

06,13

Особенности границы раздела пленки $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ с поверхностью Si(100)

© А.Т. Козаков¹, А.В. Никольский¹, В.М. Мухортов², Ю.И. Головко², А.А. Скрябин¹, Д.В. Стрюков²

¹ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

² Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: kozakov_a@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 октября 2023 г.

В окончательной редакции 2 октября 2023 г.

Принята к публикации 10 октября 2023 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы химические связи на границе раздела между монокристаллической поверхностью кремниевой подложки (р- и n-типа) и пленкой $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ (BST) — гетероструктур Si(100)/ $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$, которые создавались при распылении керамической мишени $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ в высокочастотном γ -разряде при повышенном давлении кислорода (~ 1 Torr) на установке „Плазма 50 СЭ“. Рентгендифракционные исследования показали наличие в пленках двух ориентаций кристаллитов [001] и [011]. Объемная доля кристаллитов BST с ориентацией [001] составляет 96% для подложки Si n-типа и 97% для подложки Si р-типа. Объемная доля кристаллитов BST с ориентацией [011] составляет 4% для подложки Si n-типа и 3% для подложки Si р-типа. Рентгеноэлектронные исследования показали, что 46% атомов кремния на границе раздела связаны с кислородом, принадлежащем BST-структуре; 18% атомов кремния относятся к слою SiO_2 . Кроме того, на границе раздела имеются атомы титана и стронция химически связанные с атомами кремния и атомами кислорода BST-структуры. Граница раздела Si/BST является резкой и при толщине ~ 6 Å уже полностью сформирована.

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, химические связи, интерфейс, поверхность, кремниевая подложка, кристаллиты.

DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56553.217

1. Введение

Титанат бария-стронция $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST) обладает высокой диэлектрической постоянной, низкими диэлектрическими потерями, низкой плотностью тока утечки [1,2]. Гетероструктуры на его основе являются активной средой для изготовления электрически перестраиваемых СВЧ- и КВЧ-устройств (фазированные антенные решетки, перестраиваемые резонаторы, фильтры, линии задержки) с малым потреблением энергии в цепях управления [3–10]; сверхскоростных оптических модуляторов [5]; энергонезависимой памяти и др.

Во многих устройствах с применением сегнетоэлектрических пленок планируется использовать кремний в качестве подложки. Однако из экспериментальных данных следует, что при формировании сегнетоэлектрической пленки на границе раздела пленка–кремний образуются химические соединения. Например, согласно [11] при осаждении BST-пленок на чистом кремнии образовывался интерфейсный слой толщиной 30 Å с промежуточными значениями статической диэлектрической константы ($K \sim 12$) и показателя преломления ($n \sim 2.6$ для фотонов с энергией 1.5–3.25 eV). В [12] методом электронной микроскопии высокого разрешения (HREM) было установлено, что на границе раздела BST с Si образуется аморфный слой толщиной ≈ 5.0 nm

и дисилицид титана. С другой стороны, при осаждении $SrTiO_3$ на Si (001) n-типа данные фотоэлектронной эмиссии, электронной дифракции [13], сканирующей [14] и просвечивающей электронной микроскопии [15] свидетельствуют о резкой границе и отсутствию химических реакций на границе раздела. Модели структуры границы раздела Si/ $SrTiO_3$, предложенные в работах [14,15], могут быть полезны для понимания строения границы раздела системы Si/BST при условии, что часть атомов стронция в них заменяются на атомы бария. Однако используемые в работах [14,15] методы исследования не позволяют понять химические связи на границе раздела Si/ $SrTiO_3$, в частности неясной остается роль кислорода в ее формировании.

Поэтому настоящая работа посвящена исследованию методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии химического состояния атомов на границе раздела между монокристаллической поверхностью кремниевой подложки и пленкой $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ (BST).

2. Эксперимент

2.1. Создание гетероструктуры $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/Si$

Для создания сегнетоэлектрических гетероструктур использовался разработанный нами способ осажде-

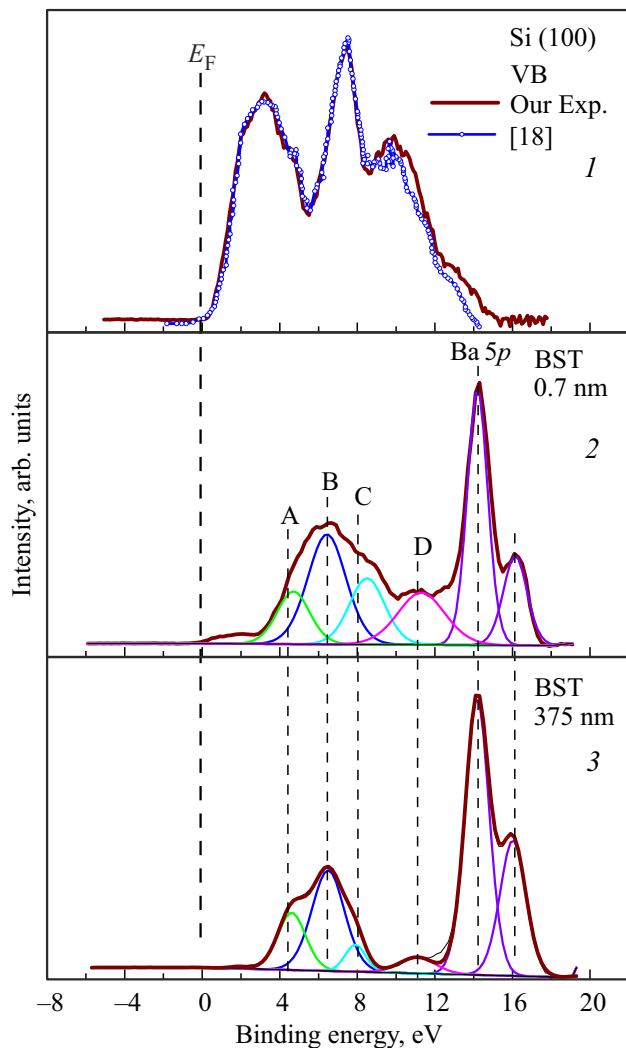


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной полосы поверхности Si(100), очищенной в HF, (коричневый цвет — наш эксперимент) и спектр валентной полосы, монокристаллической поверхности Si(100), полученной авторами [18] (панель 1). Спектры на панелях 2 и 3 относятся к BST-пленкам с толщинами 0.7 и 375 nm соответственно.

ния [16,17] сегнетоэлектрических сложных оксидов, который используется в установке „Плазма 50 СЭ“. Отличие предложенного высокочастотного осаждения сегнетоэлектрических оксидов от известных аналогов состоит в том, что рост пленок происходит из дисперсной фазы оксида, образующейся в плазме сильного (> 100 W/cm²) высокочастотного γ -разряда при распылении керамической мишени при высоких давлениях кислорода (~ 1 Torr) на кластерном уровне с последующим ростом их до плазменного конденсата. Механизмами роста, степенью структурного совершенства, а тем самым и свойствами пленок можно широко варьировать, находясь в рамках трехмерного фазового пространства q, p, b , где q — степень структурного совершенства пленки, p — давление кислорода, b —

обобщенный параметр энергетического состояния конденсата, который определяется на основе пространственной оптической эмиссионной спектроскопии [16].

В качестве мишени использована керамика Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ (BST08) с параметрами тетрагональной решетки $a = 0.3937$ nm, $c = 0.3997$ nm. Были получены и исследованы две серии пленок BST с толщинами от 0.7 до 375 nm на монокристаллических подложках Si n- и p-типов проводимости.

Подготовка подложек кремния перед осаждением включала удаление оксидного слоя в плавиковой кислоте (5 min) с последующей промывкой в деионизированной воде и сушкой сухим азотом. Для контроля состояния очищенной поверхности были получены рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной полосы и спектры основных Si2p-уровней. На рис. 1 (панель 1) приведены спектры валентной полосы очищенной поверхности, а на панелях 2 и 3 рентгеновские фотоэлектронные спектры валентных полос пленок, иллюстрирующие изменение тонкой структуры валентной полосы с увеличением толщины осажденного на кремниевой поверхности слоя BST.

Как известно [18,19], рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной полосы монокристаллического Si имеют специфическую форму, представленную на панели 1 (рис. 1), и радикально отличаются по тонкой структуре от спектров валентной полосы аморфного кремния. Поэтому из сравнения двух профилей валентных спектров на рис. 1 (панель 1), полученных нами и авторами [18], можно заключить, что поверхность очищенного кремния была монокристаллической. Данные спектроскопии основных Si2p-уровней свидетельствовали, что на ней находилась тонкая пленка (несколько десятых нанометра) SiO₂ и следы от фтористой кислоты. Сравнение спектра на рис. 1 (панель 3) с экспериментом и расчетными данными [20,21] показывает, что он относится к пленке BST и в основном представлен валентными состояниями кислорода [21].

