

Синхротронные исследования формирования нанокластеров кремния в многослойных наноструктурах $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$

© С.Ю. Турищев[¶], В.А. Терехов, Д.А. Коюда, К.Н. Панков, А.В. Ершов⁺,
Д.А. Грачев⁺, А.И. Машин⁺, Э.П. Домашевская

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

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

(Получена 12 февраля 2013 г. Принята к печати 25 февраля 2013 г.)

Проведены исследования многослойных нанопериодических структур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$ методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES). Экспериментальные спектры XANES были получены с использованием синхротронного излучения. Показано формирование нанокластеров кремния в поверхностных слоях структур при их высокотемпературном отжиге. При этом структуры характеризовались интенсивной размерно-зависимой фотолюминесценцией в области длин волн вблизи 800 нм. В то же время показано, что возможно образование алюмосиликатов. Обнаружен эффект обращения интенсивности спектров XANES при взаимодействии синхротронного излучения с многослойными нанопериодическими структурами.

1. Введение

Формирование структур, содержащих в диэлектрических слоях периодические массивы нанокластеров/нанокристаллов кремния (*nc-Si*), представляет большой научный и практический интерес. С одной стороны, это обусловлено перспективой применения подобных объектов для создания светоизлучающих наноструктур на основе кремния. С другой стороны, вопрос о получении массивов *nc-Si* представляет собой сложную технологическую задачу, в первую очередь с точки зрения образования наночастиц кремния заданных размеров. Здесь возможным выходом является формирование многослойных нанопериодических структур (МНС) с фиксированными толщинами нанослоев, содержащих *nc-Si*, расположенных между нанослоями другого материала (например, Al_2O_3) [1–3].

Слоями, содержащими *nc-Si*, могут быть нанослой субоксида кремния (SiO_x) при условии их термического распада на элементарный кремний и диоксид кремния [1–3]. При этом вероятность формирования *nc-Si* заданных размеров продиктована как толщиной нанослоя SiO , так и наличием ограничивающих нанослоев другого материала. Для исследования изменений, происходящих при формировании и отжиге подобных МНС, интерес представляют неразрушающие методы, чувствительные как к составу, так и к структуре поверхности.

В данной работе представлены результаты исследования методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (*X-ray absorption near edge structure*, XANES), чувствительным к локальному окружению атомов заданного сорта (в данном случае кремния и алюминия), многослойных нанопериодических структур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$. Иссле-

дуются спектры фотолюминесценции данных структур в зависимости от температуры отжига.

2. Методика эксперимента

Аморфные МНС $a\text{-SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ были осаждены на подложки из кремния КДБ-12 (100) методом поочередного вакуумного испарения соответствующих исходных материалов из двух отдельных источников с применением косвенного фотометрического контроля толщины, как это описано в [3]. Слои $a\text{-SiO}_x$ формировались испарением порошка SiO (марки ХЧ) из эффузионного источника, а слои Al_2O_3 — электронно-лучевым испарением поликристаллического корунда (марки ВК-100-1). Температура подложки в процессе напыления поддерживалась равной $(150 \pm 10)^\circ\text{C}$. Толщина слоев Al_2O_3 для всех образцов была одинаковой и составляла величину 5 нм, но МНС различались толщиной слоев $a\text{-SiO}_x$, которая составляла 4, 7 и 11 нм. Во всех случаях первым на подложку наносился слой субоксида кремния, затем Al_2O_3 , следующим $a\text{-SiO}_x$ и т.д., верхним был слой Al_2O_3 . Для изучения люминесцентных свойств было сформировано два дополнительных образца с фиксированной толщиной слоя субоксида кремния (4 нм) и более толстыми слоями оксида алюминия. Число периодов во всех МНС было равным 9. Образцы МНС разделялись на чипы, которые были подвергнуты отжигу в атмосфере осушенного азота в течение 2 ч. Для удобства информация о всех образцах сведена в таблицу.

Каждый чип отжигался при своей температуре, 500, 700, 900 или 1100°C , с целью формирования массивов нанокристаллов и/или нанокластеров кремния как результат реакции диспропорционирования $2\text{SiO}_x \rightarrow x\text{SiO}_2 + (2-x)\text{Si}$, как это наблюдалось авторами [2].

[¶] E-mail: tsu@phys.vsu.ru

Геометрические параметры образцов МНС $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$

Обозначение (соотношение толщин слоев, нм)	Число слоев	Толщина Al_2O_3 , нм	Толщина $a\text{-SiO}_x$, нм	Общая толщина МНС, нм
5/4	18	5	4	80 ± 15
5/7	18	5	7	105 ± 15
5/11	18	5	11	140 ± 15
10/4	18	10	4	125 ± 15
16/4	18	16	4	185 ± 15

Экспериментальные рентгеновские спектры XANES вблизи $L_{2,3}$ -краев поглощения Si и Al были получены на канале Mark V Grasshopper синхротрона SRC (Synchrotron Radiation Center) Университета Висконсин-Мэдисон, штат Висконсин, г. Стоутон, США. Глубина анализа, определяемая общим выходом фото- и оже-электронов, составляла ~ 5 нм [4]. Аппаратное уширение составляло 0.05 эВ. Вакуум в экспериментальной камере спектрометра составлял $\sim 10^{-10}$ Торр.

