

Эволюция структурно-морфологических свойств при отжиге многослойной нанопериодической системы $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$, содержащей нанокластеры кремния

© А.В. Ершов[¶], Д.А. Павлов, Д.А. Грачев, А.И. Бобров, И.А. Карabanова, И.А. Чугров, Д.И. Тетельбаум

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 12 марта 2013 г. Принята к печати 26 марта 2013 г.)

Методом просвечивающей электронной микроскопии поперечного среза исследованы структурно-морфологические свойства нанопериодических структур, полученных поочередным испарением в вакууме SiO и ZrO_2 с последующим отжигом при температурах 500–1100°C. До 700°C включительно слои были аморфными. При 900 и 1000°C в слоях ZrO_2 образовывались нанокристаллы, разделенные двойниковыми границами либо аморфными областями. Формирование нанокристаллов кремния в слоях SiO_x происходит после отжига при 1000 и 1100°C. При 1100°C на местах слоев ZrO_2 формируются сферические нанокристаллы типа $\text{Si}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ с диаметрами, превышающими толщину исходных слоев, вследствие реакции между SiO_x и ZrO_2 . Структурная эволюция при отжигах согласуется с рассмотренным ранее поведением оптических и люминесцентных свойств системы.

1. Введение

Создание и исследование свойств систем с массивами нанокристаллов кремния (НК Si) в широкозонной диэлектрической матрице в последнее время актуальны в связи с перспективой создания новых оптоэлектронных приборов, использующих квантово-размерные эффекты в низкоразмерном кремнии (см., например, [1,2]). Определенный интерес здесь вызывает вариация материала диэлектрической матрицы (подход „зонной инженерии“) для управления эффективной диэлектрической проницаемостью гетерогенной оптически активной среды в целом [3,4], а также для разработки новых МОП структур флэш-памяти, в которых в качестве подзатворного диэлектрика используются тонкие пленки оксидов с высокой диэлектрической постоянной (high- k) и с нановключениями Si или Ge [5,6].

Среди многообразных методов формирования систем с массивами НК Si в диэлектрике [1,2] особое место занимает метод высокотемпературного отжига (ВТО) многослойных нанопериодических структур (МНС) из чередующихся аморфных слоев субоксида кремния SiO_x и диэлектрика [7,8]. Формирование массивов кремниевых нанокристаллов, разделенных диэлектриком по „сверхрешеточному“ принципу, связано с протеканием структурно-фазовых превращений в слоях субоксида кремния при высокотемпературных отжигах. При этом размеры нанокристаллов в направлении роста регулируются толщиной слоев SiO_x , помещенных между широкозонными барьерными слоями из стехиометрического оксида. Регулирование размера кремниевых нанокристаллов, а также дополнительная возможность задания полной толщины МНС путем вариации количества SiO_x -слоев позволяют управлять спектральным положением и интенсивностью фотолюминесценции (ФЛ) системы. В работах [4,9] этим способом было реализовано

формирование массивов НК Si в матрицах диэлектриков с высокой проницаемостью — ZrO_2 и Al_2O_3 .

В работе [4] сообщалось о модификации оптических свойств МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ под действием высокотемпературного отжига образцов в атмосфере азота. Эволюция спектральных характеристик ФЛ, инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света по мере роста температуры отжига наноструктур от 500 до 1100°C свидетельствовала о трансформации структуры элементарного кремния в слоях SiO_x в последовательности: нефазовые включения — аморфные нанокластеры — нанокристаллы, что качественно подобно ситуации для системы $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ [7,8,10]. Было высказано предположение о влиянии на оптические свойства химического взаимодействия между кремний- и цирконийсодержащими фазами при высоких температурах термообработки [4].

В данной работе методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРПЭМ) предпринято прямое изучение структурно-морфологических свойств МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, отожженных при температурах 500–1100°C.

2. Эксперимент

Аморфные многослойные нанопериодические структуры $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ были осаждены на подложку кремния КДБ-12 (100) при температуре $200 \pm 10^\circ\text{C}$ путем поочередного вакуумного испарения соответствующих исходных материалов из двух отдельных источников с применением фотометрического контроля толщины слоев. Слои ZrO_2 формировались электронно-лучевым испарением, а слои $a\text{-SiO}_x$ — испарением SiO -порошка. Образцы подвергались однократному отжигу в течение 2 ч в атмосфере азота при 700–1100°C с шагом $(100 \pm 10)^\circ\text{C}$. Детально условия получения и последующего отжига образцов приведены в работе [4].

