T., Holländer B., Zhang X., Xiong S., Zhao Y., Finger F. Effects of oxygen incorporation in solar cells with a-SiO<sub>x</sub>:H absorber layer. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2015. **54**(1): 011401.



11. Gavryliuk O.O., Semchuk O.Yu., Lytovchenko B.V. Theoretical and experimental investigations of laser annealing non-stoichiometric SiO<sub>x</sub> films. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2015. **16**(4): 675.
12. Khriachtchev L., Rasanen M., Novikov S., Sinkkonen J. Optical gain in Si/SiO<sub>2</sub> lattice: Experimental evidence with nanosecond pulses. *Appl. Phys. Lett.* 2001. **79**(9): 1249.
13. Ng C.Y., Chen T.P., Tse M.S., Lim V.S.W., Fung S., Tseng A.A. Influence of silicon-nanocrystal distribution in SiO<sub>2</sub> matrix on charge injection and charge decay. *Appl. Phys. Lett.* 2005. **86**(15): 152110.
14. Sarma S.D., Sousa R, Hu X., Koiller B. Spin quantum computation in silicon nanostructures. *Solid State Commun.* 2005. **133**(11): 737.
15. Gritsenko V.A., Tyschenko I.E., Popov V.P., Perevalov T.V. *Dijelektрики v nanojelectronike*. (Novosibirsk: CO RAN, 2010) [in Russian].
16. López J.A.L., López J.C., Valerdi D.E., Salgado G.G., Díaz-Becerril T., Pedraza A.P., Gracia F.J.F. Morphological, compositional, structural, and optical properties of Si-nc embedded in SiO<sub>x</sub> films. *Nanoscale Res. Lett.* 2012. **7**: 604.
17. Hübner K. Chemical bond and related properties of SiO<sub>2</sub>. VII. Structure and electronic properties of the SiO<sub>x</sub> region of Si–SiO<sub>2</sub> interfaces. *Phys. Status Solidi A*. 1980. **61**(2): 665.
18. Iftiqar S.M. Structural studies on semiconducting hydrogenated amorphous silicon oxide films. *High Temp. Mater. Processes*. 2002. **6**(1): 40.
19. Shallenberger J.R. Determination of chemistry and microstructure in SiO<sub>x</sub> (0.1<x<0.8) films by x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1996. **14**(3): 693.
20. Carrier P., Abramovici G., Lewis L.J., Dharma-Wardana M.W.C. Electronic and Optical Properties of Si/SiO<sub>2</sub> Superlattices from First Principles: Role of Interfaces. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2001. **677**: AA4.10.1.
21. Gritsenko V.A. *Stroeniye i elektronnyaya struktura amorfnykh dielektrikov v kremniyevykh MDP strukturakh*. (Novosibirsk: Izdatelstvo «Nauka» Sibirskoe otdeleniye, 1993) [in Russian].
22. Gritsenko V.A. Atomnaya struktura amorfnykh nestekhiometricheskikh oksidov i nitridov kremniya. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 2008. **178**(7): 727. [in Russian].
23. Barranco A., Yubero F., Espinos J.P., Holgado J.P., Caballero A., Gonzalez-Eliphe A.R., Mejias J.A. Structure and chemistry of SiO<sub>x</sub> (x<2) systems. *Vacuum*. 2002. **67**(3–4): 491.
24. Novikov Yu.N., Gritsenko V.A. Short-range order in amorphous SiO<sub>x</sub> by x-ray photoelectron spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 2011. **110**: 014107.
25. Gritsenko V.A., Zhuravlev K.S., Nadolinny V.A. Kvantovaniye elektronnoy spektra i lokalizatsiya elektronov i dyrok v kremniyevykh kvantovykh tochkakh. *Fizika tverdogo tela*. 2011. **53**(4): 803 [in Russian].
26. Tomozeiu N., Hapert J.J., Faassen E.E., Arnoldbik W. Structural properties of a-SiO<sub>x</sub> layers deposited by reactive sputtering technique. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2002. **4**(3): 513.
27. Zacharias M., Drusedau T., Panckow A., Freistedt H., Garke B. Physical properties of α-SiO<sub>x</sub>:H alloys prepared by dc magnetron sputtering with water vapour as oxygen source. *J. Non-Cryst. Solids*. 1994. **169**(1–2): 29.
28. Kim B.-H., Kim G., Park K., Shin M., Chung Y.-C., Lee K.-R. Effects of suboxide layers on the electronic properties of Si(100)/SiO<sub>2</sub> interfaces: Atomistic multi-scale approach. *J. Appl. Phys.* 2013. **113**: 073705.
29. Bondi R.J., Lee S., Hwang G.S. First-principles study of the mechanical and optical properties of amorphous hydrogenated silicon and silicon-rich silicon oxide. *Phys. Rev. B*. 2010. **81**(19): 195207.
30. Lee S., Bondi R.J., Hwang G.S. Ab initio parameterized valence force field for the structure and energetics of amorphous SiO<sub>x</sub> (0 < x < 2) materials. *Phys. Rev. B*. 2011. **84**: 045202.