Спектры XANES регистрировались методом измерения тока с образца. В ультрамягкой области спектра XANES из-за очень большого коэффициента поглощения регистрируется не поглощение путем пропускания синхротронного излучения (СИ) через объект, как в „жестком“ рентгеновском или оптическом диапазоне [5], а квантовый выход электронов внешнего рентгеновского фотоэффекта в области края поглощения [6]. Поэтому непосредственно регистрируются умножителем фото- и оже-электроны или, как в нашем случае, ток с образца, возникающий при компенсации выхода электронов с поверхности образца.

Спектры XANES отражают распределение локальной парциальной плотности электронных состояний в зоне проводимости. Коэффициент поглощения рентгеновских лучей (в нашем случае синхротронного излучения) $\mu(h\nu)$ есть

$$\mu(h\nu) \propto v^3 \sum_c |M_{ci}|^2 \delta(E_c - E_i - h\nu), \quad (1)$$

где $M_{ci} = \int \varphi_c^* H' \varphi_i dr$ — матричный элемент вероятности перехода электрона с основного уровня с волновой функцией φ_i и собственным значением E_i в зону проводимости с волновой функцией φ_c и собственным значением E_c [7], $h\nu$ — энергия кванта излучения.

В то же время, согласно [6], при данном угле скольжения θ квантовый выход χ электронов пропорционален коэффициенту поглощения μ , но зависит также и от коэффициента отражения R излучения:

$$\chi = \frac{[1 - R(\theta)]hc}{4E\lambda} \frac{\mu}{\sin \theta}, \quad (2)$$

где E — средняя энергия, расходуемая на образование электронов, λ — длина волны излучения, h — постоянная Планка, c — скорость света.

В обычных случаях при углах скольжения, существенно больших критического для полного внешнего отражения, значение коэффициента отражения $R(\theta)$ приближается к нулю и зависимость квантового выхода от энергии квантов повторяет спектральную зависимость μ , что и используется для измерения спектров XANES различных объектов в ультрамягкой области рентгеновского излучения. В настоящей работе исследовались спектры XANES при угле скольжения $\theta = 30^\circ$ (если не оговорено иное), поэтому вклад отражения можно не учитывать.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись в диапазоне длин волн $\lambda = 350\text{--}900$ нм при возбуждении импульсным азотным лазером (длина волны $\lambda_{\text{ex}} = 337$ нм, частота повторения импульсов ~ 26 Гц, длительность ~ 10 нс, энергия накачки в импульсе ~ 30 мкДж). Сигналы ФЛ детектировались фотоэлектронным умножителем ФЭУ-62 с использованием решеточного монохроматора SP-150 (Stanford Research Systems). Все измерения были выполнены в одинаковых условиях, с учетом спектральной чувствительности оптической схемы.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. XANES-исследования

На рис. 1 представлены Si $L_{2,3}$ -спектры эталонных образцов $c\text{-Si}$ и $a\text{-Si:H}$, отражающие распределение плотности состояний выше E_c ($E_c = 100$ эВ относительно уровня $2p$ в Si), сильно различающиеся в энергетическом интервале от 100 до 104 эВ, а также Si $L_{2,3}$ -спектр термически выращенной пленки SiO_2 толщиной 20 нм.

Для монокристаллического кремния можно наблюдать довольно резкий край с характерной „ступенькой“ и два ярко выраженных двойных максимума в диапазонах энергий 101.2–101.7 и 102.2–102.7 эВ. Расстояние между двойными пиками соответствует спин-орбитальному расщеплению основного $L_{2,3}$ -уровня кремния [8]. Более простая структура со „ступенькой“ и единственным максимумом свойственна Si $L_{2,3}$ -краю поглощения для образца аморфного кремния [8]. Такая разница между $a\text{-Si:H}$ и $c\text{-Si}$ связана с размытием функции плотности состояния вблизи дна зоны проводимости в аморфном образце [9]. В дальнейшем область энергий 100–104 эВ Si $L_{2,3}$ -спектров XANES будем называть областью края поглощения „элементарного“ кремния. При энергиях, больших 104 эВ, спектры имеют схожую структуру с особенностями, соответствующими диоксиду кремния (естественному в случаях $c\text{-Si}$ и $a\text{-Si:H}$), — резкий край, который расположен в районе 105.5 эВ, и следующая за ним тонкая структура [4,10] (рис. 1). Формирование возбужденных состояний в ультрамягких спектрах края рентгеновского поглощения SiO_2 происходит главным образом внутри тетраэдра SiO_4 — главного элемента структуры диоксида кремния [11].

На рис. 2 приведены Si $L_{2,3}$ -спектры XANES для отдельной пленки SiO_x толщиной 18 нм, как исходной, так

