

12,13

Химический и фазовый состав многослойных нанопериодических структур $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, подвергнутых высокотемпературному отжигу

© А.В. Боряков, С.И. Сурадин, Д.Е. Николичев, А.В. Ершов[†]

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

[†] E-mail: ershov@phys.unn.ru

(Поступила в Редакцию 10 октября 2016 г.)

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с послойным травлением выполнен анализ химического и фазового состава многослойных нанопериодических структур $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$, полученных испарением в вакууме из отдельных источников и подвергнутых высокотемпературному отжигу. Установлено, что при используемых условиях напыления слои субоксида кремния имели коэффициент стехиометричности $x \sim 1.8$, а цирконийсодержащие слои представляли собой стехиометрический диоксид циркония. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обнаружено, что отжиг многослойных структур при 1000°C приводит к взаимодиффузии компонентов и химическому взаимодействию ZrO_2 и SiO_x с образованием преимущественно силиката циркония на гетерограницах структур. Слои SiO_x отожженных наноструктур содержали ~ 5 ат.% элементарного кремния как следствие фазового разделения и формирования нанокристаллов кремния малого размера.

Исследование проводилось при поддержке Министерства образования и науки РФ (государственное задание № 3.285.2014/К) и при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-02-00119 и 15-02-05086).

DOI: 10.21883/FTT.2017.06.44491.377

1. Введение

В последнее время интенсивно исследуется проявление квантово-размерных эффектов в оптоэлектронных, особенно люминесцентных, свойствах массивов кремниевых и германиевых нанокристаллов (НК), встроенных в диэлектрическую широкозонную матрицу (см., например, [1,2]).

Наиболее изучаемым материалом матрицы является диоксид кремния (SiO_2), хотя в последнее время определенный интерес вызывают материалы с высокой диэлектрической постоянной ($k = 15\text{--}30$), такие, например, как диоксиды гафния (HfO_2) или циркония (ZrO_2) [3–6]. Применение этих диэлектриков выгоднее, чем использование SiO_2 -матрицы. Относительно малая ширина запрещенной зоны ZrO_2 (до ~ 5.7 eV) и соответственно малый разрыв зон (до ~ 3.4 eV) на гетерогранице $\text{ZrO}_2\text{--Si}$ [7,8] могут облегчить инжекцию носителей для более эффективной электролюминесценции [2] и служить дополнительным инструментом „зонной инженерии“ в кремниевой фотонике. Широкий диапазон прозрачности ($0.24\text{--}8.0$ μm) и высокий показатель преломления (до ~ 2.1) [9,10] могут оказаться важными параметрами при разработке тонкопленочных оптически плотных диэлектрических сред, содержащих нанокристаллы кремния, излучающих в области спектра $0.7\text{--}0.9$ μm или сенсibiliзирующих люминесценцию редкоземельных примесей матрицы в области 1.5 μm резонаторных структур и оптических усилителей [1,11]. Наконец, отдельный интерес к диэлектрику с высокой проницаемостью, содержащему нанокристаллы кремния,

вызван перспективой его применения в КМОП-устройствах (КМОП — комплементарная структура металл–оксид–полупроводник) энергонезависимой памяти [5,12].

В работах [4,13] мы сообщали о создании систем НК Si в матрице ZrO_2 путем высокотемпературного отжига аморфных многослойных нанопериодических структур (МНС) $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ с толщиной слоев $3\text{--}8$ nm, полученных испарением в вакууме. Эволюция спектров фотолюминесценции, ИК-поглощения и комбинационного рассеяния света [4], а также структурно-морфологических параметров по данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРПЭМ) [13] по мере роста температуры отжига от 500 до 1100°C происходит по схеме структурно-фазовых превращений элементарного кремния в слоях SiO_x : нефазовые включения–аморфные нанокластеры–нанокристаллы. Схема эволюции качественно была подобна ситуации с отжигом многослойных наноструктур $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ [14–16]. Было найдено [13], что НК Si в слоях SiO_x многослойных нанопериодических структур $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ формируются при 1000°C и выше, но кроме кремниевых нанокристаллов формируются нановключения нестехиометрического типа $\text{Si}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ вследствие химического взаимодействия между SiO_x и ZrO_2 .

В настоящей работе с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для определения химического и фазового состава формируемых под действием высокотемпературного отжига кремний-цирконий-кислородных соединений проведен послойный (с нанометровым разрешением) анализ многослойных наноструктур $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$.

Химические сдвиги (eV) компонент ФЭ-линий Zr 3d и Si 2s относительно состояний основных оксидов (ZrO₂ и SiO₂) с учетом данных работ [18,19,22–24] (E_b — энергия связи)

ФЭ-линия	Zr	ZrO	Zr ₂ O	ZrSiO ₄	SiO	Si ₂ O	Si
Zr 3d ^{5/2} , E_b (ZrO ₂) = 182.6 eV	-4.5	-2.0	-3.8	+1.2	–	–	–
Si 2s, E_b (SiO ₂) = 152.0 eV	–	–	–	-1.0	-2.2	-3.0	-4.0

2. Методика эксперимента

Многослойные наноструктуры α -SiO_x/ZrO₂ были получены последовательным осаждением соответствующих материалов на подложки кремния *n*-типа (0.005 Ω · cm) методом испарения в вакууме из раздельных источников с помощью модернизированной установки ВУ-1А. Ультратонкие пленки SiO_x осаждались испарением гранулированного SiO из ячейки Кнудсена, а слои ZrO₂ — методом электронно-лучевого испарения при условиях, описанных в [4]. Давление остаточной атмосферы перед напылением составляло $2 \cdot 10^{-4}$ Па. Давление паров SiO и ZrO₂ в процессе напыления было примерно одинаковым и составляло $9 \cdot 10^{-4}$ Па. При осаждении в паровую фазу добавлялся молекулярный кислород до суммарного давления $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Температура подложки поддерживалась равной $200 \pm 10^\circ\text{C}$.

