

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 a -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 a -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), 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 a -SiO_x/ZrO₂, отожженной при 1000°C, как суперпозиции

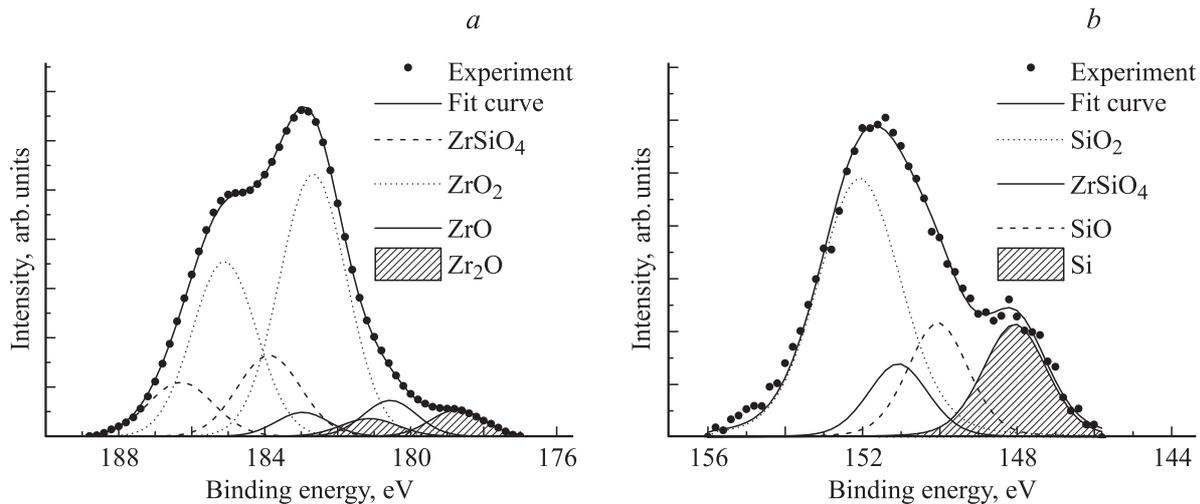


Рис. 1. Разложение ФЭ-линий Zr 3d (a) и Si 2s (b) образца, отожженного при 1000°C на функции Гаусса. Каждая встроенная функция или дублет (в случае линий Zr 3d) соответствует определенному химическому состоянию. Глубина травления 133 нм.

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 O 1s и Si 2s с учетом стехиометрии, поэтому интегральная интенсивность гауссианы от SiO_2 в ФЭ-линии O 1s равна удвоенной площади гауссианы в линии 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%.