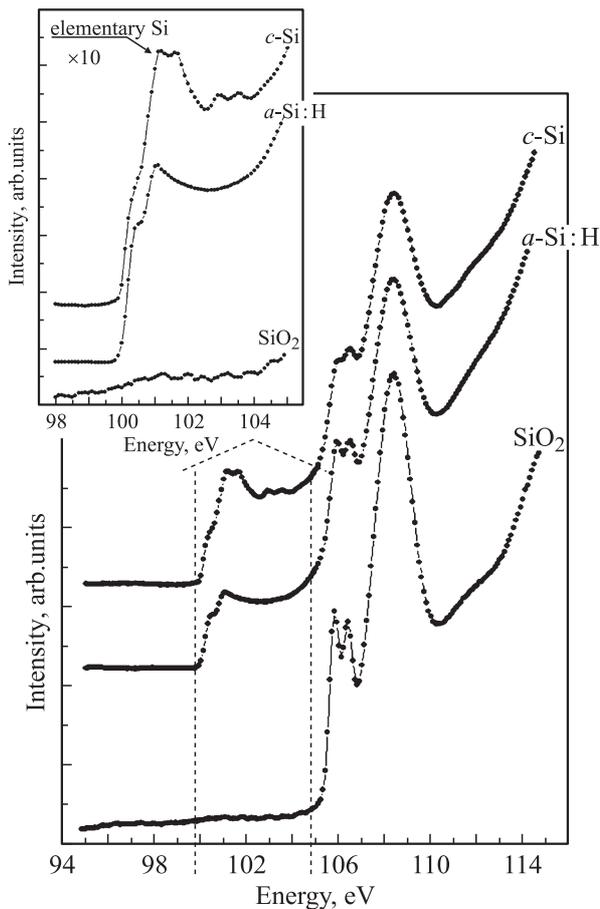


Рис. 1. $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры XANES эталонных образцов монокристаллического кремния ($c\text{-Si}$), аморфного кремния ($a\text{-Si:H}$) и пленки термического оксида кремния (SiO_2) толщиной 20 нм при угле регистрации $\theta = 30^\circ$. На вставке — характерный участок спектров в увеличенном масштабе.

и отожженной при тех же температурах и условиях, что и МНС. Сопоставление спектров эталонных образцов монокристаллического и аморфного кремния (рис. 1) со спектром отожженной пленки субоксида кремния толщиной 18 нм (рис. 2) в области $L_{2,3}$ -края поглощения элементарного кремния ($E < 104$ эВ) позволяет говорить о следующем. Если исходная пленка SiO_x не содержит элементарный кремний, о чем можно судить по отсутствию даже слабо выраженного максимума в спектральной области 100–104 эВ (рис. 2), то после отжига при 500°C в указанной области энергий появляется слабо выраженный максимум и при увеличении температуры отжига его интенсивность растет. Это связано с увеличением содержания элементарного кремния в исследуемом поверхностном слое толщиной до 5 нм вследствие термического разложения SiO_x на Si и SiO_2 . В то же время основные спектральные особенности края поглощения исследуемой пленки SiO_x (рис. 2, $E > 104$ эВ) по своей тонкой структуре и распределению относительной интенсивности схожи с эталонным спектром SiO_2 (рис. 1). Это позволяет говорить об

отсутствии заметных нарушений в структуре субоксида и выделении отдельной фазы элементарного кремния в исследованном поверхностном слое сформированных пленок.

Перейдем к рассмотрению спектров XANES для многослойных структур. На рис. 3 изображены $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры XANES МНС с соотношением толщин слоев $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x = 5/4$. В первую очередь следует отметить слабую интенсивность спектра в области $\text{Si } L_{2,3}$ -края, особенно в исходных МНС и отожженных при температурах $500\text{--}900^\circ\text{C}$. Это обусловлено тем, что в многослойной структуре самый верхний слой представляет собой Al_2O_3 , а слой SiO_x находится под ним. Так как глубина анализа в области $\text{Si } L_{2,3}$ -спектра сопоставима с толщиной закрывающего слоя, происходит значительное ослабление спектра, связанное с выходом электронов из слоя SiO_x через 5-нанометровый слой Al_2O_3 . Тем не менее основные спектральные особенности, присущие оксиду кремния (при ~ 106 и ~ 108.5 эВ), наблюдаются, а также присутствует широкий максимум в области, характерной для элементарного кремния (100–102 эВ).

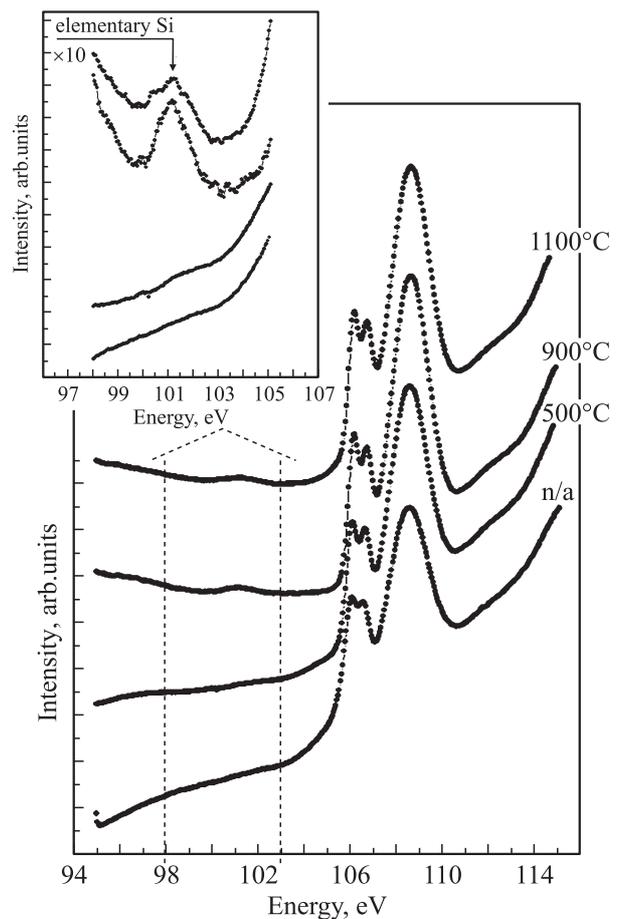


Рис. 2. $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры XANES осажденной отдельной пленки SiO_x толщиной 18 нм без отжига (n/a) и после отжига при разных температурах (указаны). $\theta = 30^\circ$. На вставке — $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры XANES края поглощения „элементарного“ кремния в увеличенном масштабе.

