

# Формирование нанокристаллов кремния в многослойных нанопериодических структурах $a\text{-SiO}_x$ /диэлектрик по результатам синхротронных исследований

© С.Ю. Турищев<sup>1</sup>, В.А. Терехов<sup>1</sup>, Д.А. Коюда<sup>1</sup>, А.В. Ершов<sup>2</sup>, А.И. Машин<sup>2</sup>,  
Е.В. Парина<sup>1</sup>, Д.Н. Нестеров<sup>1</sup>, Д.А. Грачев<sup>2</sup>, И.А. Карбанова<sup>2</sup>, Э.П. Домашевская<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет,  
394018 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: tsu@phys.vsu.ru

(Получена 26 июля 2016 г. Принята к печати 15 августа 2016 г.)

Изучен вопрос эффективности контролируемого формирования массивов кремниевых наночастиц на основе детальных исследований электронного строения многослойных нанопериодических структур  $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ ,  $a\text{-SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ . С применением синхротронного метода спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения обнаружена модификация исследованных структур под влиянием высокотемпературного отжига при максимальной температуре  $1100^\circ\text{C}$ , объясняемая образованием нанокристаллов кремния в слоях светоизлучающих многослойных структур.

DOI: 10.21883/FTP.2017.03.44208.8374

## 1. Введение

С момента получения видимой фотолюминесценции на пористом кремнии [1] вопросы формирования кремниевых наноструктур, обладающих стабильными во времени светоизлучательными свойствами, являются чрезвычайно актуальными. Поэтому создание структур, содержащих в диэлектрических слоях массивы нанокристаллов/кластеров кремния ( $nc\text{-Si}/ncl\text{-Si}$ ), представляет большой научный и практический интерес [2–4]. Получение массивов  $nc\text{-Si}$  заданных размеров представляет собой сложную задачу, решение которой может позволить эффективно контролировать излучательные свойства. Одним из возможных выходов является получение многослойных нанопериодических структур (МНС) с фиксированными толщинами нанослоев, содержащих формируемые  $nc\text{-Si}$ , которые расположены между нанослоями другого материала (например,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{ZrO}_2$ ), ограничивающего размеры нанокристаллов [4–7]. Нанослоями, содержащими  $nc\text{-Si}$ , могут быть слои субоксида кремния ( $\text{SiO}_x$ ) при условии их термического диспропорционирования на элементарный кремний и диоксид кремния. Для исследования изменений, происходящих при формировании и высокотемпературных отжигах (ВТО) подобных МНС, важно применение неразрушающих методов диагностики, чувствительных к составу и структуре поверхности, границам раздела, локальному атомному окружению. К таковым традиционно относятся методы рентгеновской спектроскопии [8,9], в частности метод спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES — *X-ray absorption near edge structure*) с использованием синхротронного излучения [10–12]. Ранее исследования поверхностных слоев ( $\sim 5$  нм) для МНС  $a\text{-SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

показали образование  $ncl\text{-Si}$  [7,12] в результате ВТО. Далее для этого же типа структур, без их разрушения, по данным Si K-спектров XANES и в более глубоких слоях ( $\sim 65$  нм) нами было показано эффективное формирование  $nc\text{-Si}$  [13]. В настоящей работе с применением высокоинтенсивного синхротронного излучения изучено формирование наночастиц кремния в МНС с тремя различными материалами диэлектрической прослойки:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ .

## 2. Методика эксперимента

Экспериментальные образцы МНС  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$  и  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$  были получены методом поочередного вакуумного испарения соответствующих исходных материалов из независимых источников, как это детально описано ранее [6,14,15]. Толщины слоев субоксида кремния и диэлектриков МНС составляли от 2 до 8 нм [6]. Температура подложек образцов каждого типа МНС в процессе напыления поддерживалась постоянной и составляла 150 или  $(200 \pm 10)^\circ\text{C}$ . Высокотемпературный отжиг образцов для формирования  $nc\text{-Si}$  проводили в осушенном азоте при температуре  $1100^\circ\text{C}$  [6,14,15].