2.2. Рентгеновская дифракция пленок BST

Структурное совершенство пленки, параметры элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости при комнатной температуре исследовались помощью дифрактометра ДРОН-4-07 (Θ - 2Θ -метод). На рис. 2, a и b приведены рентгенограммы исследованных образцов Si(p)/BST и Si(n)/BST толщиной 300 и 375 nm соответственно. Как в пленках BST08/Si(n-типа), так и в пленках BST08/Si(p-типа) на дифрактограммах в интервале углов 2θ от 20 до 50° присутствуют только отражения (001), (011) и (002) от BST08, что указывает на присутствие в пленках текстуры, причем направления [001] и [011] перпендикулярны плоскости подложки. Объемная доля кристаллитов BST с ориентацией [001] составляет 96% для подложки Si (n-типа) и 97% для подложки Si (p-типа). Объемная доля кристаллитов BST с ориентацией [011] составляет 4% для подложки Si n-типа

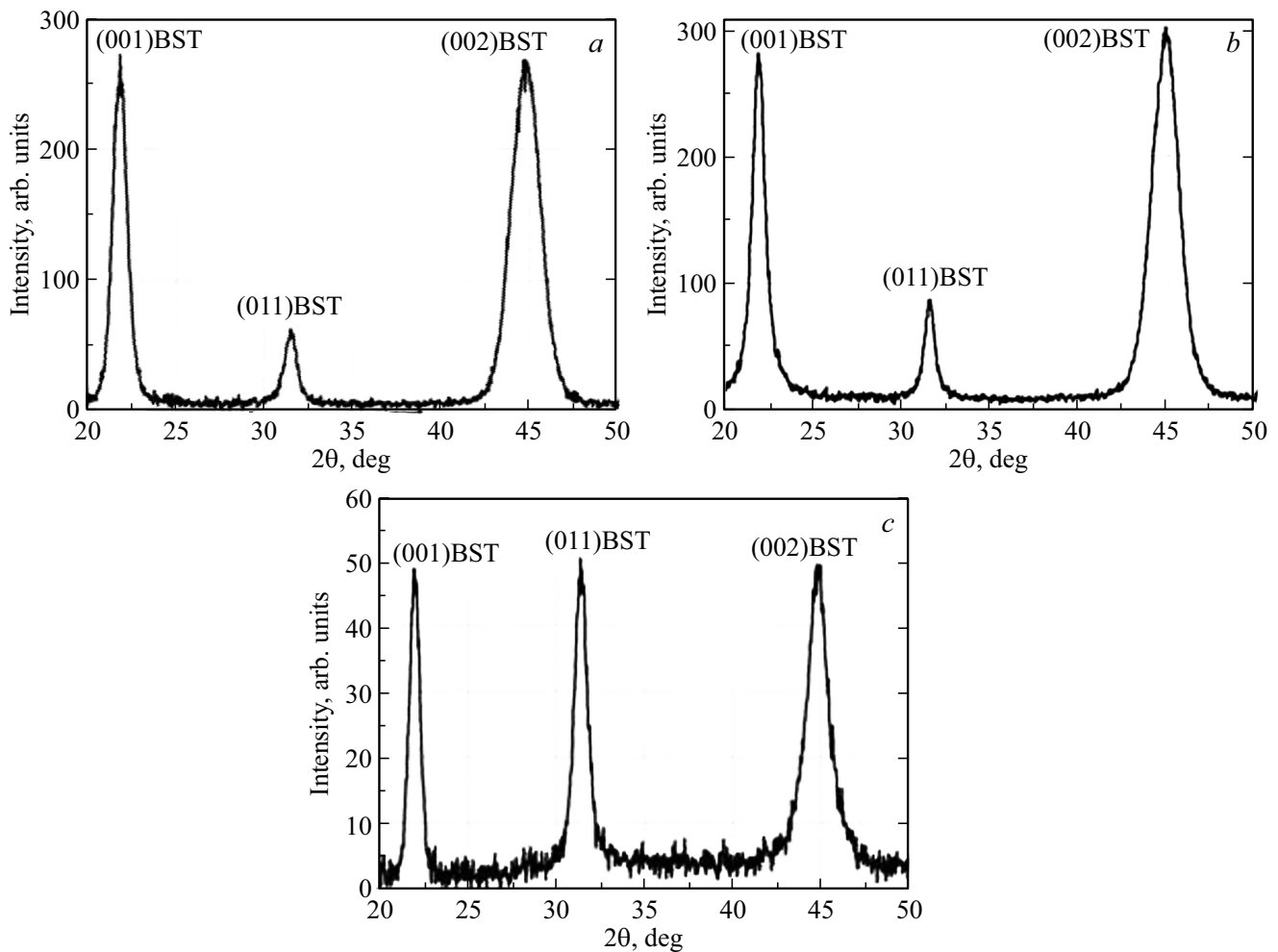


Рис. 2. Дифрактограммы пленок BST на кремниевой подложке: *a* — Si (p-тип), толщина пленки 300 nm; *b* — Si (n-тип), толщина пленки 375 nm; *c* — Si (p-тип) толщина пленки 50 nm.

и 3% для подложки Si p-типа. Рефлексы примесных фаз на обеих дифрактограммах не обнаруживаются. Из анализа угловых положений линий (002) были определены параметры элементарных ячеек BST вдоль направления нормали к поверхности подложки: $c = 0.4040$ nm для Si n-типа и $c = 0.4044$ nm для Si p-типа. По сравнению с объемным материалом параметры решетки как для пленки на подложке Si n-типа, так и для пленки на подложке Si p-типа увеличены, следовательно, в этих слоях присутствуют сжимающие напряжения в плоскости подложки.

Рентгенограмма пленки Si/BST08 толщиной 50 nm приведена на рис. 2, *c*. На дифрактограмме в интервале углов 2θ от 20 до 50° присутствуют отражения (001), (011) и (002) от BST, причем отражение (011) имеет сравнимую с отражениями (001) и (002) интенсивность, что указывает на присутствие в пленках текстуры, причем направления [001] и [011] перпендикулярны плоскости подложки. Объемная доля кристаллитов BST с ориентацией [001] составляет в тонкой пленке 79%, а кристаллитов BST с ориентацией [011] — 21%.

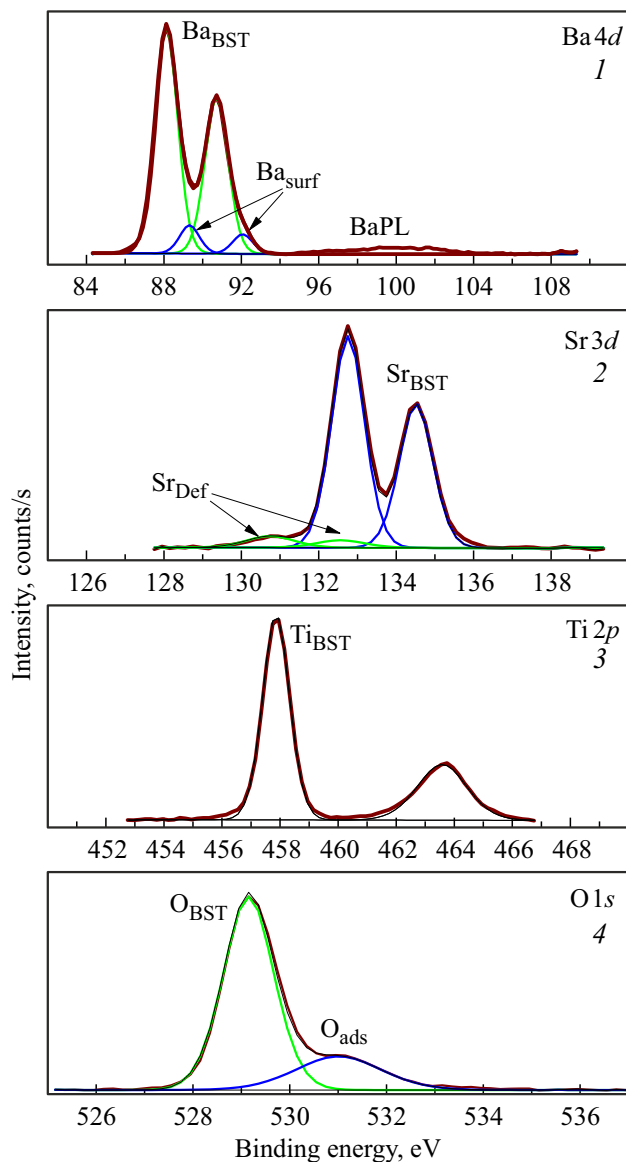
Для тонкой пленки по угловым положениям (002) линий также были определены параметры элементарных ячеек BST вдоль направления нормали к поверхности подложки, которые оказались равными $c = 0.4041$ nm. По сравнению с объемным материалом параметры решетки и этой пленки увеличены, следовательно, в тонких пленках BST также присутствуют сжимающие напряжения в плоскости подложки.

