ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»

На правах рукописи

БОРЯКОВ Алексей Владимирович

АНАЛИЗ СОСТАВА ОКСИДНЫХ СЛОЁВ С ТЕРМОКРИСТАЛЛИЗОВАННЫМИ НАНОВКЛЮЧЕНИЯМИ КРЕМНИЯ

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель д.ф-м.н., проф. Д.А. Павлов

Нижний Новгород – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 5
Глава 1. Диэлектрические слои с нановключениями на основе Si.
Методы создания, способы исследования, проявляемые свойства 14
1.1. Способы создания диэлектрических слоёв с нанокристаллами кремния
1.2. Особенности формирования нанокристаллов кремния в процессе
высокотемпературного отжига16
1.3. Энергетические параметры нанокристаллов кремния и электронные
свойства18
1.4. Люминесцентные свойства нанокристаллов кремния
1.5. Методы контроля параметров наноструктур 27
1.5.1. Просвечивающая электронная микроскопия
1.5.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 36
1.5.3. Метод вторично-ионной масс-спектрометрии
1.5.4. Электронная оже-спектроскопия41
1.5.5. Дифракционные методы исследования 42
1.5.6. Спектроскопия комбинационного рассеяния
1.6. Выводы
Глава 2. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и
методика эксперимента 49
2.1. Основы метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии 49
2.1.1. Физические основы метода 49
2.1.2. Интерпретация и анализ спектральных данных 58
2.2. Аппаратура для измерения64
2.3. Методика послойного анализа 69
2.4. Ионное профилирование70
2.5. Выводы72
Глава З. Модифицированная методика химического анализа
3.1. Методика проведения химического анализа

3.2. Ошибка в методе количественного химического анализа
3.3. Выводы
Глава 4. Ионно-модифицированные С ⁺ слои SiO _x , подвергнутые
высокотемпературному отжигу
4.1. Параметры структур 82
4.2. Особенности формирования химического состава ионно-
модифицированных C ⁺ слоёв SiO _x , анализ полученных результатов
4.2.1. Элементный анализ слоёв
4.2.2. Анализ химических соединений85
4.3. Оценка размеров нанокристаллов кремния
4.4. Фотолюминесценция плёнок95
4.5. Выводы
Глава 5. Многослойные нанопериодические структуры SiO _x /ZrO ₂ ,
подвергнутые высокотемпературному отжигу
подвергнутые высокотемпературному отжигу
подвергнутые высокотемпературному отжигу
подвергнутые высокотемпературному отжигу
подвергнутые высокотемпературному отжигу 99 5.1. Параметры структур 99 5.2. Особенности формирования химического состава MHC SiO _x /ZrO ₂ ограновключениями на основе Si, анализ полученных результатов
подвергнутые высокотемпературному отжигу 99 5.1. Параметры структур 99 5.2. Особенности формирования химического состава MHC SiO _x /ZrO ₂ 99 нановключениями на основе Si, анализ полученных результатов. 100 5.2.1. Элементный анализ слоёв 100 5.2.2. Анализ химических соединений. 103
подвергнутые высокотемпературному отжигу 99 5.1. Параметры структур 99 5.2. Особенности формирования химического состава MHC SiO _x /ZrO ₂ 99 нановключениями на основе Si, анализ полученных результатов. 100 5.2.1. Элементный анализ слоёв 100 5.2.2. Анализ химических соединений 103 5.2.3. Обобщение результатов анализа данных РФЭС. 111
подвергнутые высокотемпературному отжигу 99 5.1. Параметры структур 99 5.2. Особенности формирования химического состава МНС SiO _x /ZrO ₂ 99 тановключениями на основе Si, анализ полученных результатов. 100 5.2.1. Элементный анализ слоёв 100 5.2.2. Анализ химических соединений. 103 5.2.3. Обобщение результатов анализа данных РФЭС. 111 5.3. Исследования ПЭМ. 116
подвергнутые высокотемпературному отжигу 99 5.1. Параметры структур 99 5.2. Особенности формирования химического состава MHC SiO _x /ZrO ₂ 99 нановключениями на основе Si, анализ полученных результатов. 100 5.2.1. Элементный анализ слоёв 100 5.2.2. Анализ химических соединений. 103 5.2.3. Обобщение результатов анализа данных РФЭС. 111 5.3. Исследования ПЭМ. 116 5.4. Выводы. 122
подвергнутые высокотемпературному отжигу 99 5.1. Параметры структур 99 5.2. Особенности формирования химического состава MHC SiO _x /ZrO ₂ огнановключениями на основе Si, анализ полученных результатов. 100 5.2.1. Элементный анализ слоёв 100 5.2.2. Анализ химических соединений 100 5.2.3. Обобщение результатов анализа данных РФЭС. 111 5.3. Исследования ПЭМ. 122 Общие Выводы 124
подвергнутые высокотемпературному отжигу 99 5.1. Параметры структур 99 5.2. Особенности формирования химического состава МНС SiO _x /ZrO ₂ онановключениями на основе Si, анализ полученных результатов. 100 5.2.1. Элементный анализ слоёв 100 5.2.2. Анализ химических соединений. 103 5.2.3. Обобщение результатов анализа данных РФЭС. 111 5.3. Исследования ПЭМ. 116 5.4. Выводы 122 Общие Выводы 124 Заключение. 125
подвергнутые высокотемпературному отжигу 99 5.1. Параметры структур 99 5.2. Особенности формирования химического состава MHC SiO _x /ZrO ₂ о 99 нановключениями на основе Si, анализ полученных результатов. 100 5.2.1. Элементный анализ слоёв 100 5.2.2. Анализ химических соединений. 103 5.2.3. Обобщение результатов анализа данных РФЭС. 111 5.3. Исследования ПЭМ. 116 5.4. Выводы 122 Общие Выводы 124 Заключение 125 Благодарности. 126