[¶] E-mail: ershov@phys.unn.ru

Параметры неотожженных МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, исследованных ВРПЭМ

Обозначение структур	Толщины слоев $a\text{-SiO}_x$, нм	Толщины слоев $a\text{-ZrO}_2$, нм	Период МНС, нм	Число слоев МНС	Общая толщина МНС, нм
(8 нм)/(2 нм)	8.4 ± 0.3	2.1 ± 0.3	11.3 ± 0.8	43	220 ± 15
(4 нм)/(2 нм)	4.4 ± 0.3	2.1 ± 0.3	6.6 ± 0.8	51	160 ± 15

Для исследований структурно-морфологических свойств методом ВРПЭМ были выбраны две серии образцов: МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ с периодами (8 нм)/(2 нм) и (4 нм)/(2 нм). Здесь принята та же номенклатура, что в [4]: в числителе и знаменателе указаны округленные значения толщины слоев SiO_x и ZrO_2 соответственно. Получение снимков поперечных срезов образцов производилось методами электронной просвечивающей микроскопии на установке JEM-2100F (JEOL). Подготовка поперечных срезов образцов производилась на оборудовании Gatan по методике утонения, включающей этапы последовательной механической обработки и финишного прецизионного ионного травления [8,11]. Выбор масштаба снимков определялся из условия достижения разрешения атомарной структуры нанокластеров. Анализ изображений, включающий статистическую обработку, проводился при помощи программного продукта GWYDDION [12], который использовался и для фурье-обработки ВРПЭМ-изображений. Для получения результатов фурье-обработки, относящихся к МНС, использовались области многослойной структуры площадью $\sim 70 \times 70$ нм, на которой располагалось множество нановключений. Результаты фурье-обработки изображений от кремниевой подложки использовались для приведения ПЭМ-изображений к единому масштабу. Для интерпретации „рефлексов“ фурье-образов ПЭМ-изображений с площадок $\sim 70 \times 70$ нм предпринималось сопоставление с фурье-изображениями от локальных нанобластей (или нановключений) в соответствующих слоях наноструктур.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены позитивные ВРПЭМ-изображения и картины их фурье-обработки, по которым можно проследить эволюцию структуры МНС под действием разных температур отжига на примере системы $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ с исходными толщинами слоев SiO_x и ZrO_2 8 и 2 нм соответственно. Рисунок представлен в виде троек кадров для неотожженного образца (осажденного при 200°C) и образцов, отожженных при 900 , 1000 и 1100°C . В верхнем ряду даны увеличенные фрагменты ВРПЭМ-изображений для выделенных в среднем ряду областей.

В качестве общих для всех температур ниже 1100°C особенностей можно отметить, во-первых, наличие ультратонкого (~ 0.9 нм) переходного слоя между подложкой и первым слоем ZrO_2 и, во-вторых, отклонение

от радиальной симметрии формы „аморфного“ гало в фурье-образе (рис. 1). Переходный слой, по-видимому, обусловлен пленкой естественного окисла на подложке, а отклонение от радиальной симметрии — небольшим дрейфом энергии электронного пучка в процессе регистрации ПЭМ-изображений.

Первый столбец кадров на рис. 1 соответствует многослойной наноструктуре, не подвергнутой отжигу. Изображение характеризуется высокой контрастностью слоев $a\text{-SiO}_x$ (светлые области) и $a\text{-ZrO}_2$ (темные области). Слои SiO_x и ZrO_2 являются аморфными — это выражается в отсутствии каких-либо точечных рефлексов или колец на фурье-образе, имеющем вид „аморфного“ гало. Можно констатировать наличие совершенной периодичности многослойной системы. В таблице приведены геометрические параметры структур — периодов и толщин слоев для исходных образцов, установленные из ВРПЭМ. Эти параметры хорошо согласуются с прогнозируемыми [4].

Отжиг системы $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ при температуре 700°C (на рис. 1 не приводится) не дает заметных изменений в ПЭМ-изображении: слои ZrO_2 и SiO_x остаются аморфными с сохранением начальной резкости гетерограниц.