2.3. Состояние поверхности BST-пленок по рентгеновским фотоэлектронным спектрам

На рис. 3 приведены $Ba4d$ -, $Sr3d$ -, $Ti2p$ - и $O1s$ -спектры BST-пленки толщиной 300 nm на Si(p) — подложке, а в табл. 1 энергии связи $Ba4d$ -, $Sr3d$ -, $Ti2p$ - и $O1s$ -уровней (в eV) в пленках BST разной толщины. Из рис. 3 видно, что рентгеновские фотоэлектронные спектры $Ba4d$ всех исследованных образцов имеют две компоненты, обозначенные нами как Ba_{BST} и Ba_{surf} . Происхождение компоненты Ba_{surf} исследовалось рядом авторов [22–24],

Таблица 1. Энергии связи $Ba4d$ -, $Sr3d$ -, $Ti2p$ - и $O1s$ -уровней (в eV) в пленках BST разной толщины

Толщины пленок $BaSrTiO_3$, nm	$Ba4d$		$Sr3d$		$Ti2p$		$O1s$		
	5/2	3/2	3/2	1/2	3/2	1/2	A	B	C
0.83	89.6	92.2	133.6	135.4	458.75	464.5	529.5	530.4	532.3
1.66	89.7	92.3	133.6	135.4	458.75	464.55	529.8	530.45	532.45
2.49	89.3	92.0	133.2	135.0	458.37	464.37	529.85	531.42	532.45
7.5	89.4	92.0	133.2	135.0	458.25	464.07	529.6	531.4	532.42
300–375	87.80	90.4	132.3	134.1	457.2	462.80	528.9	531.0	532.7

**Рис. 3.** Рентгеновские фотоэлектронные $Ba4d$ -, $Sr3d$ -, $Ti2p$ - и $O1s$ -спектры BST-пленки толщиной 300 nm на Si(p)-подложке. BaPL — плазмонный пик от $Ba4d$ -линии.

в том числе и нами [22] при исследовании монокристаллического $BaTiO_3$. Ионы Ba, расположенные в приповерхностном слое, имеют меньшее число ионов

кислорода в своем ближайшем окружении. Внутренние уровни $Ba4d_{5/2,3/2}$ линии при взаимодействии с кислородом испытывают отрицательный сдвиг, т.е. сдвигаются в сторону меньших энергий связи [24,25]. Поэтому компоненты ионов бария, расположенных ближе к поверхности, обладают большей энергией.

Поскольку в решетке BST ионы стронция замещают ионы Ba, то поверхностные компоненты должны проявляться в $Ba4d$ - и $Sr3d$ -спектрах в одних и тех же местах [22].

Рентгеновский фотоэлектронный спектр $Sr3d$ (рис. 3 панель 2) имеет две компоненты которые мы обозначили также, как и в случае $Ba4d$ -спектра. Компонента Sr_{BST} в зависимости от толщины пленки меняется в диапазоне $133.6 \div 132.3$ eV, уменьшаясь с ростом толщины пленки. Эта энергия связи хорошо согласуется с энергией связи $Sr3d_{5/2}$ уровня в пленке $SrTiO_3$ со структурой перовскита, равной 132.5 eV [26]. Компонента Sr_{Def} , имеющая меньшую энергию связи, появляется в спектре пленки в случае наличия избыточного числа атомов кислорода в окружении атомов стронция, по сравнению с объемом.

Рентгеновский фотоэлектронный спектр $O1s$, представленный на рис. 3 (панель 4) имеет две компоненты, а в общем случае (см. табл. 1) три компоненты. Самая интенсивная из них имеет энергию связи, которая в соответствии с табл. 1, находится в интервале 529.8–528.8 eV. Ее энергия также, как и для $Ba4d$ - и $Sr3d$ -линий атомов бария и стронция, встроены в решетку BST, уменьшается с ростом толщины пленки. Это значение хорошо согласуется с данными по положению $O1s$ -линии в монокристаллических образцах $SrTiO_3$ (528.8) и $BaTiO_3$ (528.9) [27–32]. Компоненты А, В, С имеют энергии в интервалах $529.5 \div 529.8$, $530.4–531.4$ и $532.3–532.7$ eV соответственно. Высокоэнергетические „хвосты“ с энергией $530.4 \div 531.4$ eV наблюдаются в $O1s$ -спектрах различных перовскитоподобных материалов [27–32]. Компоненту С с энергией связи, находящейся в диапазоне $532.3–532.7$ eV мы относим к кислородным OH-группам или кислороду водяных паров на поверхности пленок [27,28].

Рентгеновский фотоэлектронный спектр $Ti2p$ толстой пленки представленный на рис. 3 (панель 3) имеет всего два пика, обусловленных спин-орбитальным расщеплением $Ti2p_{3/2,1/2}$ -уровней. Мы относим спектр $Ti2p$ к структуре BST [26]. Энергетическое положение

$Ti2p_{3/2}$ -пика меняется при переходе от тонких к толстым пленкам от 458.7 до 457.3 eV.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Эволюция $Si2p$ -спектров с изменением толщины пленок

Электронное строение границы раздела Si/SiO_2 является предметом интенсивных исследований различными методами. В частности, спектроскопия поверхностного дифференциального отражения (SDR) [33]; модулированная емкостная спектроскопия [34]; ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (ARXPS) [35]; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [36–38]. Согласно этим данным граница раздела Si/SiO_2 (включая и чистую поверхность кремния) содержит дефекты, создающие поверхностные состояния в запрещенной щели [34,36]. Эти дефекты обусловлены оборванными связями кремния на поверхности. Плотность их по разным оценкам составляет до $8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [38]. При образовании на кремнии термического окисла плотность поверхностных состояний понижается на два порядка до $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

На рис. 4 приведены $Ba4d$ и $Si2p$ рентгеновские фотоэлектронные спектры в интервале энергий 82 ÷ 112 eV, полученные с поверхности очищенного кремния и поверхностей BST-пленок толщиной от 0.6 до 7.5 nm. Профили $Si2p$ -спектров с поверхности всех BST-пленок на кремниевой подложке обнаруживают $Si-Si$ -связи около 99.2 eV. Поскольку глубина анализа методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии приблизительно равна 3λ [39] (λ — длина свободного пробега электрона), то можно предположить, что наибольшая толщина исследуемой BST-пленки, равная 7.5 nm, не превосходит трех длин свободного пробега электрона в этом материале, возбужденного с $Si2p$ -уровней кремниевой подложки. На панели 1 представлен $Si2p$ рентгеновский фотоэлектронный спектр с энергией связи 99.2 eV, которая соответствует кремнию Si^0 [40]. На расстоянии 3.7 eV от него находится небольшой пик, который мы отнесли к $Si2p$ -кремния Si^{4+} в окисле SiO_2 [37]. С увеличением толщины пленки BST отношение интенсивностей $Ba4d/Si2p$ -спектров растет. Причем, уменьшение интенсивности электронной $Si2p$ -линии с увеличением расстояния d_{BST} от границы раздела Si/SiO_2 , обусловленное влиянием экспоненциального множителя $\exp(-d_{BST}/\lambda)$, сопровождается изменением ее профиля. Последнее указывает на изменение химического состояния кремния на границе раздела Si/BST в процессе формирования кристаллической структуры и химических связей, отвечающих BST. На рис. 5 приведены $Si2p$ -спектры BST-пленок разных толщин на кремниевых подложках. В столбце „a“ изображены $Si2p$ -спектры кремниевых подложек с p-проводимостью, а в столбце „b“ — кремниевых подложек с n-проводимостью. Энергетическое положение