Для более корректной идентификации результатов ионного травления и послойного анализа исследуемый образец был сформирован в виде многослойной структуры из тринадцати чередующихся слоев субоксида кремния и диоксида циркония разной толщины (от 4 до 28 nm). Последовательность нанесения слоев и их толщины были следующими: подложка кремния/18 nm SiO_x/4 nm ZrO₂/8 nm SiO_x/4 nm ZrO₂/15 nm SiO_x/7 nm ZrO₂/13 nm SiO_x/10 nm ZrO₂/15 nm SiO_x/8 nm ZrO₂/18 nm SiO_x/14 nm ZrO₂/28 nm SiO_x (верхний слой). После напыления образцы МНС были разделены на чипы, которые отожигались в атмосфере осушенного азота при температуре 1000°C в течение 2 h.

Исследование химического состава методом РФЭС проводилось на базе сверхвысоковакуумного комплекса Omicron Multiprobe RM. Давление остаточных газов в аналитической камере при измерениях не превышало $7 \cdot 10^{-11}$ Торр для исключения загрязнения и оксидирования поверхности образца в процессе эксперимента. Эмиссия фотоэлектронов возбуждалась рентгеновским излучением с характеристическими линиями MgK_α (1253.6 eV) или AlK_α (1486.7 eV). Развертка по энергии спектра вторичных электронов осуществлялась с использованием полусферического анализатора энергий с радиусом 125 mm. Диаметр приемной области вторичных электронов с поверхности образца составлял 1.5 mm. Анализатор энергий работал в режиме постоянной энергии пропускания (50 eV) с абсолютным разрешением не хуже 0.25 eV, которое достигалось при использовании круглой входной диафрагмы с диаметром 6 mm и пяти прямоугольных выходных щелей размером 3×10 mm. Для послойного профилирования

структур проводилось ионное травление образца однородным (20 mm в диаметре) пучком ионов аргона с энергией 1 keV. Средняя скорость травления составляла ~ 0.4 nm/min, что было установлено по глубине кратеров ионного травления исследуемых структур методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Перед послойным травлением МНС α -SiO_x/ZrO₂ для обеспечения сохранения стехиометрии поверхности был отработан и оптимизирован режим ионного распыления на ряде эталонных образцов ZrO₂, SiO₂, ZrO₂(Y₂O₃) и SiO. Для определения состава и проведения химического анализа записывались фотоэлектронные (ФЭ) линии Zr 3d (184 eV), Si 2p (99.4 eV), Si 2s (150.4 eV), C 1s (284.8 eV) и O 1s (532.1 eV). Концентрация элементов определялась методом факторов относительной элементной чувствительности (ФОЧ) [17]. Значения ФОЧ определялись на основе исследования указанных эталонов с учетом данных атласов [18,19]. Проверка зарядового сдвига ФЭ-линий выполнялась путем сравнения энергетического положения пяти-шести пиков в разных областях спектра с положением эталонных линий атласов. Тонкая структура ФЭ-линий, обусловленная химическими сдвигами, анализировалась с использованием математического пакета Spectral Data Processor v.4.3 [20].

Анализ химического состояния элементов, составляющих исследуемые наноструктуры по глубине, был осуществлен по ранее разработанной оригинальной методике [21], суть которой заключалась в следующем.

Сначала в исследуемых образцах осуществлялся анализ на наличие следующего набора химических соединений: оксидов циркония (ZrO₂, ZrO, Zr₂O), силиката ZrSiO₄, оксидов кремния (SiO₂, SiO, Si₂O), кремния, циркония, а также силицидов типа Zr_xSi_{1-x}. При этом были использованы совокупные данные (см. таблицу) о химических сдвигах ФЭ-линий кремния и циркония в указанных соединениях, приведенные в ряде работ [18,19,22–24]. Химические сдвиги соединений типа Zr_xSi_{1-x}, расположенные на +0.3 и -0.4 eV от энергии связей состояний моноэлементных кремния и циркония в линиях Si 2s и Zr 3d соответственно, не приводятся в таблице, поскольку такие компоненты ФЭ-линий не были обнаружены в наших исследованиях.

Затем для анализа ФЭ-линий осуществлялась подгонка к экспериментальному спектру расчетной линии, представляющей собой суперпозицию нескольких функций Гаусса, соответствующих указанным соединениям. На рис. 1 представлен пример разложения ФЭ-линий Zr 3d (a) и Si 2s (b) для многослойной наноструктуры α -SiO_x/ZrO₂, отожженной при 1000°C, как суперпозиции

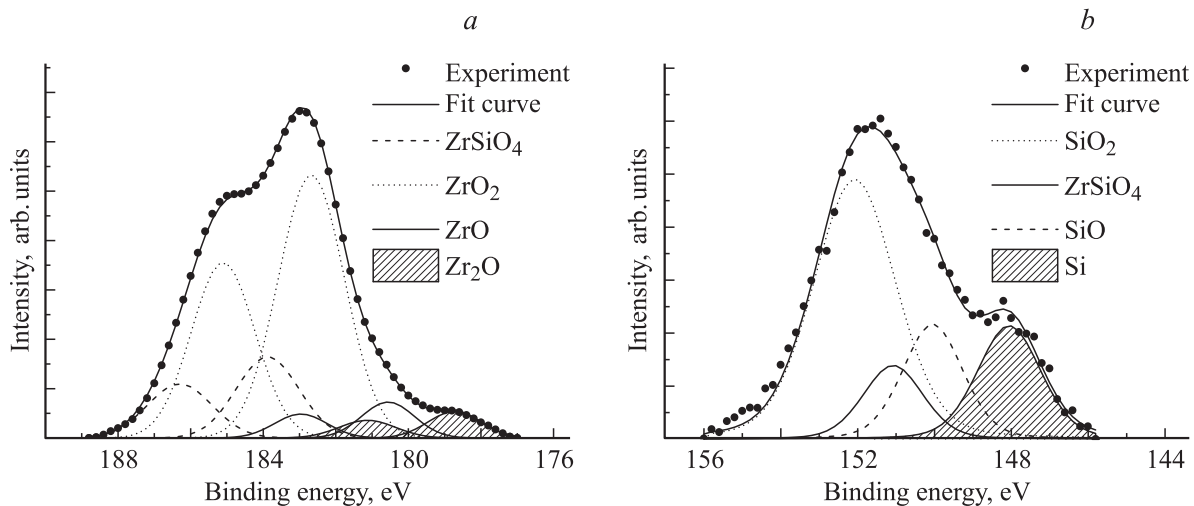


Рис. 1. Разложение ФЭ-линий $\text{Zr } 3d$ (a) и $\text{Si } 2s$ (b) образца, отожженного при 1000°C на функции Гаусса. Каждая встроенная функция или дублет (в случае линий $\text{Zr } 3d$) соответствует определенному химическому состоянию. Глубина травления 133 нм.