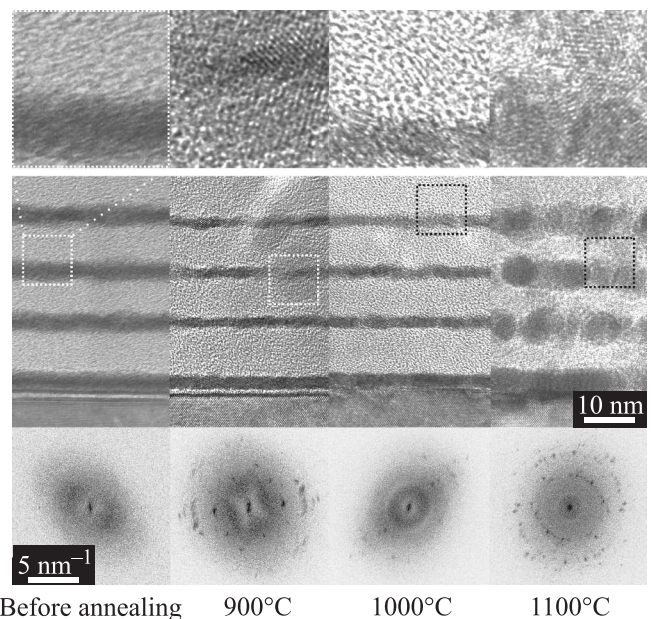


Рис. 1. ПЭМ-снимки поперечного среза МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ (8 нм)/(2 нм) в прямом (верхний и средний ряды) и в фурье-сопряженном (нижний ряд) пространствах до и после отжига.

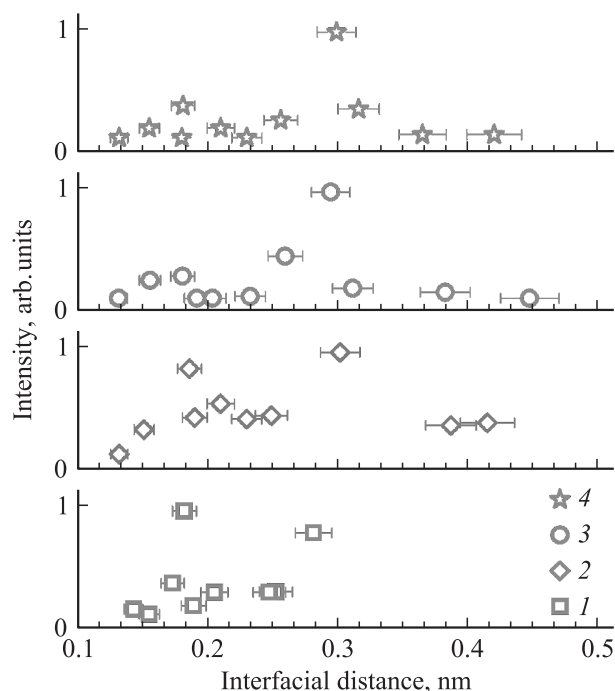


Рис. 2. Схема нормированных интенсивностей рефлексов для межплоскостных расстояний, установленных из данных фурье-обработки ПЭМ-изображений МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ с периодами $(8\text{ нм})/(2\text{ нм})$ (символы 1, 2, 3) и $(4\text{ нм})/(2\text{ нм})$ (символ 4). Температуры отжига, °С: 1 — 900, 2 — 1000, 3 и 4 — 1100.

Картина меняется при повышении температуры отжига до 900°C (рис. 1). На ПЭМ-изображении можно обнаружить области кристаллических включений с хорошо выявляемой системой атомных плоскостей, причем кристаллизация более заметна в пределах слоев ZrO_2 , хотя имеются и „проникающие“ в слои SiO_x кристаллические образования сферической формы. На рис. 1 штриховым контуром помечено место, где при 900°C наблюдается такое образование. На картине фурье-образа видны многочисленные ярко выраженные „точечные рефлексы“, свидетельствующие о кристаллизации МНС. На рис. 2 приведены результаты обработки фурье-образов для отожженных МНС: показаны межплоскостные расстояния и нормированные интенсивности „рефлексов“.

В случае отжига при 900°C полученные значения межплоскостных расстояний 0.15, 0.18 и 0.25 нм близки к характерным для кристаллических соединений $\text{Zr}_x\text{Si}_y\text{O}_z$, а также металлического циркония [13,14]. Согласно рис. 1 и 2, слои субоксида кремния после отжига при 900°C остаются аморфными, что согласуется с результатами по комбинационному рассеянию света и фотолюминесценции [4,10].

Повышение температуры отжига до 1000°C (рис. 1) приводит к тому, что слои ZrO_2 не претерпевают значительных изменений по сравнению с 900°C , а в слоях SiO_x наблюдается формирование слабоконтрастных и без четко выраженных границ кристаллических нановключений. Точечные рефлексы на фурье-образе

при этом — слабые, что затрудняет их индицирование и уменьшает точность определения межплоскостных расстояний. Набор найденных межплоскостных расстояний (рис. 2) в пределах погрешности удовлетворяет литературным данным для нескольких кристаллических фаз: Si , ZrSiO_4 , ZrO_2 , ZrSi и Zr .