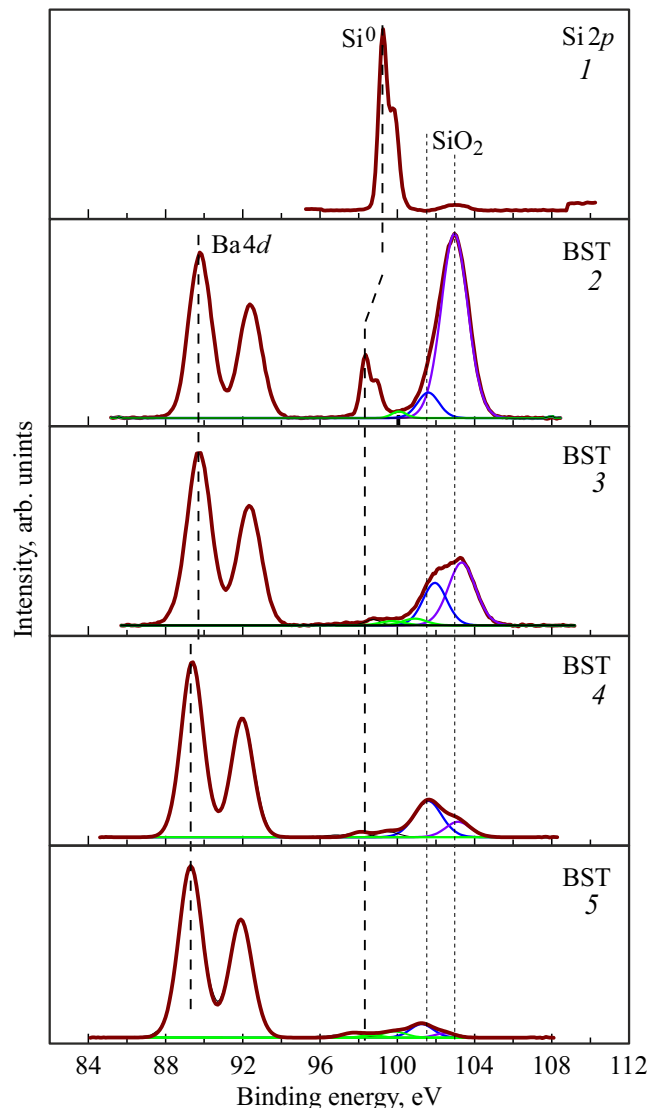


Рис. 4. Изменение интенсивностей $Ba4d$ и $Si2p$ рентгеновских фотоэлектронных спектров с ростом толщины пленки BST на подложке $Si(100)$ p-типа: 1 — $Si-p(100)$ -подложка после очистки в HF и промывки в деионизированной воде; 2 — BST-пленка толщиной 0.6 nm; 3 — BST-пленка толщиной 1.6 nm; 4 — BST-пленка толщиной 2.5 nm; 5 — BST-пленка толщиной 7.5 nm.

максимума $Si2p$ -линии очищенных поверхностей кремниевых подложек с p- и n-проводимостями на рис. 5, a (панель 1) и рис. 5, b (панель 1) примерно одинаково в пределах точности измерений энергии связи, 99.2 ± 0.1 и 99.4 ± 0.1 eV соответственно. В рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии энергия связи измеряется относительно энергии уровня Ферми, расположенного в случае полупроводников в пределах запрещенной зоны [41]. Обычно для кремния с n-проводимостью он в зависимости от уровня легирования располагается ближе к полосе проводимости, а для образца с p-проводимостью ближе к верхнему краю валентной

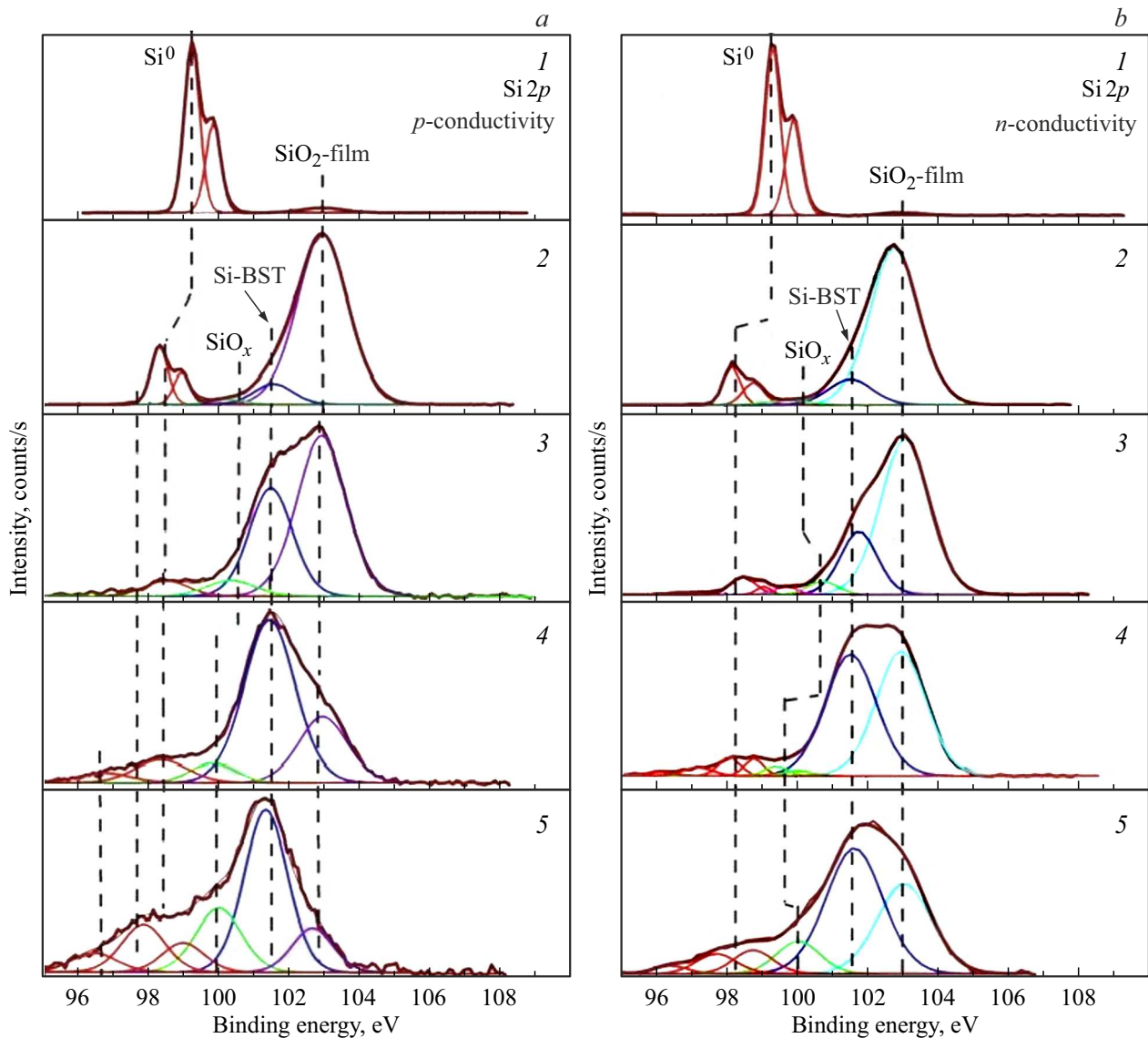


Рис. 5. Эволюция $\text{Si}2p$ рентгеновских фотоэлектронных спектров с ростом толщины BST-пленки на подложке $\text{Si-p}(100)$: 1 — $\text{Si-p}(100)$ -подложка после очистки в HF; 2 — BST-пленка толщиной 0.83 nm; 3 — BST-пленка толщиной 1.66 nm; 4 — BST-пленка толщиной 2.49 nm; 5 — BST-пленка толщиной 7.5 nm.

полосы. Поэтому энергия связи одного и того же уровня в полупроводнике n-проводимостью обычно несколько выше, чем в проводнике с p-проводимостью. Качественно это согласуется с нашими данными для конкретных кремниевых образцов. Как это следует из рис. 5 при осаждении BST-пленки на кремниевые подложки с разными типами проводимости в обоих случаях уровень Ферми в зоне проводимости опускается, примерно, на 1 eV (в случае полупроводника с n-проводимостью ~ 1.1 eV, для подложки с p-проводимостью несколько меньше — ~ 0.9 eV). Учитывая, что ширина запрещенной зоны кремния составляет 1.12 eV [42] это означает, что в исходном состоянии кремниевой подложки с n-проводимостью до напыления уровень Ферми находился прямо на краю запрещенной зоны, а в подложке с

p-проводимостью — на 0.2 eV ниже. Уже при нанесении слоя BST толщиной 0.8 nm уровень Ферми в запрещенной зоне обеих подложек опускается на край валентной зоны. Тонкая структура $\text{Si}2p$ -спектров на рис. 5 на панелях слева и справа характеризует связи кремния типа Si-Si, Si-O (здесь O — обозначает атом кислорода, принадлежащий промежуточному окислу SiO_x и SiO_2), Si-O_{BST} (здесь O_{BST} обозначает атом кислорода, связывающий атом кремния подложки и один из атомов структуры BST).