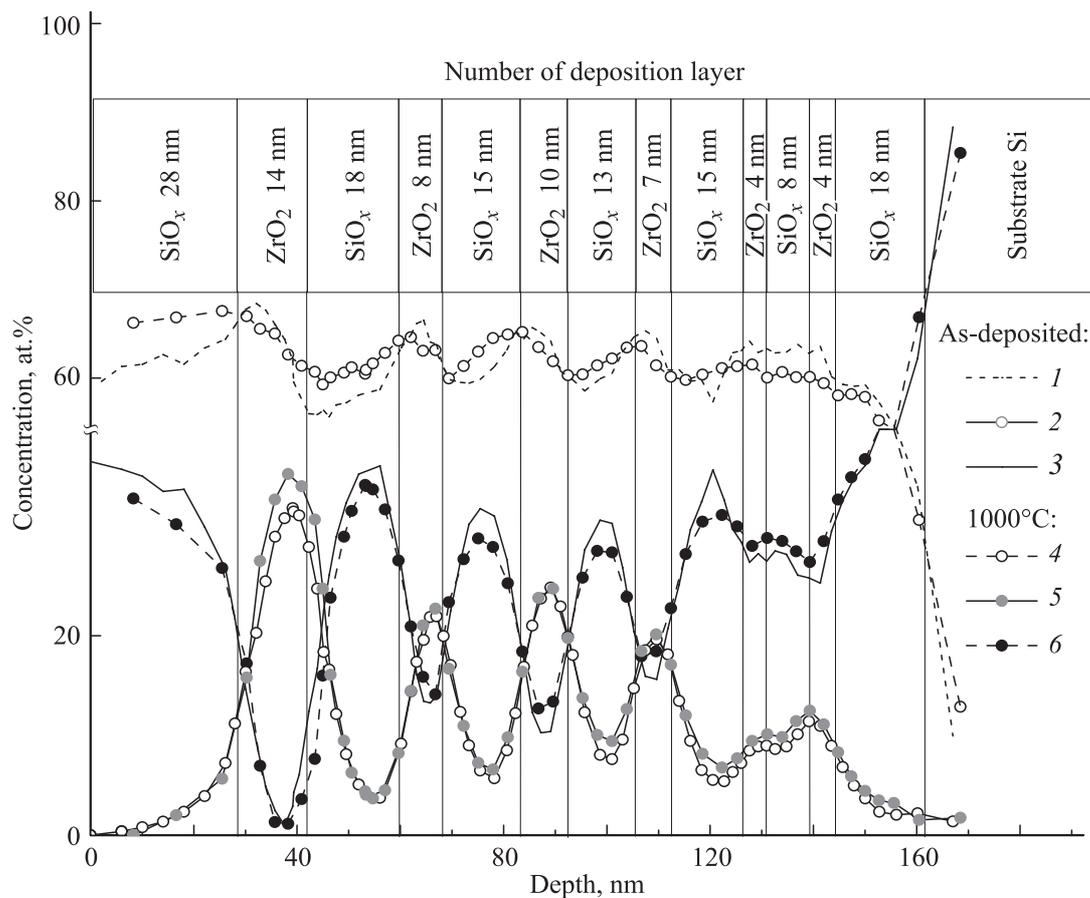


Рис. 2. Профили распределения элементов О (1,4), Zr (2,5) и Si (3,6) по глубине травления, полученной и термически обработанной структуры.