31. Korkin A., Bartlett R.J., Karasiev V., Greer J.C., Henderson T.M., Bersuker G. Computational design of silicon suboxides: chemical and mechanical forces on the atomic scale. *J. Comput.-Aided Mater. Des.* 2006. **13**: 185.
32. Burlakov V.M., Briggs G.A.D., Sutton A.P. Monte Carlo simulation of growth of porous SiO<sub>x</sub> by vapor deposition. *Phys. Rev. Lett.* 2001. **86**(14): 3052.
33. Yu D., Lee S., Hwang G.S. On the origin of Si nanocrystal formation in a Si suboxide matrix. *J. Appl. Phys.* 2007. **102**: 084309.
34. Kirichenko T.A., Yu D., Banerjee S.K., Hwang G.S. Silicon interstitials at Si/SiO<sub>2</sub> interfaces: Density functional calculation. *Phys. Rev. B.* 2005. **72**(3): 035345.
35. Korkin A., Greer J.C., Bersuker G., Karasiev V.V., Bartlett R.J. Computational design of Si/SiO<sub>2</sub> interfaces: Stress and strain on the atomic scale. *Phys. Rev. B.* 2006. **73**(16): 165312.
36. Bongiorno A., Pasquarello A. Oxygen diffusion through the disordered oxide network during silicon oxidation. *Phys. Rev. Lett.* 2002. **88**(12): 125901.
37. Zhang R.Q., Zhao M.W., Lee S.T. Silicon monoxide clusters: The favorable precursors for forming silicon nanostructures. *Phys. Rev. Lett.* 2004. **93**(9): 095503.
38. Muller T., Heinig K.-H., Moller W. Nanocrystal formation in Si implanted thin SiO<sub>2</sub> layers under the influence of an absorbing interface. *Mater. Sci. Engin. B.* 2003. **101**(1–3): 49.
39. Zverev A.V., Neizvestnyy I.G., Shvarts N.L. Reshetochnaya Monte-Karlo model SiO<sub>x</sub>-sloev. *Rossiyskiye nanotekhnologii.* 2008. **3**(5–6): 175. [in Russian].
40. Beyer V., Borany J., Heinig K.-H. Dissociation of Si<sup>+</sup> ion implanted and as-grown thin SiO<sub>2</sub> layers during annealing in ultra-pure neutral ambient by emanation of SiO. *J. Appl. Phys.* 2007. **101**(5): 053516.
41. Mikhantev E.A., Neizvestnyy I.G., Usenkov S.V. Modelirovaniye protsessa formirovaniya nanoklasteroiv kremniya pri otzhige SiO<sub>x</sub>-sloev. *Avtometriya.* 2011. **47**(5): 88. [in Russian].
42. Mikhantev E.A., Neizvestnyy I.G., Usenkov S.V. Vliyaniye monooksida kremniya na protsess formirovaniya kremniyevykh nanoklasteroiv (modelirovaniye metodom Monte-Karlo). *Fizika i tekhnika poluprovodnikov.* 2014. **48**(7): 917. [in Russian].

## НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ ОКСИД КРЕМНИЯ SiO<sub>x</sub> (x < 2)

О.В. Филоненко, В.В. Лобанов

<sup>1</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, [filonenko\\_ov@ukr.net](mailto:filonenko_ov@ukr.net)

Обзор посвящен анализу экспериментально и теоретически полученных данных относительно методов синтеза, структуры и свойств нестехиометрического оксида кремния SiO<sub>x</sub> (x < 2) в широком диапазоне содержания кислорода. Описаны основные области применения субоксида кремния в микро- и оптоэлектронике, в частности, при изготовлении солнечных элементов. Рассмотрены преимущества и недостатки основных теоретических моделей, используемых при рассмотрении свойств SiO<sub>x</sub> – модели случайных связей и модели случайных смесей. Показано, что ни одна из этих моделей не позволяет воспроизвести положение линии Si2p-основного уровня образцов SiO<sub>x</sub> при различных значениях x в экспериментально полученном фотоэлектронном спектре. Описана также так называемая промежуточная модель, результат применения которой дает наглядную двумерную картину элементного состава поверхности и зависимость положения дна зоны проводимости и верхнего уровня валентной зоны образцов SiO<sub>x</sub>. Получены и проанализированы ИК-спектры различных образцов SiO<sub>x</sub>, что позволило использовать колебательную спектроскопию для установления их

структурных особенностей и определения концентрации кислорода в них. Проанализированы энергетические эффекты реакций диспропорционирования  $Si^{2+} + Si^{2+} \rightarrow Si^+ + Si^{3+}$  и  $Si^+ - Si^{3+} \rightarrow Si^0 - Si^{4+}$ , в рамках которых появляется возможность объяснить механизм образования нанокластеров кремния в объемной фазе  $SiO_x$ . Результаты расчетов методом теории функционала плотности показали, что тетраэдрическое окружение атома кремния атомами Si может произойти лишь при содержании этих атомов в кластере более 5.

**Ключевые слова:** нестехиометрический оксид кремния, нанокластеры кремния, модель случайных связей, модель случайных смесей, фотоэлектронные и ИК-спектры, квантово-химические методы расчета.

## NON-STOICHIOMETRIC SILICON OXIDES $SiO_x$ ( $x < 2$ )

O.V. Filonenko, V.V. Lobanov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,  
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

*The review is devoted to the analysis of experimentally and theoretically obtained data on the methods of synthesis, structure and properties of non-stoichiometric silicon oxide  $SiO_x$  ( $x < 2$ ) in a wide range of the oxygen content. The main areas of application of silicon suboxide in micro- and optoelectronics, in particular, in the manufacture of solar cells are described. The advantages and disadvantages of the basic theoretical models used in the consideration of the properties of  $SiO_x$  – the random bond model and the random mixture model are considered. It has been shown that none of these models makes it possible to reproduce the position of the  $Si2p$  line – the core level of  $SiO_x$  samples at different  $x$  values in the experimentally obtained photoelectron spectrum. The so-called intermediate model is also described, the result of its use gives a clear two-dimensional picture of the elemental composition of the surface and the dependence of the positions of the bottom of the conduction band and the top level of the valence band of  $SiO_x$  samples. The IR spectra of various  $SiO_x$  samples have been obtained and analyzed, what makes it possible to use vibrational spectroscopy to elucidate their structural features and to determine the oxygen concentration in them. The energy effects of  $Si^{2+} + Si^{2+} \rightarrow Si^+ + Si^{3+}$  and  $Si^+ - Si^{3+} \rightarrow Si^0 - Si^{4+}$  disproportionation reactions are analyzed, purposeful to explain the mechanism of formation of silicon nanoclusters in the bulk  $SiO_x$  phase. The results of calculations by the density functional theory method have shown that the tetrahedral environment of the silicon atom by Si atoms can occur only when the number of these atoms in the cluster is more than 5.*

**Keywords:** non-stoichiometric silicon oxide, silicon nanoclusters, random bond model, random mixture model, photoelectron and IR-spectra, quantum chemical methods of calculation.