В случае BST-слоя толщиной 0.8 nm доли связей Si-Si на рис. 5 слева (панель 2) в общем числе связей атомов кремния Si^0 составляют около 13%, доли числа атомов кремния в состоянии окисления, характерном для структуры SiO_2 — около 78%, а доля атомов крем-

ния, связанных с атомами BST-структуры (компонента Si–BST на рис. 5) составляют около 7%. Доля атомов кремния в состоянии промежуточного окисления (компонента SiO_x на рис. 5) — около 2%. С ростом толщины слоя эти доли меняются и для слоя толщиной 7.5 nm (рис. 5, слева, панель 5) они составляют: доля связей Si–Si увеличивается до 18%; доля атомов кремния, относящихся к SiO_2 уменьшается до 12%; доля атомов кремния в промежуточных степенях окисления становится равной 24%, а доля атомов кремния, связанных с атомами структуры BST возрастает до 46%. В этом отношении можно отметить, что химическое состояние атомов кремния на границе раздела Si/BST с ростом толщины слоя BST меняется примерно одинаково для подложек p- и n-типов проводимости.

Таким образом механизм роста BST по крайней мере до толщин 7.5 nm обеспечивает на границе раздела Si/BST постоянное увеличение долей химического состояния атомов кремния, участвующих в установлении связи с атомами структуры BST, уменьшение долей атомов кремния в составе окислов с химической формулой SiO_2 . Энергетическое положение компоненты кремния в промежуточной степени окисления SiO_x для обеих подложек на панелях 5 сдвинуто относительно энергии Si2 линии на панели 2 примерно на 1.8 eV. Согласно [37,38] эти компоненты можно отнести к кремнию Si^{2+} . Для Si2p-спектров обеих подложек (с p- и n-проводимостью) характерно с ростом толщины слоя BST смещение в сторону меньших энергий связи компонент, относящихся к Si–Si-фрагментам, исходной перед напылением структуры поверхности кремниевых подложек. Это смещение, если его измерять по низкоэнергетическому краю Si2p-спектра, составляет 2.4 eV для подложки с n-проводимостью и 3.3 eV для подложки с p-проводимостью. Наличие этих компонент в Si2p рентгеновском фотоэлектронном спектре после формирования на подложке из кремния слоя BST толщиной до 7.5 nm не ясно. В работе [37] при исследовании границы раздела Si/SiO₂ было обнаружено наличие на интерфейсе Si/SiO₂ атомов кремния в состоянии окисления Si^{4+} , Si^{3+} , Si^{2+} и Si^{1+} , что означает фактически появление на границе раздела стехиометрического SiO₂, и фрагментов с избытком кремния SiO₃Si, Si₂O₂Si и Si₃O₃Si соответственно. Поскольку у нас на границе Si/BST имеется компонента кремния в валентном состоянии Si^{2+} , то мы можем предполагать наличие на границе структур или дефектов обогащенных кремнием вида $O_3\equiv Si-Si\equiv O_3$ или Si₂O₂Si. Часть атомов кислорода в этих формулах могут быть атомами, связывающими подложку и структуру BST-покрытия.

3.2. Рентгеновские фотоэлектронные спектры границы раздела Si/BST клинообразного профиля

Для более детального рассмотрения строения по глубине границы раздела Si/BST мы протравили с помощью

распыления ионами Ar^+ в пленке толщиной 2.5 nm кратер глубиной 2.5 и диаметром 5 mm. Стенки кратера конической формы располагались по отношению к плоскости подложки под очень малым углом α , тангенс которого составлял $\sim 10^{-6}$. Наклоненные под очень малым углом к поверхности стенки кратера представляют собой фактически реализацию известного в литературе по рентгеновскому микроанализу „метода клина“ улучшающую пространственное разрешение метода [43]. Диаметр рентгеновского зонда составлял 250 μm , т.е. всего 0.05 от диаметра кратера. Съемка рентгеновских фотоэлектронных спектров осуществлялась в точках А, В, С, D на образующей поверхности конуса кратера, сдвинутых по отношению к центру кратера (точка А) по горизонтали на 309 μm (точка В), 601 μm (точка С) и 1076 μm (точка D). Считая образующую кратера ионного травления прямой, сдвиг на указанные выше расстояния по горизонтали приводит к подъему облучаемой рентгеновским зондом области на величины $\sim 3 \text{ \AA}$ (точка В), 6 \AA (точка С) и $\sim 10 \text{ \AA}$ (точка D).

Из центра кратера (точка А) были записаны обзорные спектры, а также отдельно Si2p-, Ba4d-, Sr3d-, Ti2p- и O1s-рентгеновские фотоэлектронные спектры, представленные на рис. 6, a, b и рис. 7, a, b, c на первых панелях. Анализ обзорного рентгеновского фотоэлектронного спектра на панели „a“ рис. 6.1 свидетельствует, что в центре кратера поверхность кремниевой подложки была практически очищенной от атомов BST-пленки: на обзорном спектре присутствуют только линии кремния, аргона и кислорода. Ar2p- и Ar2s-спектры получались от атомов аргона внедренных в кремниевую подложку при ионном травлении. Энергетическое положение O1s электронной линии на рис. 6.1, b было равным 531.3 eV, что соответствует адсорбированному кислороду [25–30] на протравленной поверхности кремния. Энергетическое положение Ti2p_{3,2}-линии (пик А на рис. 7, c), равное $453.9 \pm 0.1 \text{ eV}$ соответствовало металлическому титану [44]. Это всего на 0.3 eV больше энергии связи соединений титана с кремнием TiSi или TiSi₂. Поэтому можно предположить, что эти атомы титана могут быть химически связаны с ближайшими к ним атомами кремния. Как следует из обзорных спектров на рис. 6.1, a, 6.2, a, 6.3, a, регистрируемых в точках А, В и С, расположенных на высотах относительно дна кратера $\sim 0 \text{ \AA}$ (рис. 6.1, a, b), $\sim 3 \text{ \AA}$ (рис. 6.2, a, b), 6 \AA (рис. 6.3, a, b) соответственно, с увеличением анализируемых толщин растут интенсивности линий элементов, относящихся к пленке BST и уменьшаются интенсивности Si2p-линий подложки. Si2p-линии на рис. 7.3, a приобретают профиль, характерный для границы раздела Si/BST, аналогичный уже обсужденным выше профилям Si2p-спектров на рис. 5, a, b. Можно отметить, что граница раздела Si/BST для пленки BST толщиной $\sim 6 \text{ \AA}$ уже полностью сформирована со всеми особенностями химических связей на границе, обсужденных выше. Тот же самый вывод следует из рассмотрения энергетического положения O1s-, Ba4d-, Sr3d- и Ti2p-спектров,