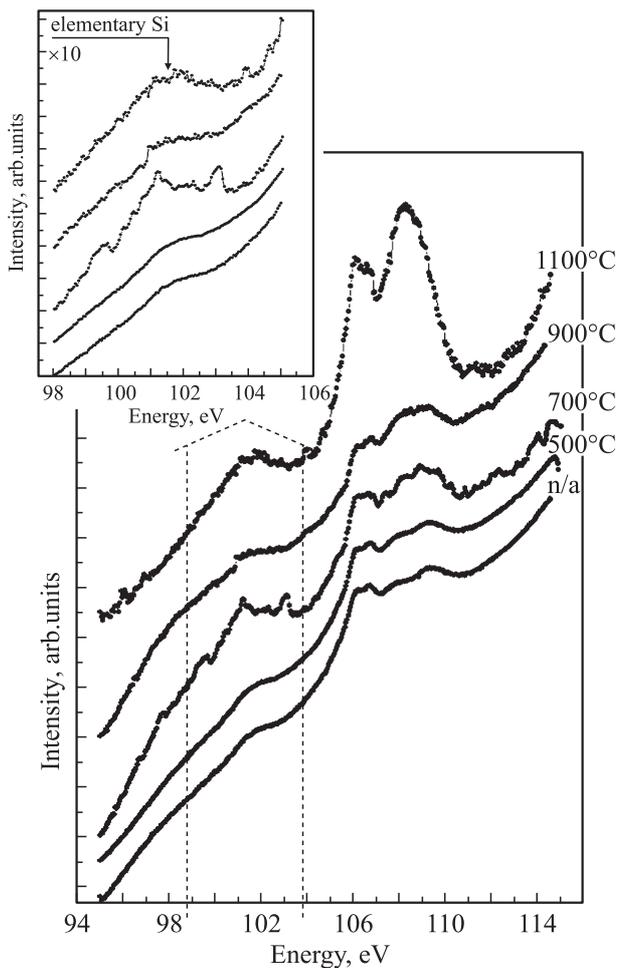


Рис. 3. Si $L_{2,3}$ -спектры XANES МФС с соотношением толщин слоев 5/4 без отжига (n/a) и после отжига при разных температурах (указаны). $\theta = 30^\circ$. На вставке — Si $L_{2,3}$ -спектры XANES края поглощения „элементарного“ кремния в увеличенном масштабе.

После отжига МФС при 1100°C отмечается небольшой рост интенсивности Si $L_{2,3}$ -спектра, прежде всего в области оксидной структуры. Это увеличение интенсивности характеристического спектра кремния через слой Al_2O_3 , возможно, обусловлено частичным растрескиванием последнего при высокой температуре отжига. Более детальный анализ области Si $L_{2,3}$ -спектра, свойственной элементарному кремнию (см. вставку на рис. 3), не позволяет обнаружить тонкую структуру, характерную для кристаллического кремния (ср. с рис. 1) в области энергий 100–104 эВ. Это обусловлено слабым „полезным“ сигналом и, возможно, тем, что часть атомов кремния, образующегося при распаде $2\text{SiO}_x \rightarrow x\text{SiO}_2 + (2-x)\text{Si}$, по крайней мере в области исследуемой глубины образца МФС, находится в неупорядоченном состоянии даже после отжига при 1100°C .

Увеличение толщины слоя субоксида кремния в МФС до 7 нм, согласно Si $L_{2,3}$ -спектрам XANES, мало влияет на образование элементарного кремния (рис. 4). В то

же время увеличение толщины слоя SiO_x в МФС до 7 нм существенно меняет характер Si $L_{2,3}$ -спектра в области оксидной структуры (рис. 4). В неотожженной структуре, а также в структурах, отожженных при температурах до 900°C включительно, при угле скольжения 30° вместо максимума поглощения при 108 эВ (рис. 1 и 2) наблюдается провал интенсивности, иначе говоря, ее „обращение“. Так как наличие этого провала не может быть обусловлено поглощением, то, согласно формуле (2) для квантового выхода, оно может быть связано со специфическим поведением коэффициента отражения R многослойной структуры.

Для установления причины появления такой спектральной особенности были сняты спектры XANES при других углах скольжения, $\theta = 10^\circ$, 60° и 90° (рис. 5). Результаты измерения XANES при этих углах не обнаружили провала, т.е. данная особенность наблюдается только при угле скольжения $\sim 30^\circ$. Очевидно, что такое поведение XANES в структуре 5/7 не может быть обусловлено интерференцией излучения с $\lambda = 11.4$ нм