гауссиан или их дублетов, соответствующих определенным химическим состояниям элементов. Компоненты оксидных фаз кремния и циркония распределены в интервале энергии между линиями SiO_2 , ZrO_2 и элементарных Si , Zr пропорционально содержанию атомов кислорода в соответствующих состояниях. Такой параметр встраиваемых функций Гаусса, как полная ширина на полувысоте (FWHM), был определен с помощью измерений тестовых образцов чистых соединений. Общая точность разложения при первичном встраивании функций Гаусса контролировалась путем минимизации разностной функции огибающей (суперпозиция из всех встроенных кривых Гаусса) и реального спектра ФЭ-линии [17,21].

Для уточнения результатов разложения был использован метод численной коррекции согласованных состояний по соотношению интенсивностей гауссиан, соответствующих конкретному химическому соединению в составе обнаруженных ФЭ-линий, с учетом ФОЧ и стехиометрии соединения. Это можно выразить в виде системы уравнений

$$\begin{cases} \frac{1}{a} \frac{I_{A_a B_b C_c}^A}{S_A} = \frac{1}{b} \frac{I_{A_a B_b C_c}^B}{S_B} = \frac{1}{c} \frac{I_{A_a B_b C_c}^C}{S_C} = I_{A_a' D_d}^{\text{rel}}, \\ \frac{1}{a'} \frac{I_{A_a' D_d}^A}{S_A} = \frac{1}{d} \frac{I_{A_a' D_d}^D}{S_D} = I_{A_a' D_d}^{\text{rel}}, \\ \dots, \end{cases} \quad (1)$$

где $I_{A_a B_b C_c}^A$ — интенсивность гауссианы в составе экспериментальной фотоэлектронной линии элемента A , отвечающей соединению $A_a B_b C_c$ со стехиометрией, определяемой коэффициентами a, b и c , а S_A — фактор относительной чувствительности элемента A , $I_{A_a' B_b C_c}^{\text{rel}}$ — относительная (с учетом ФОЧ) интенсивность гауссиан, отвечающих химическому состоянию $A_a B_b C_c$ в составе ФЭ-линий элементов A, B и C . Например, для соединения SiO_2 контролировалось выполнение равенства

площадей гауссиан, отвечающих этому соединению в ФЭ-линиях $\text{O } 1s$ и $\text{Si } 2s$ с учетом стехиометрии, поэтому интегральная интенсивность гауссианы от SiO_2 в ФЭ-линии $\text{O } 1s$ равна удвоенной площади гауссианы в линии $\text{Si } 2s$ с учетом ФОЧ для соответствующих ФЭ-линий [25]. Данные уравнения позволили сопоставить концентрации химических соединений, определенные по разным ФЭ-линиям.

Учитывая обнаруженные соединения (см. таблицу) для каждой анализируемой ФЭ-линии, можно записать условие нормировки в следующем виде:

$$\begin{cases} \frac{a I_{A_a B_b C_c}^{\text{rel}} + a' I_{A_a' D_d}^{\text{rel}} + a'' I_{A_a'' B_b''}^{\text{rel}} + \dots}{I_A^{\text{rel}}} = 1, \\ \frac{b I_{A_a B_b C_c}^{\text{rel}} + b' I_{A_b' D_d}^{\text{rel}} + b'' I_{A_a'' B_b''}^{\text{rel}} + \dots}{I_B^{\text{rel}}} = 1, \\ \dots \end{cases} \quad (2)$$

Здесь I_A^{rel} , I_B^{rel} и др. — интегральная интенсивность соответствующей анализируемой ФЭ-линии с учетом ФОЧ. Первое уравнение в (2) отражает анализ ФЭ-линии элемента A , второе — элемента B и т.д. В их основе лежит критерий равенства суммы площадей гауссиан, полученных с учетом (1), интегральной интенсивности соответствующих ФЭ-линий. Совместное решение уравнений (1) и (2) позволяет добиться однозначности идентификации компонент ФЭ-линий и выполнить количественный химический анализ с точностью до нескольких процентов. Процесс коррекции гауссиан в ФЭ-линиях с использованием систем уравнений (1) и (2) можно выполнить только до определенного предела точности совпадения аппроксимирующих функций и экспериментальных кривых, который определяется погрешностью выполненных спектральных измерений и не может быть меньше этой величины. В наших расчетах данная величина составила 3%.

