

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

© А.В. Ершов<sup>¶</sup>, 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  $\text{SiO}$  и  $\text{ZrO}_2$  с последующим отжигом при температурах 500–1100°C. До 700°C включительно слои были аморфными. При 900 и 1000°C в слоях  $\text{ZrO}_2$  образовывались нанокристаллы, разделенные двойниковыми границами либо аморфными областями. Формирование нанокристаллов кремния в слоях  $\text{SiO}_x$  происходит после отжига при 1000 и 1100°C. При 1100°C на местах слоев  $\text{ZrO}_2$  формируются сферические нанокристаллы типа  $\text{Si}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$  с диаметрами, превышающими толщину исходных слоев, вследствие реакции между  $\text{SiO}_x$  и  $\text{ZrO}_2$ . Структурная эволюция при отжиге 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  $\text{SiO}_x$  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 отжиге. При этом размеры нанокристаллов в направлении роста регулируются толщиной слоев  $\text{SiO}_x$ , помещенных между широкозонными барьерными слоями из стехиометрического оксида. Регулирование размера кремниевых нанокристаллов, а также дополнительная возможность задания полной толщины МНС путем вариации количества  $\text{SiO}_x$ -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 —  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

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  $\text{SiO}_x$  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  $\text{ZrO}_2$  формировались электронно-лучевым испарением, а слои  $a\text{-SiO}_x$  — испарением  $\text{SiO}$ -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].

<sup>¶</sup> 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)	$8.4 \pm 0.3$	$2.1 \pm 0.3$	$11.3 \pm 0.8$	43	$220 \pm 15$
(4 нм)/(2 нм)	$4.4 \pm 0.3$	$2.1 \pm 0.3$	$6.6 \pm 0.8$	51	$160 \pm 15$

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  $\text{SiO}_x$  и  $\text{ZrO}_2$  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

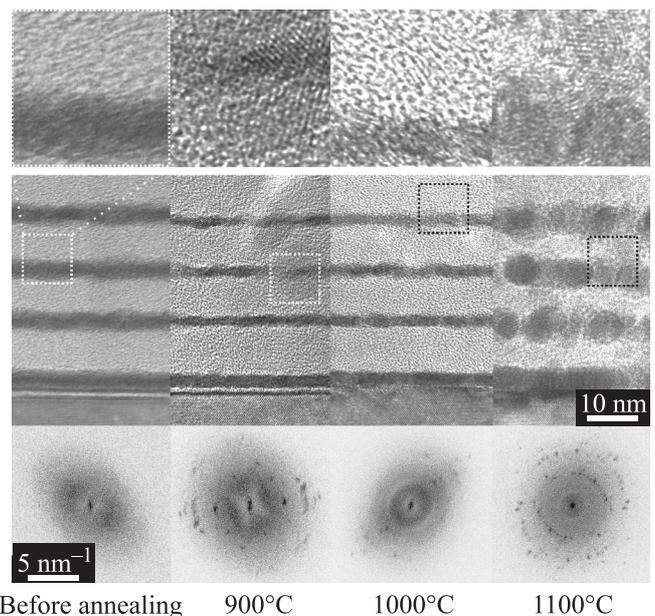
На рис. 1 приведены позитивные ВРПЭМ-изображения и картины их фурье-обработки, по которым можно проследить эволюцию структуры МНС под действием разных температур отжига на примере системы  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  с исходными толщинами слоев  $\text{SiO}_x$  и  $\text{ZrO}_2$  8 и 2 нм соответственно.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

В качестве общих для всех температур ниже  $1100^\circ\text{C}$  особенностей можно отметить, во-первых, наличие ультратонкого ( $\sim 0.9$  нм) переходного слоя между подложкой и первым слоем  $\text{ZrO}_2$  и, во-вторых, отклонение