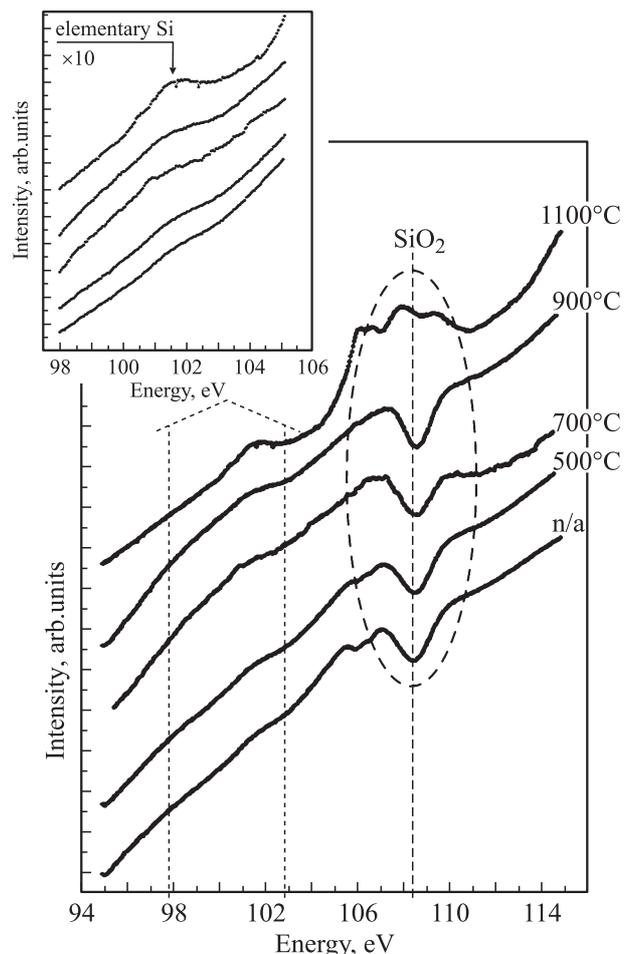


Рис. 4. Si $L_{2,3}$ -спектры XANES МФС с соотношением толщин слоев 5/7 без отжига (n/a) и после отжига при разных температурах (указаны). $\theta = 30^\circ$. На вставке — Si $L_{2,3}$ -спектры XANES края поглощения „элементарного“ кремния в увеличенном масштабе.

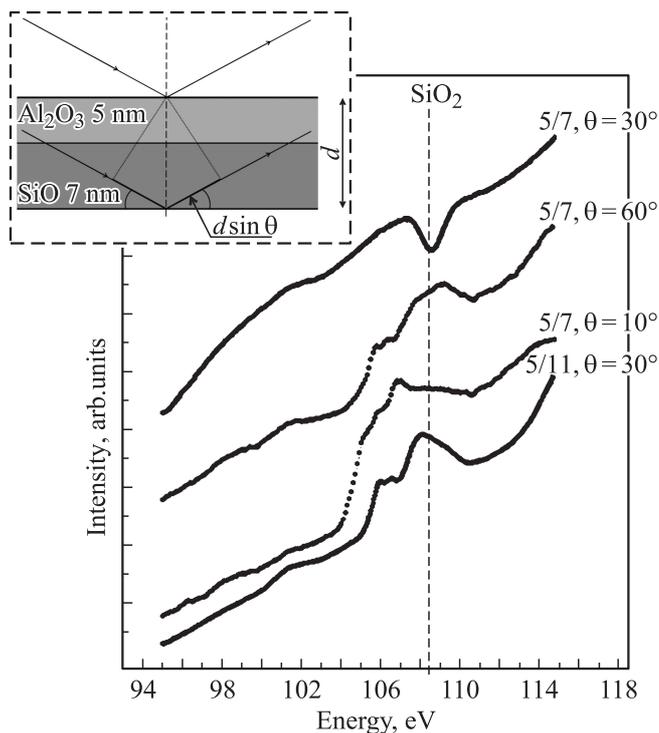


Рис. 5. Si $L_{2,3}$ -спектры XANES МФС с соотношением толщин слоев 5/7 и 5/11, отожженных при 900°C . Углы скольжения θ указаны. На вставке — модельное представление эффекта брэгговской дифракции на МФС с соотношением толщин 5/7.

($h\nu = 108.5$ эВ) на двухслойной структуре $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x$ (см. вставку к рис. 5), так как интерференция должна наблюдаться в достаточно широком диапазоне углов [12].

Хорошо выраженная угловая зависимость может наблюдаться при дифракции излучения на многослойной структуре с параметром $d = 12$ нм (см. вставку на рис. 5). В этом случае, согласно формуле Вульфа–Брэгга $n\lambda = 2d \sin \theta$, расчет толщины при $\lambda = 11.4$ нм и $\theta = 30^\circ$ дает значения $d = 11.4$ нм, что близко к технологическому значению $d = 12$ нм.

Слабое проявление эффекта обращенной интенсивности для МФС с соотношением толщин нанослоев 5/7, но отожженных при температуре 1100°C (рис. 4), вероятнее всего, говорит о том, что слоистая структура образца деформируется и/или частично разрушается вследствие высокой температуры отжига и это не позволяет наблюдать хорошо выраженные эффекты брэгговского отражения. Вследствие разрушения [13], как и в случае слоев структуры 5/4, заметно увеличивается интенсивность спектра кремния.

Для структур с соотношением толщин нанослоев оксидов алюминия и кремния 5/11 также наблюдалась бесструктурная спектральная особенность в области поглощения элементарного кремния во всем диапазоне температур отжига, что свидетельствует о формировании нанокластеров кремния. Так, спектр образца с таким соотношением толщин и температурой отжига

900°C приведен на рис. 5. Отметим также, что тонкая структура спектров XANES Si $L_{2,3}$ для этих МФС имела вид, более близкий к характерному для эталонного диоксида кремния.

Помимо исследований особенностей электронного строения и структуры слоев, содержащих нанокластеры кремния в МФС ($L_{2,3}$ -спектры поглощения кремния), интерес также представляет изучение нанослоев оксида алюминия, фактически ограничивающих размеры формируемых нанокластеров Si. На рис. 6 приведены спектры XANES в области Al $L_{2,3}$ -края для МФС с соотношением толщин 5/4 при различных температурах отжига. Также для сопоставления приведены спектры металлического алюминия, покрытого естественным оксидом [14], и силиката $s\text{-Al}_2\text{SiO}_5$ [15]. Анализ спектров показывает, что в структуре без отжига и в структурах, отожженных при 500°C , наблюдаются спектральные особенности A' и B , присущие только естественному оксиду алюминия [14]. При температуре 700°C появляется дополнительная особенность A''' при энергиях ~ 79.2 эВ, происхождение которой неясно.