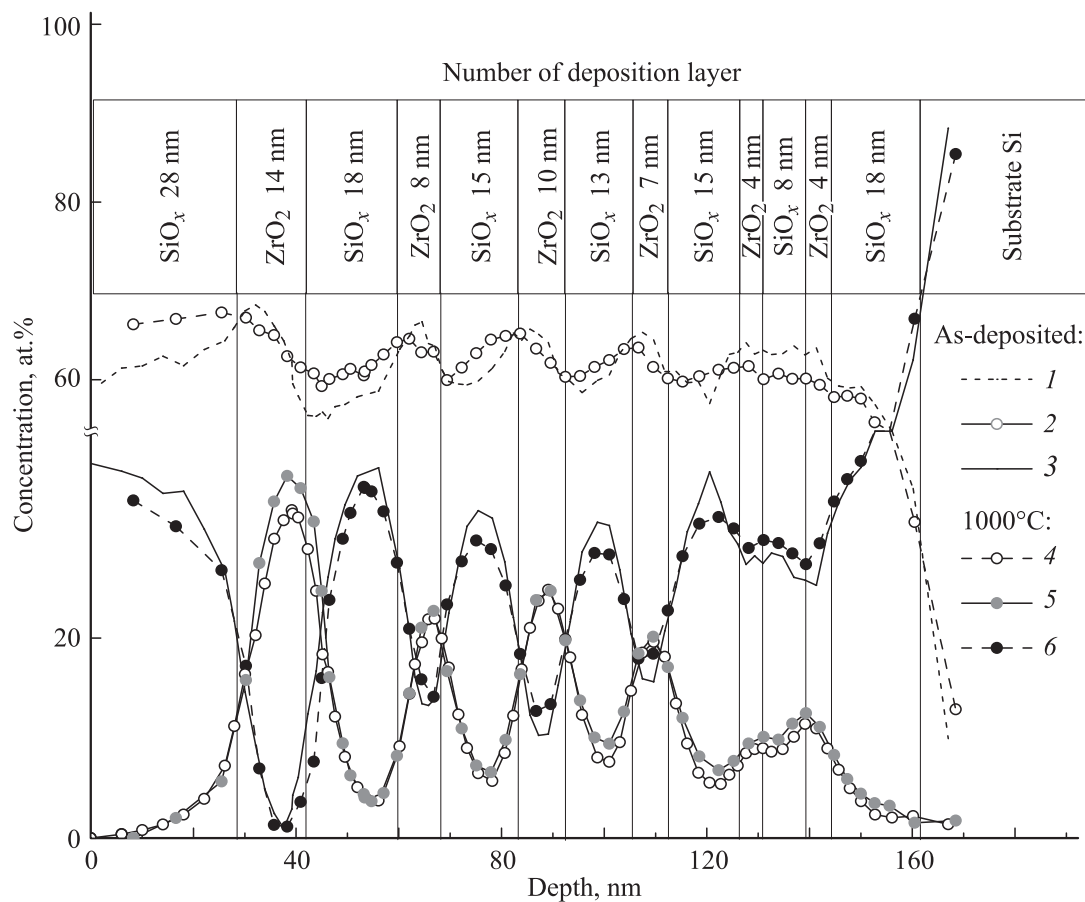


Рис. 2. Профили распределения элементов О (1,4), Zr (2,5) и Si (3,6) по глубине травления, полученной и термически обработанной структуры.

Концентрация атомов определенного элемента, отвечающих рассматриваемому химическому соединению, находилась как произведение доли соответствующей гауссианы в разложении фотоэлектронной линии на концентрацию атомов данного элемента. Доля определяется как процентное соотношение площади конкретной встроенной функции и общей площади под экспериментальной кривой. Сумма концентраций всех атомов в составе конкретного химического соединения позволяет определить содержание этого вещества, что можно выразить в виде уравнения

$$\frac{I_{A_a b_b \dots X_x}^A}{I_A} C(A) + \frac{I_{A_a b_b \dots X_x}^B}{I_B} C(B) + \dots + \frac{I_{A_a b_b \dots X_x}^X}{I_X} C(X) = C(A_a B_b \dots X_x), \quad (3)$$

где $C(X)$ и $C(A_a B_b \dots X_x)$ — концентрации элемента X и соединения $A_a B_b \dots X_x$ соответственно.

3. Результаты и их обсуждение

Обратимся к результатам определения элементного состава МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ методом РФЭС. На рис. 2

представлены профили распределения по глубине концентраций кислорода, циркония и кремния в образцах после получения и отжига. На вставке в верхней части рис. 2 представлена схема „поперечного среза“ МНС с указанием порядкового номера слоя начиная от подложки.

До отжига структуры демонстрируют хорошее слоевое разрешение по составу. Видно, что максимумы концентрации совпадают с серединами цирконий- и кремнийсодержащих слоев МНС, при этом слои с максимумом концентрации Si соответствуют минимальному содержанию Zr. Гетерограницы довольно резкие, отдельно выделяются как слои SiO_x , так и ZrO_2 , причем можно различить слои ZrO_2 с минимальной толщиной (4 nm). Соотношение концентраций элементов указывает, что у слоев SiO_x коэффициент $x \approx 1.8$, а состав слоев диоксида циркония близок к стехиометрическому.

Высокий коэффициент стехиометричности слоев МНС был получен за счет направленного введения молекулярного кислорода в рабочую камеру в процессе напыления — подхода, часто применяемого для управления величиной x , в частности, в пленках SiO_x [26,27]. Отметим, что ранее для отдельных слоев SiO_x и МНС $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ использовались технологические режимы,