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,

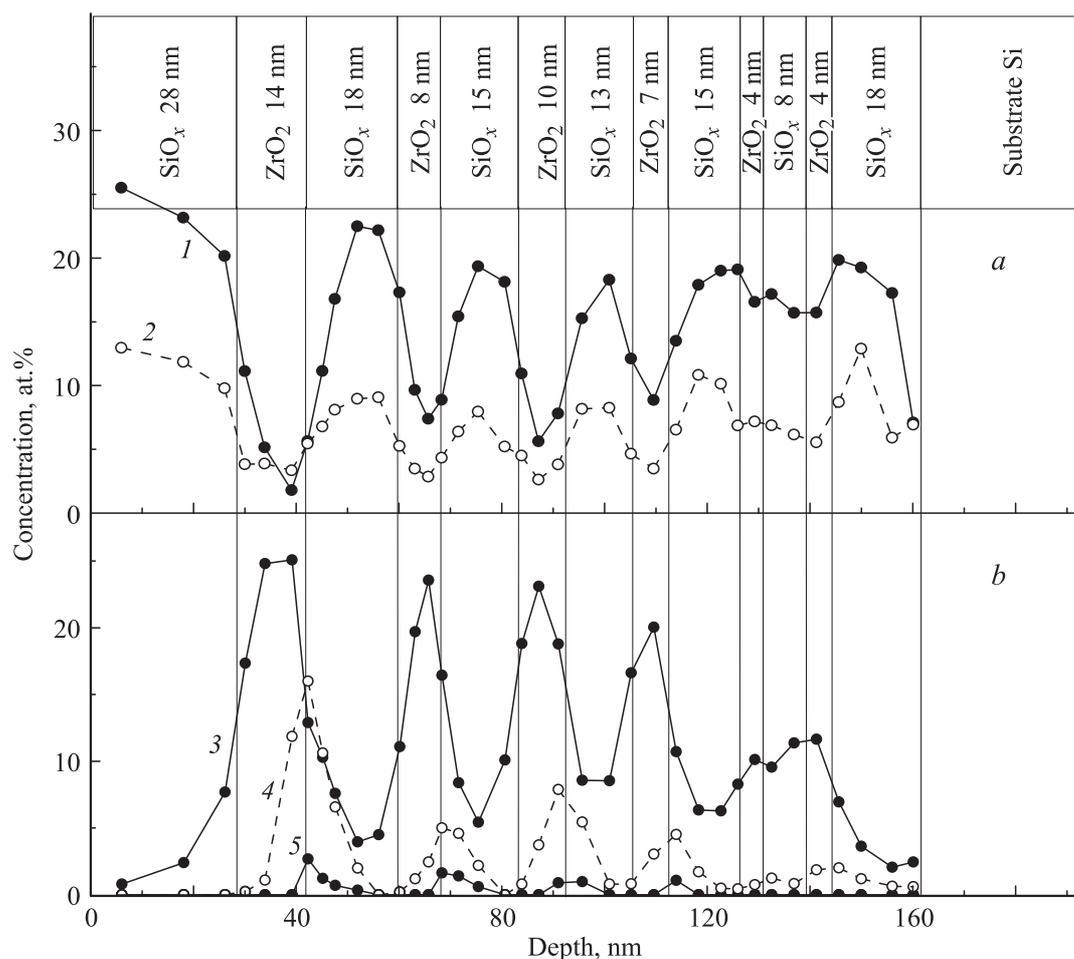


Рис. 3. Распределение кремния (*a*) и циркония (*b*) в разных химических соединениях по глубине для неотожженной многослойной структуры $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$. Линии экспериментальных кривых концентраций соответствуют элементам в соединениях: 1 — кремний в SiO_2 , 2 — кремний в SiO_x ($x \leq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

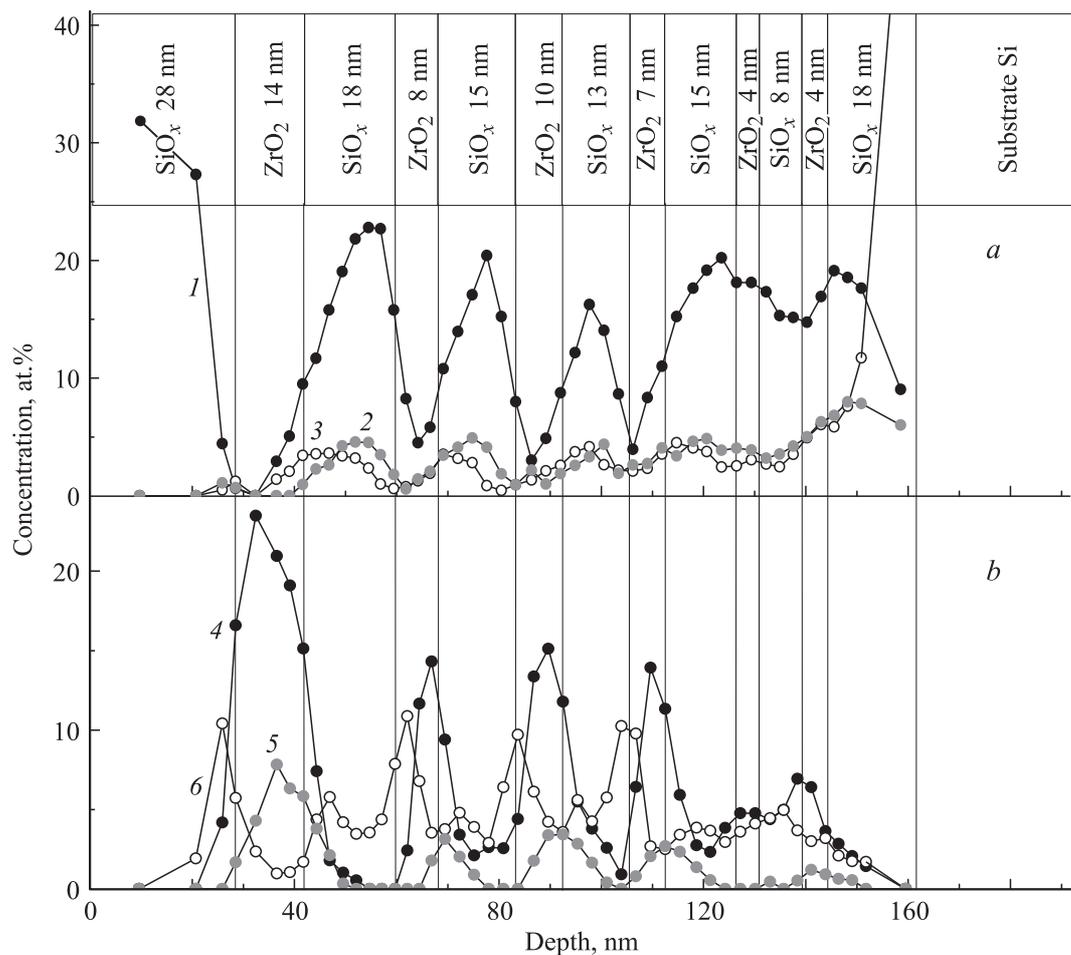


Рис. 4. Распределение кремния (*a*) и циркония (*b*) в разных химических соединениях по глубине образца многослойной структуры a - $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$, отожженного при 1000°C . Линии экспериментальных кривых концентраций соответствуют элементам в соединениях: *I* — кремний в SiO_2 , *2* — кремний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