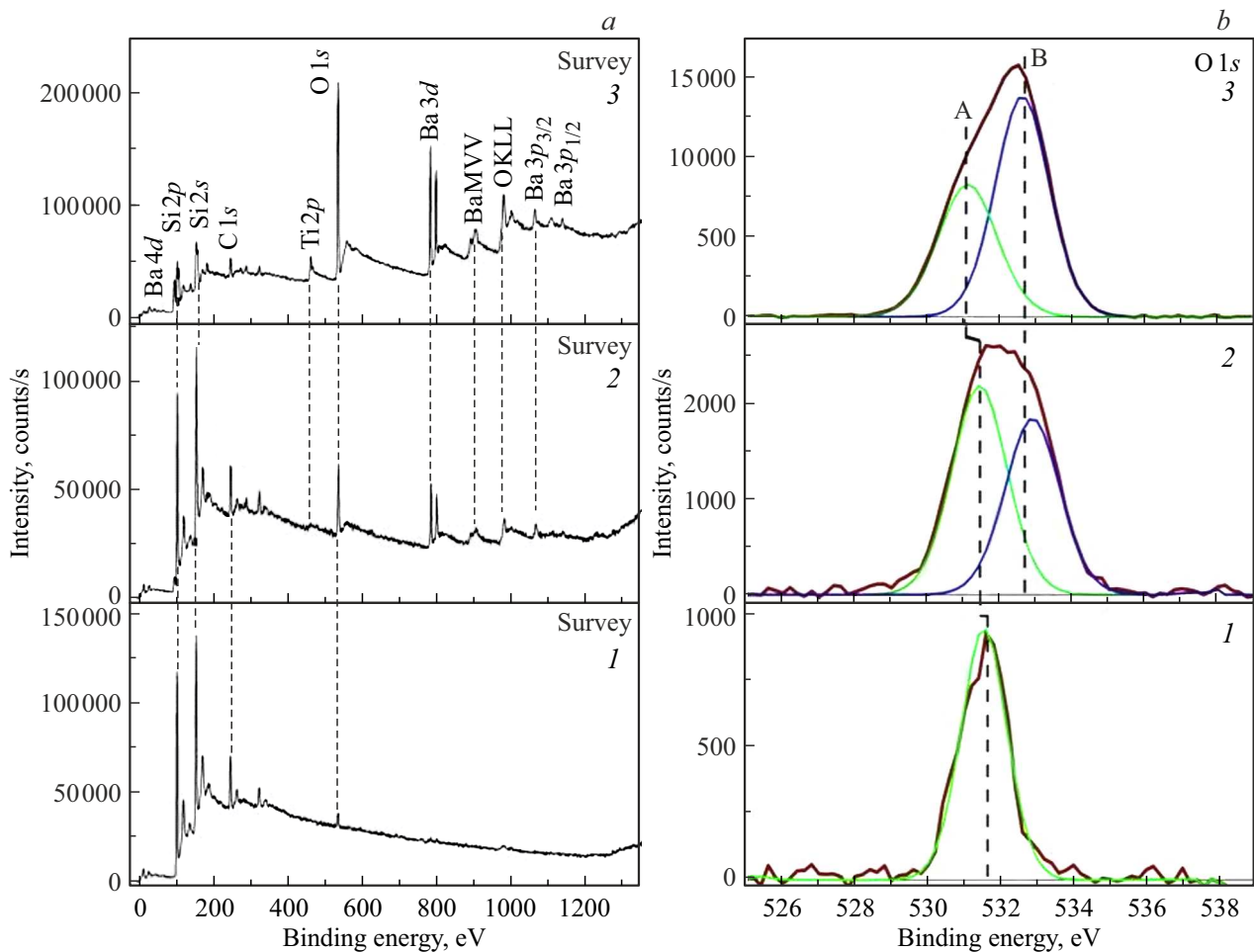


Рис. 6. Рентгеновские фотоэлектронные спектры: обзорные (панель *a*) и O1s спектры (панель *b*), полученные в точках на образующей конуса А, В, С, расположенных на высотах относительно дна кратера ~ 0 Å (рис. 6.1, *a, b*), ~ 3 Å (рис. 6.2, *a, b*), ~ 6 Å (рис. 6.3, *a, b*) соответственно.

представленных на рис. 6.3, *b*, 7.3, *a*, 7.3, *b* и 7.3, *c* соответственно. Энергетическое положение Ba4d-, Sr3d- и В и С компонентов Ti2p-спектров и их профили характерны для полностью сформированных Ba(Sr)-O- и Ti-O-слоев структуры BST. Исключением является пик А в профиле Ti2p-спектра на рис. 7.1, *c*, 7.2, *c* и 7.3, *c*. Как уже отмечалось выше этот пик относится к химическому состоянию титана, близкому к силициду титана. Как видно из рис. 7, *c* этот пик уменьшается с ростом толщины BST-пленки указывая, что атомы титана этого сорта относятся к границе раздела Si/BST.

С точки зрения особенностей химической связи интересными являются профили Sr3d- и Ti2p-спектров на рис. 7.2 на панелях *b* и *c* соответственно. Они относятся к слою, толщиной, соответствующей высоте съемки спектров в области В. Из рис. 7.2, *b* и *c* видно, что Sr3d- и Ti2p-спектры содержат компоненты низкоэнергетические (А, В для Sr3d-спектра) и (А, С для Ti2p-спектра) и компоненты с большей энергией связи (С, D для Sr3d-спектра) и (В, D для Ti2p-спектра). Низкоэнергетические компоненты в случае Ti2p-спектра мы относим к

атомам титана, расположенным непосредственно в слое кремния вблизи границы раздела, а вторые компоненты в Sr3d- и Ti2p-спектрах — к атомам стронция и титана встроенных в решетку BST.

Идентификация низкоэнергетических компонент А и В в Sr3d-спектра толстой пленки BST на рис. 3 нами была проведена выше, и мы их отнесли к атомам стронция, окруженным большим числом атомов кислорода, что имеет место в структуре BST, т.е. к дефектной структуре. На границе раздела Si/BST, как мы уже обсуждали выше, имеются атомы кислорода, не встроенные в решетку BST, но с которыми атомы стронция также могут быть связаны. Поэтому низкоэнергетические компоненты А и В в Sr3d-спектрах мы относим к атомам стронция на границе раздела Si/BST.

Встраивание атомов стронция в верхний слой кремния по мнению ряда авторов облегчается строением верхних слоев Si(001) поверхности монокристаллического кремния [14,45–47]. Принято считать, что поверхность Si(001) состоит из димеров, которые составляют основную структурную единицу (2×1) реконструированной

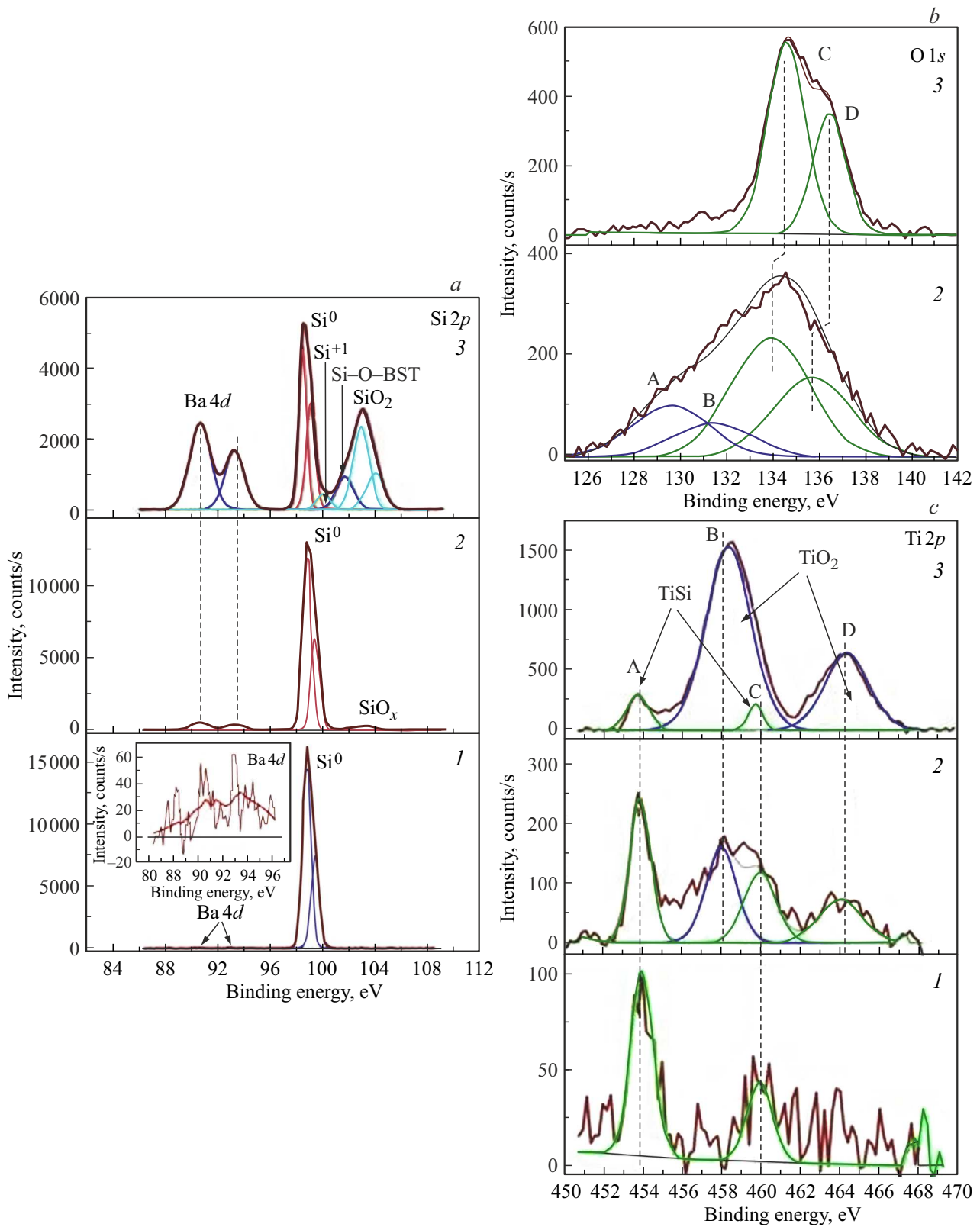


Рис. 7. Рентгеновские фотоэлектронные $Ba\ 4d$ -, $Si\ 2p$ -, $Sr\ 3d$ - и $Ti\ 2p$ -спектры: полученные в точках на образующей конуса А, В, С, расположенных на высотах относительно дна кратера $\sim 0\ \text{\AA}$ (рис. 7.1, а, с), $\sim 3\ \text{\AA}$ (рис. 7.2, а, b, с), $6\ \text{\AA}$ (рис. 7.3, а, b, с) соответственно.