Анализ особенностей электронно-энергетического строения приповерхностных слоев МНС проводился методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES) с использованием синхротронного излучения (СИ). Метод XANES позволяет получить информацию о распределении локальной парциальной плотности свободных электронных состояний вблизи дна зоны проводимости [16,17]. Экспериментальные рентгеновские спектры XANES вбли-

зи К-края поглощения Si были получены на канале DCM синхротрона SRC (Synchrotron Radiation Center) Университета Висконсин–Мэдисон, штат Висконсин, г. Стоутон, США. Глубина информативного слоя составляла ~ 65 нм [18] при аппаратурном уширении ~ 1 эВ и вакууме в экспериментальной камере спектрометра на уровне остаточного давления ~ 10<sup>-8</sup> Торр. Спектры XANES регистрировались при помощи методики измерения компенсационного тока исследуемого образца, нормировались на текущий ток в кольце и тестовый сигнал, полученный от пленки чистого золота толщиной 5 мкм [18,19,20].

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены Si K-спектры XANES эталонных образцов монокристаллического кремния, аморфного кремния, термических пленок SiO<sub>2</sub> разной толщины на пластинах c-Si. Главный пик К-края поглощения элементарного кремния в спектрах XANES (максимум А) соответствует энергии ~ 1842 эВ для образцов c-Si и a-Si. В случае SiO<sub>2</sub> основной пик значительно сдвинут в сторону больших энергий, до ~ 1848 эВ (максимум В), что соответствует большей ширине запрещенной зоны SiO<sub>2</sub>. Особенность В спектров кристаллического и

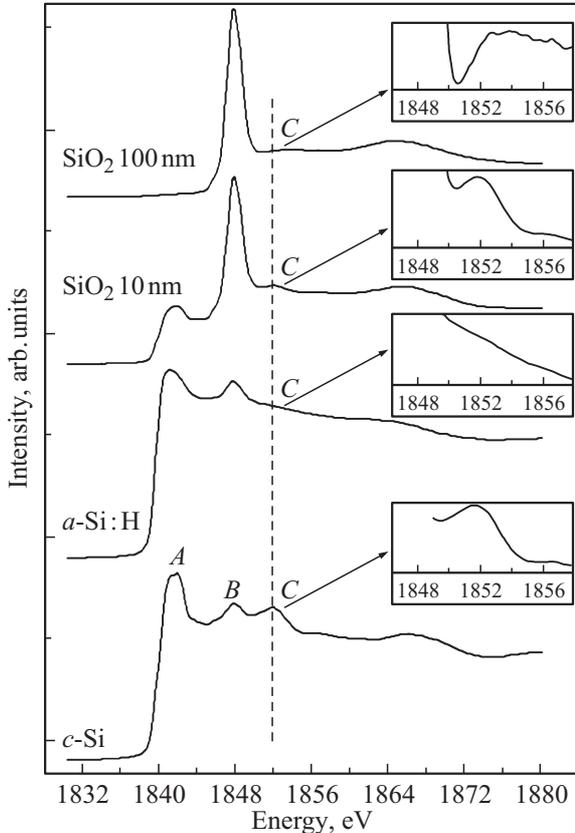


Рис. 1. Si K-спектры XANES эталонных образцов c-Si, a-Si:H, термических пленок SiO<sub>2</sub>. На вставках — особенность С в увеличенном масштабе.