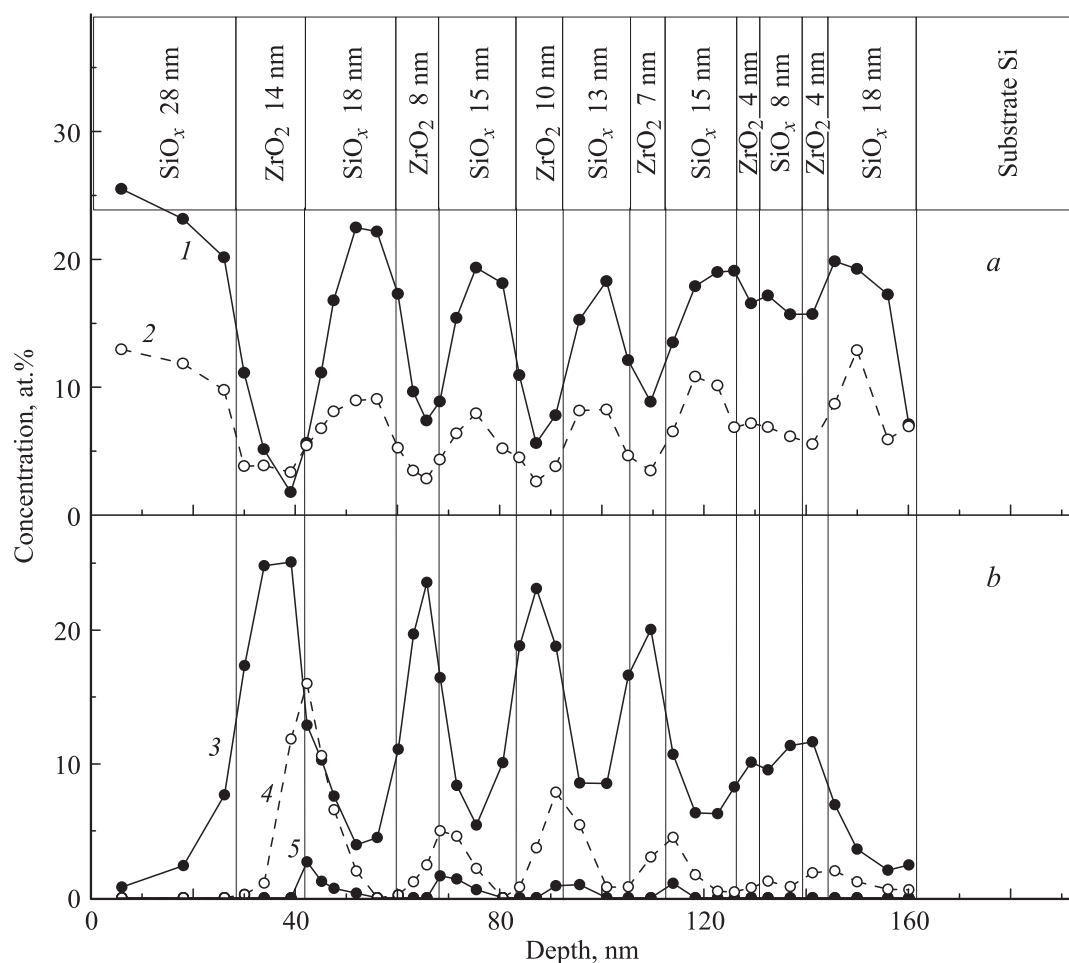


Рис. 3. Распределение кремния (а) и циркония (b) в разных химических соединениях по глубине для неотожженной многослойной структуры $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$. Линии экспериментальных кривых концентраций соответствуют элементам в соединениях: 1 — кремний в SiO_2 , 2 — кремний в SiO_x ($x \leq 1$), 3 — цирконий в ZrO_2 , 4 — цирконий в ZrO_y ($y \leq 1$), 5 — цирконий в ZrSiO_y ($y < 4$).

когда коэффициент x субоксида кремния не превышал $x \sim 1.5$ [25,28].

Другая особенность, следующая из профилей распределения кремния и циркония (рис. 2), сводится к тому, что начиная уже с одиннадцатого ($a\text{-SiO}_x$ 18 nm) и десятого (ZrO_2 8 nm) слоев концентрации кремния в ZrO_2 и циркония в SiO_x не спадают до нуля. Видно также, что концентрации Si в слоях диоксида циркония и Zr в слоях субоксида кремния растут с уменьшением их толщины. К этому могли привести как минимум две причины: особенности ионного травления при получении профилей и диффузионное перемешивание компонентов слоев многослойных структур. Первая проблема хорошо известна при профилировании наноразмерных структур и требует комплексного контроля прецизионности ионного травления по толщине с учетом особенностей морфологии исходной шероховатости поверхности образцов и формы кратеров травления (см., например, работу [29] и ссылки в ней). Шероховатость поверхности МНС определялась методом АСМ [30]. Высота неровностей достигала 4 nm, что увеличивает погрешность измерения

профиля травления по глубине. Размер диаметра кратеров травления, установленный с помощью АСМ, был около 10 nm, а область „сбора“ вторичных электронов в РФЭС по параметрам эксперимента составляла в диаметре ~ 1.5 mm и позиционировалась в центр кратера. Это делает критическим влияние неплоскостности и неоднородности слоев МНС по толщине на разрешение по глубине при ионном профилировании структур, что проявляется в отсутствии резких изменений концентраций элементов на гетерограницах слоев (рис. 2). В результате разрешающая способность по глубине РФЭС для исследуемых образцов оценивалась как ~ 4 nm. Таким образом, идентификация состава слоев МНС толщиной 8 nm и менее затруднительна. Для более толстых слоев рост концентрации атомов, составляющих соседние слои, вызван доминированием процесса диффузионного перемешивания компонентов, что особенно заметно в случае высокотемпературного отжига.

В распределении атомов кислорода по глубине для неотожженной наноструктуры (рис. 2) прослеживается его неравномерность в пределах 55–65 at.%. Максимумы