поверхности [46,47]. Сверхрешетка 2×1 на поверхности Si(001) наблюдается при комнатной температуре. Поверхность содержит значительные подповерхностные искажения, простирающиеся на несколько слоев вглубь [14,47]. В настоящее время имеются две равнозначные с точки зрения доказательной базы модели верхнего слоя Si(001): симметричная и асимметричная [45]. В случае реализации асимметричной димерной модели Si (2×1) реконструированного поверхностного слоя, первый слой представлен димерами, состоящими из двух атомов кремния, один из которых сдвинут по глубине [45]. Согласно теоретическим и экспериментальным данным [46,48,49] энергии уровней нижнего атома кремния в димере сдвигаются в сторону меньшей энергии связи примерно от 0.6 до 1 eV. Таким образом, понижение энергии связи Sr3d- и Ti2p-уровней у части атомов стронция и титана, зарегистрированное нами на границе раздела, в рамках асимметричной модели поверхности кремния Si(001) может быть объяснено встраиванием атомов Sr и Ti на свободные места в увеличенной по сравнению с объемом элементарной ячейке реконструированной поверхности Si(001) (2×1). В работе [50] установлено, что при осаждении атомов бария и стронция на подложку из Si(001) в рамках симметричной димерной модели строения Si(001) (2×1) поверхности атомы Ba и Sr могут занимать места одного и того же типа (2×1) Ba/Si(001) и (2×1) Sr/Si(001), т.е. свободные места в увеличенной ячейке (2×1) Si(001). При этом авторы [50] экспериментально обнаружили, что адатомы (2×1) Ba/Si(001) фазы располагаются на высоте на 0.14 Å выше, чем адатомы (2×1) Sr/Si(001). Этот факт авторы [50] объяснили разницей в размерах ионных радиусов бария и стронция. Немного раньше авторы [13] изучали методом фотоэлектронной спектроскопии рост покрытия из атомов Sr толщиной от 0 до 1 монослоя на монокристаллической поверхности n-типа Si(001). Согласно интерпретации авторов [13], которую они проводили в рамках асимметричной димерной модели поверхности Si(100) (2×1) атом Sr, взаимодействуя с нижним атомом Si в димере, вносит заряд в этот атом, понижая энергию связи, так, что она становится близкой к энергии связи верхнего атома кремния. Однако, в то же время, их экспериментальные данные показывают, что слой атомов Sr формирует резкую границу раздела сверху Si(001) без удаления верхних поверхностных атомов димера Si [13]. Таким образом, независимо от того в рамках каких моделей трактуются результаты, при осаждении атомов бария или стронция на монокристаллическую поверхность Si(100) эти атомы занимают места в пределах одного монослоя в увеличенной по сравнению с объемом элементарной ячейке поверхности, образуя резкую границу. В работах [15,51] методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследована граница раздела Si(100)/SrTiO₃. Согласно этим работам граница раздела SrTiO₃/Si является резкой. Взаимодействие плен-

Таблица 2. Отношения $(I_{Ba}/\sigma_{Ba} + I_{Sr}/\sigma_{Sr})/(I_{Ti}/\sigma_{Ti})$ и $Ba_{1-x}Sr_xTiO_y$ для разных толщин пленок BST, соответствующих точкам съемок А, В, С и D на образующей конуса кратера

Область съемки	$(I_{Ba}/\sigma_{Ba} + I_{Sr}/\sigma_{Sr})/(I_{Ti}/\sigma_{Ti})$	$Ba_{1-x}Sr_xTiO_y$
А	0.29	$Ba_{0.09}Sr_{0.7}Ti_{0.305}O_{4.6}$
В	3.11	$Ba_{0.28}Sr_{0.675}Ti_{0.305}O_{3.73}$
С	1.21	$Ba_{0.515}Sr_{0.22}Ti_{0.61}O_{3.66}$
Д	0.78	$Ba_{0.49}Sr_{0.145}Ti_{0.81}O_{3.55}$

ки SrTiO₃ с поверхностью Si(100) (2×1) осуществляется через атомы стронция по моделям, рассмотренным в работах [13,51]. При этом данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии свидетельствуют в пользу вывода, что связь с подложкой осуществляется через атомы стронция, которые образуют с атомами кремния силикаты [51]. В то же время авторы [15] полагают, что интерфейс, скорее всего, состоит из Si, связанного с O в SrTiO₃.

Анализируя химическое состояние и отношение интенсивностей Ba4d-, Si2p-, Sr3d- и Ti2p-линий на рис. 6 и 7 можно сделать вывод, что эти спектры свидетельствуют, по меньшей мере, о наличии атомов стронция и титана непосредственно в теле кремниевой подложки на самой границе раздела и двух монослоев атомов стронция, бария и титана, связанных с кислородом, т.е. Ba(Sr)–O и Ti–O, расположенных выше. Однако качественный анализ не позволяет определить порядок слоев. В табл. 2 представлены отношения $(I_{Ba}/\sigma_{Ba} + I_{Sr}/\sigma_{Sr})/(I_{Ti}/\sigma_{Ti})$ для четырех точек съемки А, В, С, D и соответствующие этим толщинам формальный элементный состав $Ba_{1-x}Sr_xTiO_y$.

Обозначения I_{Ba} , I_{Sr} , I_{Ti} и σ_{Ba} , σ_{Sr} , σ_{Ti} относятся к интенсивностям рентгеновских фотоэлектронных линий Ba4d, Sr3d, Ti2p и факторам элементной чувствительности при возбуждении этих линий по Вагнеру, соответственно [52]. Анализ данных табл. 2 позволяет сделать уверенный вывод, что слой, возвышающийся над границей раздела и представленный областью регистрации спектров В с отношением $(I_{Ba}/\sigma_{Ba} + I_{Sr}/\sigma_{Sr})/(I_{Ti}/\sigma_{Ti}) = 3.11$, это слой Ba(Sr)–O. Съемки в точках съемки С и D по высоте, расположенным выше демонстрируют последовательное увеличение содержания атомов титана (слой Ti–O), а также атомов бария, стронция, приближающееся к его содержанию в толстой пленке BST.

Обсужденный выше экспериментальный материал хорошо согласуется с представлениями о резкой границе раздела, обсужденными в работах [15,51] для случая осаждения пленки титаната стронция SrTiO₃ на монокристаллическую Si(001)-подложку.

Объединяя результаты, полученные из рис. 3, 6 и 7 по анализу химических связей на границе раздела Si/BST

можно сделать выводы, что 46% атомов кремния соединены со структурой BST через атомы кислорода, принадлежащие структуре BST. Часть атомов стронция и титана осаждаемой BST пленки находятся в самом верхнем слое димеризированной структуры Si(001) (2×1) чередуясь с атомами кремния. Они могут образовывать химические связи с атомами кремния. В этом отношении наши результаты согласуются как с выводами работы [52], так и с предположениями работы [15].

4. Заключение

Сформированы монокристаллические пленки $Ba_{0.71}Sr_{0.27}Ti_{1.03}O_{2.99}$ на кремниевых подложках Si(001) из p- и n-типов кремния. Рентгеновская дифракция пленок показала, что объемная доля кристаллитов BST с ориентацией [001] составляет 96% для подложки Si n-типа и 97% для подложки Si p-типа. Объемная доля кристаллитов BST с ориентацией [011] составляет 4% для подложки Si n-типа и 3% для подложки Si p-типа.

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии по химическому состоянию границы раздела Si(001)/BST показали: 46% атомов кремния на границе раздела связаны с кислородом, принадлежащем BST-структуре; 18% атомов кремния относятся к слою SiO_2 . На границе раздела Si(001)/BST обнаружены дефекты $O_3 \equiv Si-Si \equiv O_3$, обусловленные наличием на границе одной кислородной вакансии, и дефекты вида $O_3 \equiv Si-Si-Si \equiv O_3$, обусловленные наличием вакансии по кислороду.