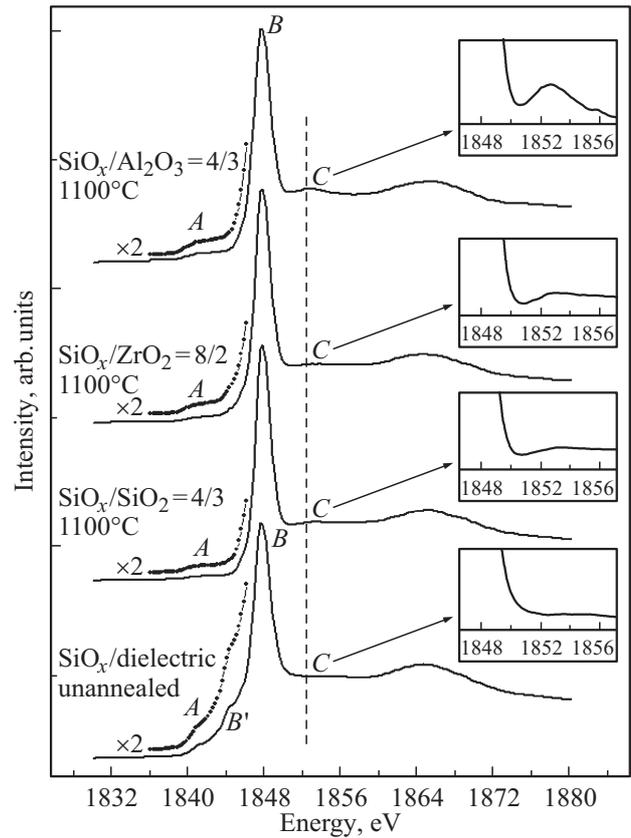


Рис. 2. Si K-спектры XANES МФС a-SiO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a-SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> и a-SiO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> с заданным соотношением толщин слоев для исходных образцов (идентичны для всех типов МФС) и отожженных при 1100°C. На вставках — особенность С в увеличенном масштабе.

аморфного кремния свидетельствует о наличии естественного оксида на поверхности кремния. Наконец, только кристаллическому кремнию свойственна спектральная особенность при ~ 1852 эВ (максимум С), что позволяет однозначно интерпретировать данные XANES в случае упорядочения структурной сетки атомов кремния изучаемого образца.

Перейдем к рассмотрению спектров экспериментальных МФС (рис. 2). Важно, что для всех трех типов исследованных структур, не подвергнутых термическому отжигу, спектры квантового выхода вблизи К-края поглощения кремния имели идентичный вид. Поэтому на рис. 2 внизу приводим только одну спектральную кривую (для a-SiO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>), в общем обозначенную как a-SiO<sub>x</sub>/dielectric. Говоря об особенностях, наблюдаемых в данном спектре, следует отметить существование заметного наплыва А при энергии ~ 1842 эВ. Это позволяет говорить о наличии элементарного кремния в слоях a-SiO<sub>x</sub> даже неотожженных МФС, что находится в согласии с известными данными [7,12,13]. Присутствие спектральной особенности В' при энергии ~ 1845 эВ, вероятно, соответствует наличию субоксида кремния SiO<sub>x</sub>, образование которого в исходных МФС также отмечалось

в более ранних работах коллектива авторов [7,13,21,22]. При энергиях падающих фотонов  $> 1845$  эВ спектр исходного неотожженного образца МНС по форме и распределению относительной интенсивности основных спектральных особенностей схож со спектром толстой (100 нм) термической пленки диоксида кремния (рис. 1, верхний спектр).

Перейдем теперь к анализу Si K-спектров XANES МНС, подвергнутых ВТО (рис. 2, верхние три спектра). В спектрах всех структур наблюдаются идентичные особенности распределения тонкой структуры вблизи K-краев поглощения Si. Это говорит о близости результатов воздействия высокотемпературного отжига на специфику локального окружения атомов кремния в анализируемых слоях поверхности МНС. Первое, что стоит отметить, это отсутствие максимума  $B'$  при энергии  $\sim 1845$  эВ в спектрах отожженных МНС. Данный факт объясняется результатом диспропорционирования  $2\text{SiO}_x \rightarrow x\text{SiO}_2 + (2-x)\text{Si}$ , т.е. разложения субоксида кремния под действием высоких температур. Подтверждением этому является присутствие во всех спектрах отожженных МНС спектральной особенности  $A$ , наблюдаемой при энергии фотонов  $\sim 1842$  эВ и свидетельствующей о наличии достаточного количества элементарного кремния в слоях  $a\text{-SiO}_x$  исследуемых МНС. Наконец, присутствие особенности  $C$  при энергии  $\sim 1852$  эВ указывает на вероятное образование нанокристаллов кремния в промежуточных ( $\sim 65$  нм) слоях  $a\text{-SiO}_x$  исследуемых МНС. Температурная обработка МНС приводит и к проявлению интенсивной размерно-зависимой фотолюминесценции в области энергии излучения  $\sim (1.4-1.52)$  эВ, что также подтверждает формирование  $nc\text{-Si}$  [6,13,14].