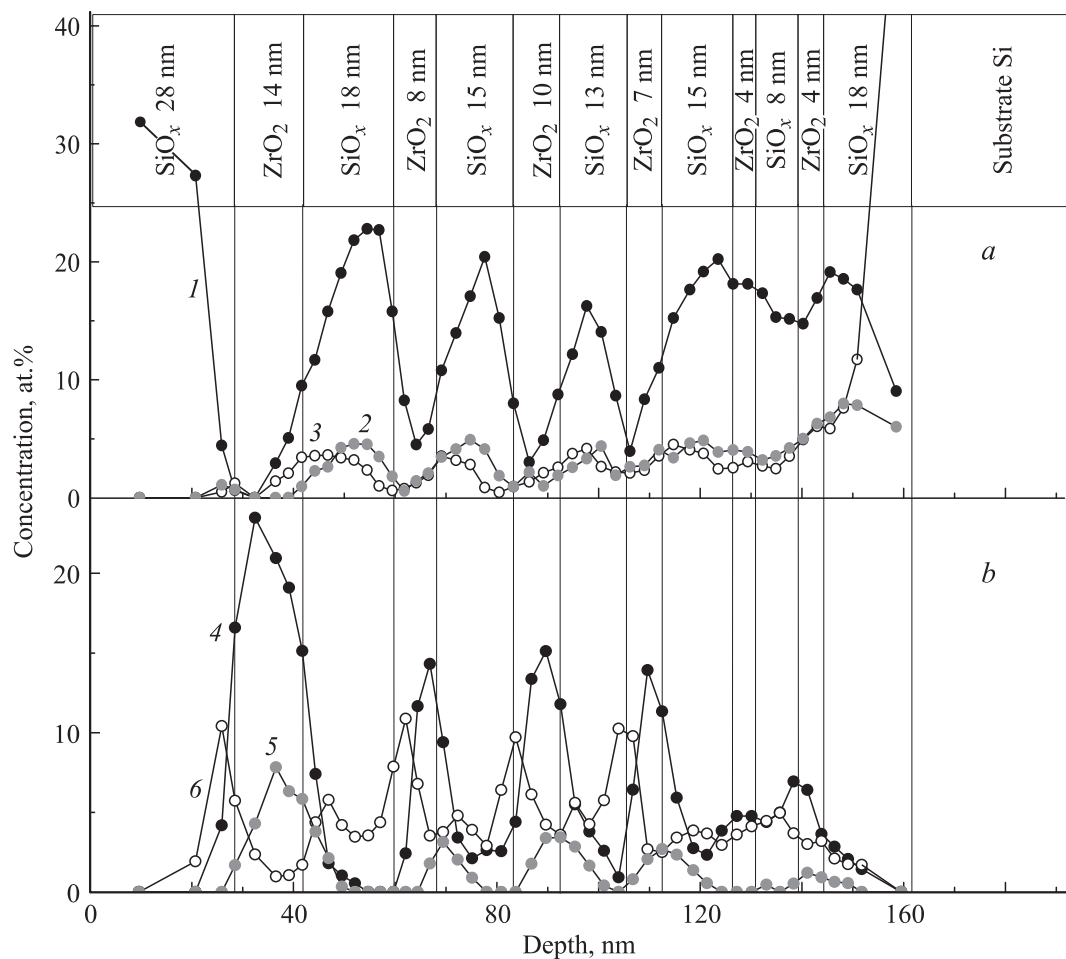


Рис. 4. Распределение кремния (*a*) и циркония (*b*) в разных химических соединениях по глубине образца многослойной структуры $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, отожженного при 1000°C . Линии экспериментальных кривых концентраций соответствуют элементам в соединениях: *I* — кремний в SiO_2 , *2* — кремний в SiO_x ($x \leq 1$), *3* — элементарный кремний, *4* — цирконий в ZrO_2 , *5* — цирконий в ZrO_y ($y \leq 1$), *6* — цирконий в ZrSiO_4 .

концентрации кислорода приходится на гетерограницы и проявляются более четко на правых гетерограницах слоев SiO_x . Последнее может быть следствием нескольких причин: локального изменения стехиометрии, ускоренной восходящей диффузии атомов кислорода к границе, накопления заряда при ионном травлении, локальных вариаций скорости распыления из-за неэквивалентности границ раздела $\text{SiO}_x\text{-ZrO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_x$ [31]. Появление пика концентрации кислорода на границе раздела ZrO_2/Si хорошо известно [29,32], оно связано с быстрой ($\sim 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$) диффузией кислорода из ZrO_2 и образованием интерфейсного слоя SiO_2 между ZrO_2 и Si . В работе [32] такой эффект объясняется высоким коэффициентом диффузии кислорода вследствие взаимного диффузионного перемещения кремния и циркония, а также структурно-фазовыми превращениями от аморфного к кристаллическому состоянию после термообработки. В нашем случае в силу аморфной структуры слоев [13] можно ожидать подобную ситуацию: повышенную скорость диффузии кислорода к гетерограницам.

Профили распределения концентраций химических элементов структуры при высокотемпературном отжиге (1000°C) размываются. Стехиометрическое соотношение концентраций элементов слоев наноструктуры после отжига остается близким к исходному. При этом концентрация атомов кислорода незначительно выравнивается и происходит небольшое перераспределение относительной концентрации кремния и циркония, что свидетельствует об увеличении их взаимодиффузии. Используя значение концентрации Zr в слоях SiO_x и простую модель диффузии из слоя конечной толщины, получаем грубую оценку коэффициента диффузии: $\sim 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$, что близко по порядку величины к коэффициенту диффузии циркония в кремнии при $T \sim 1000^\circ\text{C}$ [33].

Обратимся к результатам анализа данных по определению принадлежности химических элементов конкретным соединениям, т.е. выявлению содержания кремния и циркония в соответствующих состояниях. Глубинные профили распределений концентрации атомов кремния и циркония, находящихся в соответствующих химических

состояниях, для исходной (не подвергнутой отжигу) МНС представлены на рис. 3. Найдено, что слои исходной МНС $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$ имели несколько фаз: слои SiO_x включали SiO_2 и $\text{SiO}_{x \leq 1}$; слои ZrO_2 показали наличие стехиометрического диоксида циркония, субоксида циркония (ZrO_y , с $y \leq 1$) и субстехиометрического силиката циркония ZrSiO_y ($y < 4$). Не было обнаружено отдельных выделений Si, Zr или силицидных образований типа $\text{Zr}_x\text{Si}_{1-x}$.

Согласно данным рис. 3, *a*, слои SiO_x исходной МНС, полученной при температуре подложки 200°C , представляют собой смесь стехиометрического диоксида кремния и субоксида кремния в соотношении $\sim 2 : 1$. Для слоев ZrO_2 исходной МНС (рис. 3, *b*) содержание циркония в стехиометрическом диоксиде циркония, в субоксиде ZrO_y ($y \leq 1$) и в субстехиометрическом силикате циркония соотносится примерно как $3 : 1.5 : 0.3$. Здесь так же, как и выше, прослеживается влияние на сигнал РФЭС толщины слоев МНС. Просматривается тенденция формирования субоксида циркония и субстехиометрического силиката циркония ближе к гетерограницам МНС из-за диффузионного перемешивания компонентов смежных слоев. Формирование субоксида кремния, диоксида кремния и диоксида циркония происходит преимущественно в середине соответствующих слоев МНС.