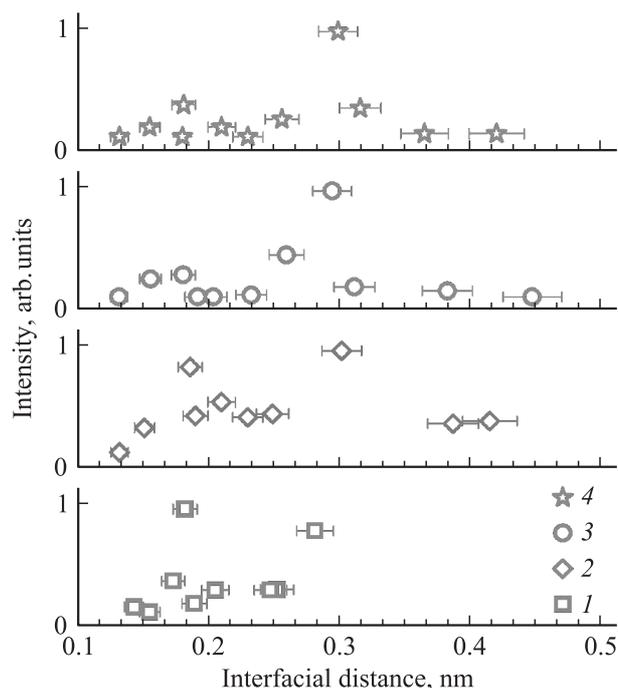
от радиальной симметрии формы „аморфного“ гало в фурье-образе (рис. 1). Переходный слой, по-видимому, обусловлен пленкой естественного окисла на подложке, а отклонение от радиальной симметрии — небольшим дрейфом энергии электронного пучка в процессе регистрации ПЭМ-изображений.

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  $\text{SiO}_x$  и  $\text{ZrO}_2$  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  $700^\circ\text{C}$  (на рис. 1 не приводится) не дает заметных изменений в ПЭМ-изображении: слои  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_x$  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, °C: 1 — 900, 2 — 1000, 3 и 4 — 1100.

Картина меняется при повышении температуры отжига до  $900^\circ\text{C}$  (рис. 1). На ПЭМ-изображении можно обнаружить области кристаллических включений с хорошо выявляемой системой атомных плоскостей, причем кристаллизация более заметна в пределах слоев  $\text{ZrO}_2$ , хотя имеются и „проникающие“ в слои  $\text{SiO}_x$  кристаллические образования сферической формы. На рис. 1 штриховым контуром помечено место, где при  $900^\circ\text{C}$  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  $900^\circ\text{C}$  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  $900^\circ\text{C}$  остаются аморфными, что согласуется с результатами по комбинационному рассеянию света и фотолюминесценции [4,10].

Повышение температуры отжига до  $1000^\circ\text{C}$  (рис. 1) приводит к тому, что слои  $\text{ZrO}_2$  не претерпевают значительных изменений по сравнению с  $900^\circ\text{C}$ , а в слоях  $\text{SiO}_x$  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,  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrSi}$  и Zr.

Отжиг многослойных наноструктур при  $1100^\circ\text{C}$  вызывает кардинальные изменения структуры. Слои  $\text{ZrO}_2$  теряют сплошность, на их месте формируются сферические „темные“ нанобразования с четкими границами. При этом диаметры наночастиц в 2–3 раза превышают толщину исходных слоев  $\text{ZrO}_2$ , толщина же „светлых“ областей — слоев  $\text{SiO}_x$  — 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  $521\text{ см}^{-1}$  и интенсивной фотолюминесценции при  $750\text{--}800$  нм [4]. Люминесценция НК Si с диаметром 3–5 нм наблюдалась при отжигах одиночных слоев  $\text{SiO}_x$ , пленок  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_x$ , что обусловлено снижением средних размеров НК и связано с квантово-размерным эффектом.

Произведенная для случая отжига при  $1100^\circ\text{C}$  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  $\text{ZrO}_2$ ) 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  $900^\circ\text{C}$ ), 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  $\text{ZrO}_2$ ) существенно превышают толщины исходных слоев  $\text{ZrO}_2$ , 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 ( $\text{Si}_x\text{O}_y$ ) слоев при  $1100^\circ\text{C}$ , а также нарушение сплошности слоев  $\text{ZrO}_2$  (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  $1100^\circ\text{C}$ , по сравнению с отжигом при  $1000^\circ\text{C}$  [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  $1100^\circ\text{C}$  приводит к нарушению сплошности слоев  $ZrO_2$  и к формированию сферических кристаллических нанобразований  $Zr_xSi_yO_z$  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  $\text{SiO}_x$  and  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{ZrO}_2$  layers. Silicon nanocrystals were formed at 1000–1100°C in the  $\text{SiO}_x$  layers. The spherical nanocrystals of  $\text{Si}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$  type with diameters greater than the initial thickness of the  $\text{ZrO}_2$  layers are formed at 1100°C due to reaction between  $\text{SiO}_x$  and  $\text{ZrO}_2$ . Structural evolution at annealing is consistent with previously considered optical and luminescent properties of the system.