При температурах отжига 900 и 1100°C наблюдается дополнительный максимум A'' в районе ~ 78.3 эВ, который, согласно [15], соответствует по своему энергетиче-

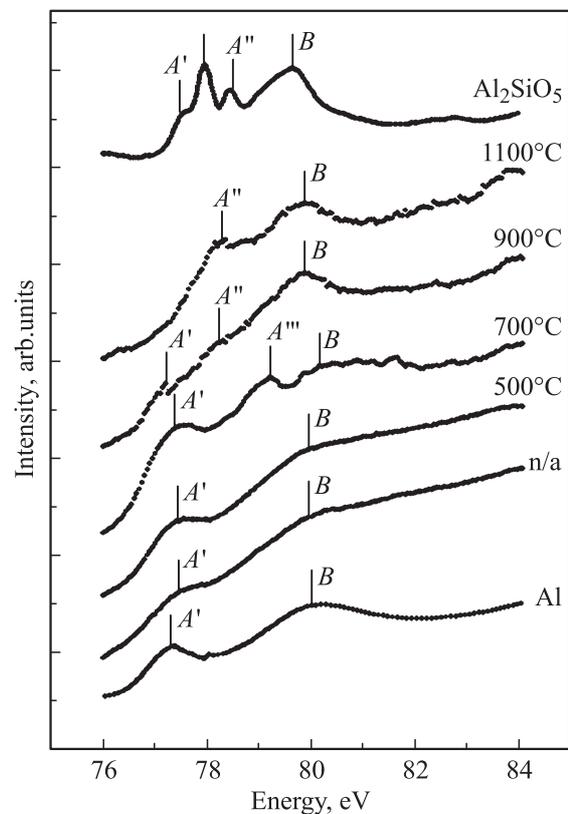


Рис. 6. Al $L_{2,3}$ -спектры XANES МФС с соотношением толщин слоев $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x$ 5/4 без отжига (n/a) и после отжига при разных температурах (указаны) ($\theta = 30^\circ$) совместно с данными для естественного оксида металлического алюминия [14] и для алюмосиликата силлиманит $s\text{-Al}_2\text{SiO}_5$ [15].

скому положению алюмосиликату силлиманит $s\text{-Al}_2\text{SiO}_5$ (рис. 6), т.е. при температурах отжига 900–1100°C мы наблюдаем образование фазы, являющейся результатом взаимодействия слоев SiO_x и Al_2O_3 , с образованием на границе их соединения промежуточного слоя, близкого к алюмосиликату. Отметим, что при увеличении температуры отжига в этом интервале положения пиков A'' и B не претерпевают существенных изменений, свидетельствуя о том, что даже при высоких температурах слой Al_2O_3 сохраняет свой ближний порядок. По-видимому, процесс формирования алюмосиликатов происходит преимущественно на границе слоев Al_2O_3 и SiO_x .

Таким образом, наши исследования показали, что при отжигах идет образование нанокластеров кремния и возможное образование алюмосиликатов в поверхностных слоях многослойных нанопериодических структур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$. При максимальной температуре отжига 1100°C возможно заметное изменение в составе и структуре слоев SiO_x и Al_2O_3 .

3.2. Люминесцентные свойства

По рис. 7 можно проследить влияние температуры отжига на спектры фотolumинесценции многослойных наноструктур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$ с соотношением толщин слоев 5/11. Модификация спектра МНС под действием термообработки была типичной для всех исследуемых образцов. В общем случае в диапазоне длин волн 380–850 нм структуры имеют две полосы ФЛ с пиками при 500–600 и ~850 нм, интенсивность которых зависит от температуры отжига.

Неотожженный образец (приготовленный при температуре подложки 150°C) и отожженный при 500°C имеют широкую полосу ФЛ с пиком в области 500–600 нм.

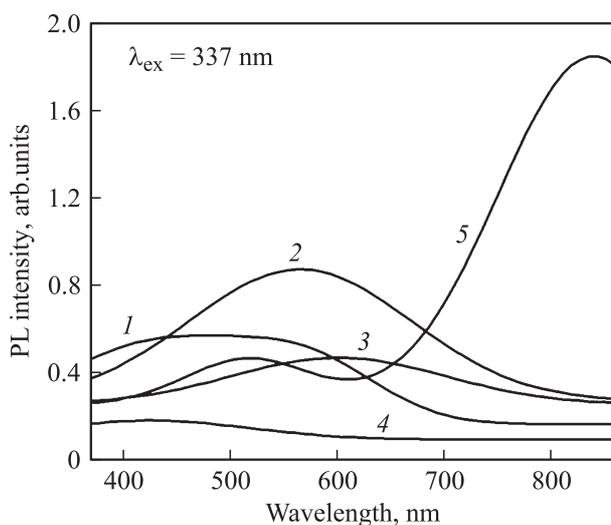


Рис. 7. Спектры фотolumинесценции (PL) МНС 5/11 без отжига (1) и отожженных при температурах 500 (2), 700 (3), 900 (4) и 1100°C (5).