На рис. 4 представлено распределение кремния и циркония в разных химических соединениях по глубине после отжига многослойной структуры $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ при 1000°C . Из рис. 4, *a* следует, что поверхностный слой SiO_x (толщиной 28 nm) после отжига при 1000°C почти полностью состоит из стехиометрического SiO_2 , что объясняется полным окислением кремния остаточным кислородом в азотной атмосфере отжига. Остальные слои SiO_x примерно в равном количестве содержат кремний в соединении SiO_x ($x \leq 1$) и элементарный кремний (на уровне $\sim 5 \text{ at.}\%$ каждый) на фоне кремния в стехиометрическом SiO_2 с концентрацией $\sim 15\text{--}20 \text{ at.}\%$. Таким образом, отжиг приводит к фазовому разделению исходных слоев SiO_x на SiO_2 и кремний, как это неоднократно обсуждалось ранее [2,13,15,16].

Выделенный элементарный кремний, согласно данным ВРПЭМ-структурных исследований подобных по получению и отжигу многослойных наноструктур [13], считается кристаллической фазой кремниевых нановключений малых размеров. По данным [26] высокотемпературный отжиг отдельных пленок SiO_x с $x \approx 1.8$, полученных испарением монооксида кремния в присутствии кислорода, приводит к формированию кремниевых нанокристаллов малого ($\sim 2 \text{ nm}$) размера с низкой поверхностной плотностью. Полагая, что и в нашем случае отжиг приводит к формированию в слоях $\text{SiO}_{1.8}$ нанокристаллов кремния диаметром $\sim 2 \text{ nm}$, можно оценить, что указанной концентрации кремния достаточно для образования поверхностной плотности НК Si $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, что согласуется по порядку величины с данными [26].

Рис. 4, *b* показывает, что отжиг при 1000°C модифицирует элементный и фазовый состав исходных цирко-

нийсодержащих слоев МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$. В слоях преобладают цирконий в диоксиде циркония ($\sim 15\text{--}20 \text{ at.}\%$) и цирконий в субоксидном соединении ZrO_y , с $y \leq 1$ ($\sim 4\text{--}8 \text{ at.}\%$). На гетерограницах $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_x$ появляются пики концентрации циркония (на уровне до $\sim 10 \text{ at.}\%$) в стехиометрическом цирконе ZrSiO_4 .

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с послойным ионным травлением многослойных структур, состоящих из чередующихся нанослоев $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, полученных испарением в вакууме из отдельных источников при используемых условиях напыления, показала, что слои субоксида кремния имеют коэффициент стехиометричности $x \sim 1.8$, а цирконийсодержащие слои представляют собой стехиометрический диоксид циркония.

Обнаружено, что отжиг многослойной структуры в атмосфере азота при 1000°C приводит к взаимодиффузии компонентов и химическому взаимодействию ZrO_2 и SiO_x с образованием преимущественно силиката циркония на гетерограницах структур. Этот результат согласуется с меньшей эффективностью фотолюминесценции наносистемы НК Si/ ZrO_2 , чем в случае НК Si/ SiO_2 [4,34], и с данными ВРПЭМ [13], свидетельствующими о частичной кристаллизации областей в цирконийсодержащих слоях МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ после отжига при 1000°C .

Полученные результаты хорошо коррелируют с результатами образования силикатных соединений алюминия при высокотемпературном отжиге полученных в подобных условиях многослойных нанопериодических структур $a\text{-SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, установленными методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES) [35]. Это свидетельствует об общей особенности МНС $a\text{-SiO}_x/\text{high-}k$ диэлектрик при формировании нанокристаллов кремния в слоях SiO_x методом высокотемпературного ($\sim 1000^\circ\text{C}$) отжига — термостимулированном образовании промежуточных химических соединений. Последнее усложняет строение, а следовательно, и описание наносистемы, а также требует более тщательного подхода к ее формированию, чем в случае МНС $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$. С другой стороны, вследствие неизбежности взаимодиффузии и химического взаимодействия ZrO_2 и SiO_x при термобработке МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ формирование силикатных интерфейсных слоев, способных служить „барьерными“ слоями в МНС, должно быть более благоприятным для сохранения излучательных свойств наносистемы, чем в случае силицидных образований типа $\text{Zr}_x\text{Si}_{1-x}$. Так, согласно [36,37], силикат циркония ZrSiO_4 — хороший диэлектрик с запрещенной зоной $\sim 6.5 \text{ eV}$ и показателем преломления ~ 1.9 , т.е. с параметрами, близкими к таковым у стехиометрического диоксида циркония.

4. Заключение

Методом испарения в вакууме из отдельных источников были осаждены многослойные наноструктуры

субоксид кремния/диоксид циркония с различными (от 4 до 28 nm) толщинами попарно чередующихся слоев $a\text{-SiO}_x$ и ZrO_2 . Образцы были подвергнуты отжигу при 1000°C в атмосфере азота для фазового разделения субоксида кремния на Si и SiO_2 и образования нановключений кремния в диэлектрике. С использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с послойным ионным травлением и применением оригинальной методики обработки данных выполнен анализ элементного и фазового состава осажденных и отожженных наноструктур. Специальная комбинация толщин слоев позволила корректно установить гетерограницы структур и среднюю скорость ионного травления слоев, равную $\sim 0.4\text{ nm/min}$. Установлено, что при используемых условиях напыления стехиометрический коэффициент $a\text{-SiO}_x$ составил величину $x \approx 1.8$, а цирконийсодержащие слои состояли из диоксида циркония. Высокотемпературный отжиг при 1000°C приводит к взаимодиффузии и химическому взаимодействию SiO_x и ZrO_2 с образованием преимущественно силиката циркония в области гетерограниц наноструктур. Термообработка также приводит к выделению $\sim 5\text{ at.}\%$ элементарного кремния, который с учетом более ранних экспериментальных данных по модификации отжигом структурных и оптических свойств подобных наноструктур [13] представляется в форме кристаллических нановключений в диэлектрике. Модификация отжигом структурных свойств слоев диоксида циркония наноструктур, связанная с обнаруженным здесь образованием силиката циркония, требует отдельного исследования.