Отжиг многослойных наноструктур при 1100°C вызывает кардинальные изменения структуры. Слои ZrO_2 теряют сплошность, на их месте формируются сферические „темные“ нанобразования с четкими границами. При этом диаметры наночастиц в 2–3 раза превышают толщину исходных слоев ZrO_2 , толщина же „светлых“ областей — слоев SiO_x — уменьшается. На ПЭМ-изображении в „светлых“ областях различимы слабоконтрастные нанокристаллы с нечеткими границами. Сопоставление локальных фурье-картин для выборки из всех таких нановключений с фурье-картиной для области $\sim 70 \times 70$ нм дало в качестве наиболее выраженных рефлексы, соответствующие кристаллическому кремнию: $d_{111} = 0.312 \pm 0.01$ нм, $d_{220} = 0.192 \pm 0.004$ нм и $d_{311} = 0.162 \pm 0.003$ нм (рис. 2). Таким образом, под действием высокотемпературного отжига в слоях субоксида кремния МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ формируются массивы кремниевых нанокристаллов. Это согласуется с появлением асимметричного пика комбинационного рассеяния при 521 см^{-1} и интенсивной фотолюминесценции при $750\text{--}800$ нм [4]. Люминесценция НК Si с диаметром 3–5 нм наблюдалась при отжигах одиночных слоев SiO_x , пленок SiO_2 с избыточным кремнием, сформированных ионной имплантацией, и в МНС $a\text{-Si/SiO}_2$ (см., например, [1,2,7,8]). Пики ФЛ, связанной с НК Si , для отожженных МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ смещались в коротковолновую область при уменьшении толщины исходных слоев SiO_x , что обусловлено снижением средних размеров НК и связано с квантово-размерным эффектом.

Произведенная для случая отжига при 1100°C фурье-обработка участка $\sim 70 \times 70$ нм ВРПЭМ-снимка (показанного в средней части рис. 1 и включающего изображения многих сферических областей на месте слоев ZrO_2) дала, кроме указанных выше рефлексов от кремния, ряд дополнительных рефлексов (рис. 2), соответствующих $d = 0.15, 0.18, 0.25$ нм (они присутствуют и в случае отжига при 900°C), а также 0.37 и 0.44 нм. Эти рефлексы, по-видимому, можно приписать присутствию нанокристаллов цирконийсодержащих фаз типа $\text{Zr}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ [13,14]. Поскольку размеры многих наблюдаемых на снимках (рис. 1) сферических включений (положения центров которых совпадают с серединами изображений слоев ZrO_2) существенно превышают толщины исходных слоев ZrO_2 , это является дополнительным свидетельством присутствия в составе данных фаз атомов кремния. Формирование соединений, включающих атомы Zr , Si и O , связано с химическим взаимодействием (реактивным перемешиванием) слоев МНС. Об этом же свидетельствует и уменьшение толщины светлых (Si_xO_y) слоев при 1100°C , а также нарушение сплошности слоев ZrO_2 (последнее обусловлено латеральной диффузией и

присоединением атомов этих слоев к растущим нанокристаллам ($Zr_xSi_yO_z$). Некоторые нанокристаллы в данных слоях примыкают друг к другу (см. верхний ряд рис. 1) и разделены двойниковыми границами, другие отделены участками, дающими характерную для аморфной фазы картину. Несплошность слоев ZrO_2 проявляется в наличии участков, где контраст практически не отличим от контраста слоев SiO_x .

Процессы химического взаимодействия снижают эффективность люминесценции, обусловленной нанокристаллами кремния, однако не приводят к полному ее гашению, а также устранению влияния толщины первоначальных слоев SiO_x на положение люминесцентных полос. „Синий“ сдвиг полосы ФЛ от НК, наблюдаемый при 1100°C , по сравнению с отжигом при 1000°C [4] согласуется с фактом уменьшения толщины слоев SiO_x , приводящим к уменьшению среднего размера НК Si и связанному с этим повышению энергий эмитированных фотонов вследствие квантово-размерного эффекта.