Отметим в целом, что для всех трех типов изученных МНС относительные интенсивности особенностей  $A$  и  $B$  сопоставимы, что говорит об эквивалентном вкладе элементарного кремния и диоксида кремния в состав проанализированных слоев МНС, несмотря на разные соотношения толщин слоев, а также тип диэлектрической прослойки. Тем не менее проявление особенности  $C$  при энергии  $\sim 1852$  эВ различается, что говорит о различной эффективности образования  $nc\text{-Si}$  в результате действия ВТО. Поэтому для выяснения типа МНС, наиболее эффективного с точки зрения образования нанокристаллов кремния, было проведено более детальное сопоставление особенностей  $C$  в Si K-спектрах XANES всех трех типов МНС, отожженных при  $1100^\circ\text{C}$  (рис. 2, вставки). В случае структур  $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$  образование нанокристаллов Si происходит, но с минимальной эффективностью. На это указывает минимальная интенсивность максимума  $C$  по сравнению с остальными типами изученных МНС. Это может быть объяснено вероятным взаимодействием родственных по природе слоев  $a\text{-SiO}_x$  и  $\text{SiO}_2$ , что особенно сильно проявляется при максимальной температуре отжига. В МНС типа  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  образование  $nc\text{-Si}$  происходит более эффективно, что

подтверждается более выраженной особенностью  $C$ . Наконец, наибольшая эффективность формирования  $nc\text{-Si}$  наблюдается в структурах  $a\text{-SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Здесь при той же толщине слоя  $a\text{-SiO}_x$  всего в 4 нм, что и в МНС  $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ , особенность  $C$  проявляется уже в форме небольшого пика, что говорит о большей степени упорядоченности в образующихся частичках кремния, несмотря на то что общее содержание кремния в МНС остается тем же. В заключение отметим, что для всех изученных типов МНС, по нашему мнению, разрушения слоев не происходит, так как даже при максимальных температурах ВТО форма и распределение основных спектральных особенностей остаются идентичными и не претерпевают заметных искажений.

## 4. Заключение

Таким образом, методом спектроскопии XANES с применением синхротронного излучения показано, что уже исходные неотожженные многослойные нанопериодические структуры всех трех типов содержат элементарный, но неупорядоченный кремний, по крайней мере в слоях, сопоставимых с глубиной информативного слоя ( $\sim 65$  нм). Отжиг МНС при  $1100^\circ\text{C}$  приводит к тому, что происходит упорядочение в расположении атомов кремния исследуемых слоев МНС, т.е. образование нанокристаллов Si, для которых характерна интенсивная размерно-зависимая фотолюминесценция. Также показано, что наиболее эффективными структурами с точки зрения формирования  $nc\text{-Si}$ , являются МНС типа  $a\text{-SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014–2016 годы, проекты № 1606 и 757, задание № 3.1868.2014/К. Работа выполнена при частичной поддержке грантом РФФИ проект № 15-02-05086.

## Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57** (10), 1046 (1990).
- [2] Y. Kanemitsu. Phys. Rev. B, **49** (23), 16845 (1994).
- [3] L. Mangolini, E. Thimsen, U. Kortshagen. Nano Lett., **5** (4), 655 (2005).
- [4] L. Pavesi. Materials Today, **8** (1), 18 (2005).
- [5] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Blasing. Appl. Phys. Lett., **80**, 661 (2002).
- [6] 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).
- [7] S.Yu. Turishchev, V.A. Terekhov, D.A. Koyuda, K.N. Pankov, E.P. Domashevskaya, A.V. Ershov, I.A. Chugrov, A.I. Mashin. Surf. Interface Anal., **44** (8), 1182 (2012).
- [8] D.A. Zatssepina, S. Kaschieva, M. Zier, B. Schmidt, H.-J. Fitting. Phys. Status Solidi A, **207** (3), 743 (2010).
- [9] С.Ю. Турищев, В.А. Терехов, Д.Н. Нестеров, К.Г. Колтыгина, В.А. Сиваков, Э.П. Домашевская. Письма ЖТФ, **41** (7), 81 (2015).