По мере увеличения температуры отжига интенсивность этой полосы сначала увеличивается, затем уменьшается. При температуре 900°C интенсивность этой полосы минимальна, а отжиг при 1100°C приводит к сильному росту интенсивности полосы ФЛ с максимумом при 800 нм. Последний пик, несомненно, обусловлен ФЛ от нанокристаллов кремния, как это имеет место, согласно литературным данным, при отжиге отдельных тонких пленок SiO_x [16], многослойных наноструктур $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ [2] и $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$ [3].

Модификация коротковолновой полосы ФЛ (500–600 нм) подобных наноструктур субоксид кремния/диэлектрик под действием отжига (рис. 7) также обсуждалась в [2,3] и связывалась с термостимулированными фазовыми переходами в слоях SiO_x МНС. Было показано, что слои SiO_x при увеличении температуры отжига в исследуемом интервале сначала разлагаются на Si и SiO_2 с образованием кислорододефицитных центров, затем формируются двумерные кремниевые образования — „нефазовые“ включения кремния, кремниевые аморфные кластеры и при 1100°C кристаллические нановключения кремния. Последние представляются как сферические однофазные образования Si с диаметрами, не превышающими толщины исходных слоев SiO_x МНС. Появление широкой полосы ФЛ в области 500–600 нм после отжига МНС $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$ при температурах 500–700°C связывается именно с излучательными переходами с участием состояний, создаваемых указанными кислорододефицитными центрами и нефазовыми включениями кремния.

Интерпретация пика ФЛ в области длин волн 800 нм как результат излучательной рекомбинации с участием квантовых состояний в нанокристаллах кремния подтверждается „размерным“ характером зависимости спектров люминесценции от толщины слоев субоксида кремния в МНС. На рис. 8 представлены спектры ФЛ исследуемых МНС с разными периодами через вариацию толщины исходных слоев SiO_x (a) или толщины слоев Al_2O_3 (b), отожженных при температуре 1100°C.

Из рис. 8, a следует, что уменьшение толщины слоев SiO_x МНС $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$ в последовательности 11, 7 и 4 нм приводит к „синему“ смещению пика ФЛ от 840 к 825 нм и затем к 800 нм. При „фиксировании“ толщины слоев SiO_x вариация толщины „барьерных“ слоев Al_2O_3 в последовательности 5, 10 и 16 нм (рис. 8, b) не приводит к смещению пика ФЛ. Таким образом, спектры ФЛ на рис. 8, a свидетельствуют о проявлении квантового размерного эффекта в отожженных МНС $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$ при уменьшении периода, об увеличении энергетического зазора между состояниями, отражающемся в высокоэнергетическом смещении пика ФЛ, как это наблюдалось при формировании нанокристаллов кремния в подобных многослойных наноструктурах $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ (см., например, [17]) под действием отжига.

Тот факт, что по результатам исследования $\text{Si L}_{2,3}$ -спектров XANES МНС формирование нанокристаллов

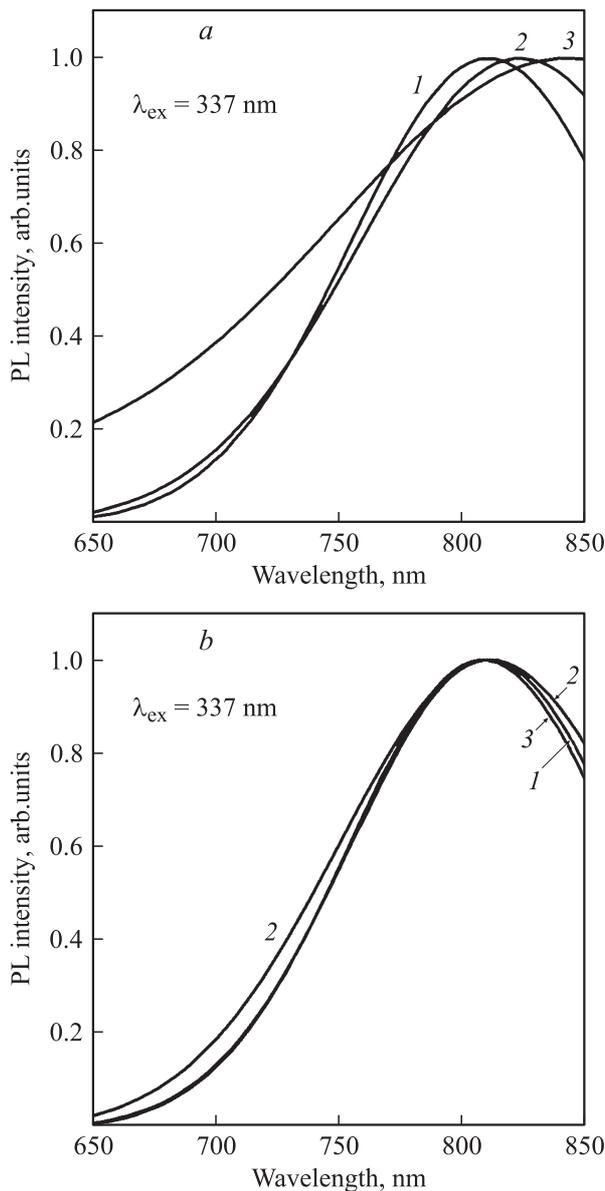


Рис. 8. Спектры фотолуминесценции (PL) МНС $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x$ различных толщин при фиксированной толщине слоев Al_2O_3 (a) и при фиксированной толщине слоев SiO_x (b), отожженных при температуре 1100°C . a — структуры 5/4 (1), 5/7 (2), 5/11 (3). b — структуры 5/4 (1), 10/4 (2), 16/4 (3).