4. Заключение

Применение высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии поперечных срезов многослойных нанопериодических структур $a\text{-}SiO_x/ZrO_2$, полученных осаждением при испарении из отдельных источников, показало следующее:

— данный метод позволяет получать многослойные наноструктуры указанного типа с заданным периодом и толщинами слоев;

— по мере роста температуры отжига в атмосфере азота при $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ происходит кристаллизация слоев ZrO_2 с образованием нанокристаллических областей, разделенных либо границами двойникования, либо аморфными областями;

— формирование нанокристаллов кремния в слоях субоксида кремния исследуемых многослойных наноструктур обнаружено после отжига при $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$;

— отжиг МНС при 1100°C приводит к нарушению сплошности слоев ZrO_2 и к формированию сферических кристаллических нанообразований $Zr_xSi_yO_z$ с диаметром, превышающих толщину исходных слоев ZrO_2 ; вместе с тем полного разрушения МНС не происходит: нанокристаллы кремния сохраняются, как и их периодическое расположение в пределах слоев SiO_x ;

— фурье-анализ ВРПЭМ-изображений МНС, подвергнутых высокотемпературному отжигу, указывает на возможность существования нескольких кристаллических фаз: Si, $ZrSiO_4$, ZrO_2 , $ZrSi$ и Zr , однозначное определение вклада которых в фазовый состав нановключений требует отдельного исследования;

— поведение структурно-морфологических свойств исследуемых многослойных наноструктур под действием отжига согласуется с рассмотренными ранее оптическими и люминесцентными свойствами.

Исследование выполнено при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“.

Список литературы

- [1] А.А. Ищенко, Г.В. Фетисов, Л.А. Асланов. *Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля* (М., Физматлит, 2011).
- [2] L. Khriachtchev. *Silicon nanophotonics, Basic Principles, Present Status and Perspectives* (Singapore, World Scientific Publ.Co. Pte. Ltd., 2009).
- [3] O. Fursenko, J. Bauer, G. Lupina, P. Dudek, M. Lukosius, Ch. Wenger, P. Zaumseil. *Thin Sol. Films*, **520**, 4532 (2012).
- [4] А.В. Ершов, Д.И. Тетельбаум, И.А. Чугров, А.И. Машин, А.Н. Михайлов, А.В. Нежданов, А.А. Ершов, И.А. Карабанова. *ФТП*, **45** (6), 747 (2011).
- [5] H. Choi, M. Chang, M. Jo, S.-J. Jung, H. Hwang. *Electrochem. Sol. St. Lett.*, **11** (6), H154 (2008).
- [6] E. Talbot, M. Roussel, C. Genevois, P. Pareige, L. Khomenkova, X. Portier, F. Gourbilleau. *J. Appl. Phys.*, **111** (10), 103 519 (2012).
- [7] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Bläsing. *Appl. Phys. Lett.*, **80** (4), 661 (2002).
- [8] А.В. Ершов, И.А. Чугров, Д.И. Тетельбаум, А.И. Машин, Д.А. Павлов, А.В. Нежданов, А.И. Бобров, Д.А. Грачев. *ФТП*, **47** (4), 460 (2013).
- [9] R.J. Walters, R. van Loon, A. Polman, I. Brunets, G. Piccolo, J. Schmitz. *Proc. 5th IEEE Int. Conf. on Group IV Photonics* (Sorrento, Italy, 2008) p. 41.
- [10] L.X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, M. Zacharias. *Appl. Phys. Lett.*, **81** (22), 4248 (2002).
- [11] *Precision Ion Polishing System: User's Guide* (Gatan Inc., 1998).
- [12] Gwyddion — Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software: [сайт]. URL: <http://gwyddion.net/> (дата обращения: 10.09.2011).
- [13] Л.И. Миркин. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов* (М., Физматлит, 1961).
- [14] С.С. Горелик. *Рентгенографический и электрографический анализ металлов. Справочно-расчетные таблицы и типовые рентгенограммы* (М., Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черн. и цв. металлургии, 1963).

Редактор Т.А. Полянская

An evolution of the structural morphology properties at annealing of multilayered nanoperiodic $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$ system contained silicon nanoclusters

A.V. Ershov, D.A. Pavlov, D.A. Grachev, A.I. Bobrov, I.A. Karabanova, I.A. Chugrov, D.I. Tetelbaum

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract Structural and morphological properties of nanoperiodic structures obtained by alternating vacuum evaporation of SiO_x and ZrO_2 and subsequent annealing at 500–1100°C were studied by high resolution cross-section transmission electron microscopy. Up to 700°C the layers were amorphous. After annealing at 900–1000°C, nanocrystals separated by twin boundaries or amorphous regions were formed in ZrO_2 layers. Silicon nanocrystals were formed at 1000–1100°C in the SiO_x layers. The spherical nanocrystals of $\text{Si}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ type with diameters greater than the initial thickness of the ZrO_2 layers are formed at 1100°C due to reaction between SiO_x and ZrO_2 . Structural evolution at annealing is consistent with previously considered optical and luminescent properties of the system.