Авторы выражают признательность И.А. Карабановой за методическую помощь при получении образцов и Д.И. Тетельбауму за плодотворное обсуждение результатов работы и ценные замечания.

Список литературы

- [1] Silicon photonics / Eds by L. Pavesi, D.J. Lockwood. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (2004). 414 p.
- [2] А.А. Ищенко, Г.В. Фетисов, Л.А. Асланов. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. Физматлит, М. (2011). 648 с.
- [3] M. Perego, G. Seguíni, C. Wiemer, M. Fanciulli, P.-E. Coulon, C. Bonafos. *Nanotechnology* **21**, 055606 (2010).
- [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**, 747 (2011).
- [5] S.K. Ray, S. Maikap, W. Banerjee, S. Das. *J. Phys. D* **46**, 153001 (2013).
- [6] A.A. Konakov, V.A. Burdov. *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 215301 (2010).
- [7] G.D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony. *J. Appl. Phys.* **89**, 5243 (2001).
- [8] S. Venkataraj, O. Kappertz, H. Weis, R. Drese, R. Jayavel, M. Wuttig. *J. Appl. Phys.* **92**, 3599 (2002).
- [9] Синтез, свойства и применение диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью в кремниевых приборах / Под ред. А.Л. Асеева, В.А. Гриценко. СО РАН, Новосибирск (2011). 158 с.
- [10] G. Cabello, L. Lillo, C. Caro, G.E. Buono-Core, B. Chornik, M.A. Soto. *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 3919 (2008).
- [11] G. Brasse, C. Restoin, Y. Ouerdane, P. Roy, J.-M. Blondy. *J. Lumin.* **131**, 2427 (2011).
- [12] C. Bonafos, M. Carrada, G. Benassayag, S. Schamm-Chardon, J. Groenen, V. Paillard, B. Pecassou, A. Claverie, P. Dimitrakis, E. Kapetanakis, V. Ioannou-Souglideris, P. Normand, B. Sahu, A. Slaoui. *Mater. Sci. Semicon. Proc.* **15**, 615 (2012).
- [13] А.В. Ершов, Д.А. Павлов, Д.А. Грачев, А.И. Бобров, И.А. Карабанова, И.А. Чугров, Д.И. Тетельбаум. *ФТП* **48**, 44 (2014).
- [14] L.X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, M. Zacharias. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4248 (2002).
- [15] L.X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, M. Zacharias. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S2887 (2003).
- [16] 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**, 460 (2013).
- [17] Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. Мир, М. (1987). С. 203.
- [18] Handbooks of monochromatic XPS spectra. V. 1. The elements and native oxides / Ed. B.V. Crist. XPS International Inc. (1999). 658 p.
- [19] Handbooks of monochromatic XPS spectra. V. 2. Commercially pure binary oxides and a few common carbonates and hydroxides / Ed. B.V. Crist. XPS International LLC (2005). 970 p.
- [20] Электронный ресурс [<http://www.xpsdata.com/>].
- [21] А.В. Боряков. Анализ состава оксидных слоев с термосталлизованными нановключениями кремния. Канд. дис. ННГУ, Нижний Новгород (2014). 137 с.
- [22] Data comp. and eval. by A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom, C.J. Powell. NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1 [электронный ресурс]. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database [<http://srdata.nist.gov/xps/>].
- [23] M. Copel, M. Gribelyuk, E. Gusev. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 436 (2000).
- [24] M.J. Guittet, J.P. Crocombette, M. Gautier-Soyer. *Phys. Rev. B* **63**, 125117 (2001).
- [25] А.В. Боряков, Д.Е. Николичев, Д.И. Тетельбаум, А.И. Белов, А.В. Ершов, А.Н. Михайлов. *ФТТ* **54**, 370 (2012).
- [26] Z.T. Kang, B. Arnold, C.J. Summers, B.K. Wagner. *Nanotechnology* **17**, 4477 (2006).
- [27] X.J. Hao, A.P. Podhorodecki, Y.S. Shen, G. Zatoryb, J. Misiewicz, M.A. Green. *Nanotechnology* **20**, 485703 (2009).
- [28] V.A. Belyakov, K.V. Sidorenko, A.A. Konakov, A.V. Ershov, I.A. Chugrov, D.A. Grachev, D.A. Pavlov, A.I. Bobrov, V.A. Burdov. *J. Lumin.* **155**, 1 (2014).
- [29] M.A. Quevedo-Lopez, M. El-Bouanani, B.E. Gnade, R.M. Wallace, M.R. Visokay, M. Douglas, M.J. Bevan, L. Colombo. *J. Appl. Phys.* **92**, 3540 (2002).

- [30] A.V. Ershov, E.I. Malysheva, S.M. Nekorkin, B.N. Zvonkov, D.O. Filatov, V.V. Levichev. In: Proc. Int. Workshop „Scanning probe microscopy-2003“. IPM RAS, Nizhny Novgorod (2003). P. 143.
- [31] А.Ф. Хохлов, И.А. Чучмай, А.В. Ершов. Микросистемная техника **11**, 31 (2001).
- [32] S. Ferrari, G. Scarel. J. Appl. Phys. **96**, 144 (2004).
- [33] Defects in high-k gate dielectric stacks. Nano-electronic semiconductor devices / Ed. E. Gusev. Springer (2006). 493 p.
- [34] А.В. Ершов, И.А. Чугров, Д.А. Грачев, А.И. Бобров, Д.А. Павлов. В сб.: Тр. VIII Междунар. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“. Изд-во Политехн. ун-та, СПб. (2012). С. 130.
- [35] 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**, 1327 (2013).
- [36] Materials fundamentals of gate dielectrics / Eds A.A. Demkov, A. Navrotsky. Springer (2005). 476 p.
- [37] C. Tanner, K. Geisinger, R. Wusirika. Opt. Mater. **26**, 305 (2004).