не наблюдается, обусловлен следующим. Глубина информативного слоя при регистрации $\text{Si } L_{2,3}$ -спектров XANES МНС составляет ~ 5 нм, что соответствует толщине покрывающего слоя оксида алюминия, и, таким образом, покрывающий слой препятствует регистрации тонкой структуры вблизи краев поглощения элементарного кремния. Однако возможная неоднородность толщины этого слоя Al_2O_3 , а также близкий, но меньший атомный номер алюминия по сравнению с кремнием, позволяют зарегистрировать спектр поглощения вблизи $\text{Si } L_{2,3}$ -края для ближайшего слоя SiO_x . Этот самый верхний нанослой SiO_x может быть деформирован,

согласно [13]. Поэтому данные, полученные с помощью синхротронного излучения методом XANES, позволяют говорить только о формировании нанокластеров элементарного Si в исследованных поверхностных слоях SiO_x МНС.

4. Заключение

В данной работе показано формирование нанокластеров кремния в приповерхностной области слоя SiO_x в многослойных нанопериодических структурах оксидов кремния и алюминия при их высокотемпературном отжиге и в то же время показано, что возможно образование алюмосиликатов. Обнаружен эффект аномального обращения интенсивности спектров XANES как следствие эффективного отражения синхротронного излучения от слоистой структуры МНС в результате брэгговской дифракции. В многослойных наноструктурах $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$, отожженных при 1100°C , наблюдается фотолуминесценция, связанная с нанокристаллами кремния, формирующимися в слоях субоксида кремния при отжиге.

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития Воронежского государственного университета. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“. Работа частично выполнена в Synchrotron Radiation Center, University Of Wisconsin-Madison, который поддерживается NSF, грант No DMR-0537588.

Авторы выражают искреннюю признательность И.А. Чугрову и И.А. Карабановой за помощь при получении образцов.

Список литературы

- [1] G.F. Grom, D.J. Lockwood, J.P. McCaffrey, H.J. Labbe, P.M. Fauchet, B. White, J. Diener, D. Kovalev, F. Koch, L. Tsybeskov. *Nature*, **407**, 358 (2000).
- [2] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Blasing. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 661 (2002).
- [3] 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).
- [4] M. Kasrai, W.N. Lennard, R.W. Brunner, G.M. Bancroft, J.A. Bardwell, K.H. Tan. *Appl. Surf. Sci.*, **99**, 302 (1996).
- [5] М.А. Блохин. *Рентгеновские лучи* (М., Гостехтеоретиздат, 1953).
- [6] М.А. Румш, А.П. Лукирский, В.Н. Щемелев. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **25** (8), 1060 (1961).
- [7] Т.М. Зимкина, В.А. Фомичев. *Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия* (Л., Изд-во ЛГУ, 1971).
- [8] F.C. Brown, O.P. Rustgi. *Phys. Rev. Lett.*, **28** (8), 497 (1972).
- [9] В.А. Терехов, Э.П. Домашевская. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **49** (8), 1531 (1985).

- [10] S.Yu. Turishchev, V.A. Terekhov, V.M. Kashkarov, E.P. Domashevskaya, S.L. Molodtsov, D.V. Vyalikh. *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.*, **156–158**, 445 (2007).
- [11] P.L. Hansen, R. Brydson, D.W. McComb. *Microscopy, Microanalysis. Microstructures*, **3**, 213 (1992).
- [12] M. Watanabe, T. Ejima, N. Miyata, T. Imazono, M. Yanagihara. *Nucl. Sci. Techniq.*, **17** (5), 257 (2006).
- [13] М.А. Кудряшов, А.И. Белов, А.Н. Михайлов, А.В. Ершов, Д.И. Тетельбаум. *Тез. докл. XXXVII Междунар. конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами* (М., Россия, 2007).
- [14] H. Piao, N.S. McIntyre. *Surface Interface Analysis*, **31**, 874 (2001).
- [15] C. Weigel, G. Calas, L. Cormier, L. Galois, G.S. Henderson. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 135 219 (2008).
- [16] H. Rinnert, M. Vergnat, G. Marchal, A. Burneau. *Appl. Phys. Lett.*, **72** (24), 3157 (1998).
- [17] S. Kim, D.H. Shin, D.Y. Shin, C.O. Kim, J.H. Park, S.B. Yang, S.-H. Choi, S.J. Yoo, J.-G. Kim. *J. Nanomater.*, **2012** (Article ID 572746), 1 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

Synchrotron investigation of silicon nanoclusters formation in the multilayer nanoperiodical $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$ structures

S.Yu. Turishchev, V.A. Terekhov, D.A. Koyuda, K.N. Pankov, A.V. Ershov⁺, D.A. Grachev⁺, A.I. Mashin⁺, E.P. Domashevskaya

Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

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

Abstract The results of the multilayer nanoperiodical $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$ structures investigations with the use of X-ray absorption near edge structure spectroscopy technique (XANES) are presented. Experimental XANES spectra were obtained with the use of synchrotron radiation. The formation of silicon nanoclusters in the surface layers of the structures under high temperature annealing is shown. At the same time the structures were characterized by intensive size-dependent photoluminescence at the wavelengths ~ 800 nm. The possible aluminium silicate formation is shown as well. The phenomenon of the XANES spectra intensity inversion was demonstrated as the result of the synchrotron radiation interaction with the multilayer nanoperiodical structures.