- [10] T. van Buuren, L.N. Dinh, L.L. Chase, W.J. Siekhaus, L.J. Terminello. *Phys. Rev. Lett.*, **80** (17), 3803 (1998).
- [11] В.А. Терехов, Е.В. Парина, Э.П. Домашевская, А.С. Садчиков, Е.И. Теруков, Ю.К. Ундалов, Б.В. Сеньковский, С.Ю. Турищев. *Письма ЖТФ*, **41** (20), 82 (2015).
- [12] С.Ю. Турищев, В.А. Терехов, Д.А. Коюда, К.Н. Панков, А.В. Ершов, Д.А. Грачев, А.И. Машин, Э.П. Домашевская. *ФТП*, **47** (10), 1327 (2013).
- [13] С.Ю. Турищев, В.А. Терехов, Д.А. Коюда, Д.Е. Спирин, Е.В. Парина, Д.Н. Нестеров, Д.А. Грачев, И.А. Карабанова, А.В. Ершов, А.И. Машин, Э.П. Домашевская. *ФТП*, **49** (3), 421 (2015).
- [14] 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).
- [15] И.А. Чугров, Е.С. Демидов, А.В. Ершов. *Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского*, **3** (1), 44 (2011).
- [16] Т.М. Зимкина, В.А. Фомичев. *Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия* (Л., Изд-во ЛГУ, 1971).
- [17] М.А. Румш, А.П. Лукирский, В.Н. Щемелев. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **25** (8), 1060 (1961).
- [18] M. Kasrai, W.N. Lennard, R.W. Brunner, G.M. Bancroft, J.A. Bardwell, K.H. Tan. *Appl. Surf. Sci.*, **99** (4), 303 (1996).
- [19] G. Bunker. *Introduction to XAFS* (Cambridge University Press, Cambridge, 2010).
- [20] V.A. Terekhov, D.I. Tetelbaum, D.E. Spirin, K.N. Pankov, A.N. Mikhailov, A.I. Belov, A.V. Ershov, S.Yu. Turishchev. *J. Synchrotron Radiation*, **21**, 209 (2014).
- [21] A. Barranco, F. Yubero, J.P. Espinos, P. Groening, A.R. Gonzalez-Eliphe. *J. Appl. Phys.*, **97**, 113714 (2005).
- [22] F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff, G. Hollinger. *Phys. Rev. B*, **38**, 6084 (1988).

Редактор Л.В. Шаронова

## Silicon nanocrystals formation in multilayered nanoperiodical $a$ -SiO<sub>x</sub>/dielectric structures by synchrotron investigations

S.Yu. Turishchev<sup>1</sup>, V.A. Terekhov<sup>1</sup>, D.A. Koyuda<sup>1</sup>,  
A.V. Ershov<sup>2</sup>, A.I. Mashin<sup>2</sup>, E.V. Parinova<sup>1</sup>,  
D.N. Nesterov<sup>1</sup>, D.A. Grachev<sup>2</sup>, I.A. Karabanova<sup>2</sup>,  
E.P. Domashevskaya<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Voronezh State University,  
394018 Voronezh, Russia

<sup>2</sup> Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod,  
603950 Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract** The question of silicon nanoparticles arrays effective formation in the multilayered nanoperiodical  $a$ -SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>,  $a$ -SiO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $a$ -SiO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> structures was studied. Modification of the structures investigated under their high temperature ( $\sim 1100^\circ\text{C}$ ) annealing was demonstrated with the use of synchrotron radiation and X-ray absorption near edge structure spectroscopy (XANES) technique. This modification is explained by silicon nanocrystals formation in the layers of photoluminescent multilayered structures.