Граница раздела Si/BST является резкой и при толщине $\sim 6 \text{ \AA}$ уже полностью сформирована. Адгезия BST-пленки с кремниевой подложкой осуществляется комбинированно: а — посредством химических связей поверхностных атомов кремния с кислородом BST-структуры; б — посредством атомов титана и стронция химически связанных с кремнием на границе раздела и одновременно с кислородом BST-структуры.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г. № FENW-2023-0014 и Государственное задание ЮНЦ РАН по проекту № 122020100294-9).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.Y. Hou, J. Kwo, R.K. Watts, J.Y. Cheng, D.K. Fork. Appl. Phys. Lett. **67**, 1387 (1995).
- [2] D. Ivanov, M. Caron, L. Ouellet, S. Blain, N. Hendric, J. Currie. J. Appl. Phys. **77**, 2666 (1995).
- [3] B. Acikel, T.R. Taylor, P.J. Hausen, J.S. Speck, R.A. York. IEEE Microwave Wireless Comp. Lett. **12**, 7, 237 (2002).
- [4] P.K. Petrov, N.M. Alford, S. Gevorgyan. Meas. Sci. Technol. **16**, 583 (2005).
- [5] C.M. Carlson, T.V. Rivkin, P.A. Parilla, J.D. Perkins, D.S. Ginley, A.B. Kozыrev, V. N. Oshadchy, A.S. Pavlov. Appl. Phys. Lett. **76**, 1920 (2000).
- [6] C.M. Carlson, T.V. Rivkin, P.A. Parilla, J.D. Perkins, D.S. Ginley, A.B. Kozыrev, V.N. Oshadchy, A.S. Pavlov, A. Golovkov, M. Sugak, D. Kalinikos, L.C. Sengupta, L. Chiu, X. Zhang, Y. Zhu, S. Sengupta. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **603**, 15 (2000).
- [7] W.J. Kim, W. Chang, S.B. Qadri, J.M. Pond, S.W. Kirchoefer, D.B. Chrisey, J.S. Horwitz. Appl. Phys. Lett. **76**, 1185 (2000).
- [8] B.H. Hoerman, B.M. Nichols, B.W. Wessels. Phys. Rev. B: Condens. Matter **65**, 224110 (2002).
- [9] A. Kumar, S.G. Manavalan. Surf. Coat. Technol. **198**, 406 (2005).
- [10] S.H. Kim, C.E. Kim, Y.J. Oh. Thin Solid Films **305**, 32 (1997).
- [11] A.H. Mueller, N.A. Suvorova, E.A. Irene, O. Auciello, J.A. Schultz. Appl. Phys. Lett. **80**, 3796 (2002).
- [12] R.F. Pinizzotto, E.G. Jacobs, H. Yang, S.R. Summerfelt, B.E. Gnade. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **243**, 1992 (1991).
- [13] A. Herrera-Gómez, F.S. Aguirre-Tostado, Y. Sun, P. Pianetta, Z. Yu, D. Marshall, R. Droopad, W.E. Spicer. J. Appl. Phys. **90**, 12, 6070 (2001).
- [14] R.A. McKee, F.J. Walker, M.F. Chisholm. Phys. Rev. Lett. **81**, 14, 3014 (1998).
- [15] G.Y. Yang, J.M. FINDER, J. Wang, Z.L. Wang, Z. Yu, J. Ramdani, R. Droopad, K.W. Eisenbeiser, R. Ramesh. J. Mater. Res. **17**, 1, 204 (2002).
- [16] В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Изд-во ЮНЦ РАН, Ростов н/Д (2008). 224 с.
- [17] В.М. Мухортов, Ю.И. Головкин, Г.Н. Толмачев, А.И. Машенко. ЖТФ **69**, 12, 87 (1999).
- [18] L. Ley, S.P. Kowalczyk, R.A. Pollak, D.A. Shirley. Phys. Rev. Lett. **29**, 1088 (1972).
- [19] E. Walker, C.P. Lund, P. Jennings, J.C.L. Cornish, C. Klauber, G. Heffter. Appl. Surf. Sci. **222**, 13 (2004).
- [20] S.Y. Wang, B.L. Cheng, Can Wang, T.W. Button, S.Y. Dai, K.J. Jin, H.B. Lu, Y.L. Zhou, Z.H. Chen, G.Z. Yang. J. Phys. D **39**, 979 (2006).
- [21] W.D. Mesquita, M.C. de Oliveira, M. Assis, R.A.P. Ribeiro, A.C. Eduardo, M.D. Teodoro, G.E. Marques, M.G. Júnior, E. Longo, M.F.C. Gurgel. Mater. Res. Bull. **143**, 111442 (2021).
- [22] А.Т. Козаков, А.В. Никольский, К.А. Гуглев, Е.М. Панченко. Изв. РАН. Сер. физ. **76**, 1, 138 (2012).
- [23] L.T. Hudson, R.L. Kurtz, S.V. Robey, D. Temple, R.L. Stockbauer. Phys. Rev. B **47**, 3, 1174 (1993).
- [24] L.T. Hudson, R.L. Kurtz, S.V. Robey, D. Temple, R.L. Stockbauer. Phys. Rev. B **47**, 16, 10832 (1993).
- [25] K. Jacobi, C. Astaldi, B. Frick, P. Ceng. Phys. Rev. B **36**, 6, 3079 (1987).
- [26] D. Ehre, H. Cohen, V. Lyahovitskaya, I. Lubomirsky. Phys. Rev. B **77**, 184106 (2008).
- [27] A.G. Kochur, A.T. Kozakov, A.V. Nikolskii, K.A. Googlev, A.V. Pavlenko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, T.I. Krasnenko. J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **185**, 175 (2012).

- [28] A.T. Kozakov, A.G. Kochur, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, A.V. Pavlenko, A.V. Nikolskii, K.A. Googlev, V.G. Smotrakov. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **186**, 14 (2013).
- [29] A. Fujimori, M. Saeki, N. Kimizuka, M. Taniguchi, S. Suga. *Phys. Rev. B* **34**, 10, 7318 (1986).
- [30] E. Begreuther, S. Grafström, L.M. Eng, C. Thiele, K. Dörr. *Phys. Rev. B* **73**, 155425 (2006).
- [31] A.E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, S. Suga, N. Kimizuka, Y. Takeda, M. Takano. *Phys. Rev. B* **45**, 1561 (1992).
- [32] T. Yamashita, P. Hayes. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 2441 (2008).
- [33] T.D. Mishima, P.M. Lenahan, W.D. Weber. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3771 (2000).
- [34] J. Albohn, W. Füssel, N.D. Sinh, K. Kliefoth, W. Fuhsa. *J. Appl. Phys.* **88**, 842 (2000).
- [35] J. Halbritter. *J. Mater. Res.* **3**, 3, 506 (1988).
- [36] F.J. Grunthaner, P.J. Grunthaner, R.P. Vasquez, B.F. Lewis, J. Maserjian. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1683 (1979).
- [37] F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff. *Phys. Rev. B* **38**, 9, 6084 (1988).
- [38] В.А. Гриценко. *УФН* **179**, 9, 921 (2009).
- [39] A. Jablonski, C.J. Powell. *Surf. Sci.* **520**, 78 (2002).
- [40] A.T. Kozakov, N. Kumar, V.G. Vlasenko, I.V. Pankov, A.A. Tsaturyan, A.A. Scryabin, A.V. Nikolskii, A.V. Nezhdanov, R.M. Smertin, V.N. Polkovnikov, N.I. Chkhalo. *Bull. Mater. Sci.* **46**, 21 (2023).
- [41] В.И. Нефедов, В.Т. Черепин. *Физические методы исследования поверхности твердых тел.* Наука, М. (1983). 295 с.
- [42] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов.* Мир, М. (1984). Т. 1. 456 с.
- [43] *Количественный электронно-зондовый микроанализ / Под ред. В. Скотта, Г. Лава.* Мир, М. (1986). С. 352.
- [44] В.И. Нефедов. *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений.* Справочник. Химия, М. (1984). 256 с.
- [45] A. Ramstad, G. Brocks, P.J. Kelly. *Phys. Rev. B* **51**, 20, 14504 (1995).
- [46] E. Landemark, C.J. Karlsson, Y.C. Chao, R.I.G. Uhrberg. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 10, 1588 (1992).
- [47] R.M. Tromp, R.G. Smeenk, F.W. Saris, D.J. Chadi. *Surf. Sci.* **133**, 137 (1983).
- [48] D.H. Rich, T. Miller, T.C. Chiang. *Phys. Rev. B* **37**, 6, 3124 (1988).
- [49] G.K. Wertheim, D.M. Riffe, J.E. Rowe, P.H. Citrin. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1, 120 (1991).
- [50] D.M. Goodner, D.L. Marasco, A.A. Escudro, L. Cao, M.J. Bedzyk. *Phys. Rev. B* **71**, 165426 (2005).
- [51] J.H. Hao, J. Gao, Z. Wang, D.P. Yu. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 131908 (2005).
- [52] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale. *Sur. Interface Anal.* **3**, 211 (1981).

Редактор Т.Н. Василевская