Список сокращений и обозначений

- ПП полупроводник
- КЯ квантовая яма
- КТ квантовая точка
- ИК инфракрасный
- НК нанокристалл
- РФЭС рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- ПХОГФ плазмо-химическое осаждение из газовой фазы
- ВТО высокотемпературный отжиг
- ПЭМ просвечивающая электронная микроскопия
- ПЭМФЭЭ ПЭМ с фильтрацией энергии электронов
- ЭДС-НЗ энерго-дисперсионная спектроскопия с нанозондом
- КРЭ квантово-размерный эффект
- МНС многослойная наноструктура (нанопериодическая структура)
- ФЛ фотолюминесценция
- ПШПВ полная ширина на полувысоте
- ВРПЭМ высокоразрешающая ПЭМ
- СПЭМ сканирующий режим ПЭМ
- МС монослой
- СХПЭЭ спектроскопия характеристических потерь энергий электронов
- ВИМС вторично-ионная масс-спектрометрия
- ХРИ характеристическое рентгеновское излучение
- ЭДС энерго-дисперсионная спектроскопия
- ЭОС электронная оже-спектроскопия
- ФЭ фотоэлектрон(ный)
- СВВ сверхвысокий вакуум
- КРС спектроскопия комбинационного рассеяния
- ФОЧ фактор относительной элементной чувствительности
- ВЭУ вторично-электронный умножитель
- АСМ атомно-силовая микроскопия

введение

<u>Актуальность</u>

На современном этапе развития опто- и наноэлектроники возникла необходимость создания эффективных фото- из светодиодов на основе кремния, который является непрямозонным материалом и вследствие этого в нём запрещены прямые оптические переходы. Новым решением в данном направлении оказалось использование квантово-размерных структур на основе Si, которые снимают данный вид ограничения. Это позволяет сформировать полноценную приборную базу для перспективных областей электроники.

Одним из решений в данном направлении является создание элементов наноэлектроники с использованием кремниевых наночастиц в окружении различных оксидных матриц (SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ и др.). Применение различных видов оксидов также позволяет управлять оптоэлектронными свойствами конечного прибора. Однако, главенствующую роль В проявляемых фотоэлектронных свойства занимают сами наночастицы Si. Так уже многие годы с целью повышения эффективности работы данных приборов ведутся исследования структуры нанокристаллов (НК) кремния, их фотоэлектронных свойств и особенностей формирования. При этом исследованиям процессов образования соединений кремния с другими элементами системы НК/оксид уделяется не так много внимания. Отчасти это связано с ограниченность большинства аналитических методов в области анализа элементного химического состава с нанометровым разрешением, а также с тем, что наиболее распространенной системой является nc-Si/SiO₂, которая имеет довольно простой химический состав. Тем не менее, полноценная характеристика нанокристаллов кремния в окружение оксидных матриц невозможна без применения методов исследования химического состава.

Нанокристаллы кремния никогда не существуют в окружении исходной оксидной матрицы. Они формируются в ней в процессе

высокотемпературной обработки, проходя которую во всей системе происходит ряд термически стимулированных химических реакций, в конечном итоге приводящих к выделению элементарного кремния в виде компактных образований с кристаллической структурой. Именно ход этих процессов и определяет конечные параметры и свойства nc-Si, поэтому с позиций материаловеденья так важно исследовать химический (фазовый) состава подобных структур.

Для полноценного изучения фазового состава с прецизионным нанометровым разрешением существует не так много методов, среди которых всё таки можно выделить вторичную ионную масс-спектрометрию (ВИМС), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС) или спектроскопией характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ), а также метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), который имеет ряд преимуществ по сравнению с ВИМС и ПЭМ. Главное преимущество метода РФЭС заключается в возможности прямого анализа химических соединений в слоях нанометровой толщины благодаря явлению химического сдвига. Метод ВИМС крайне требователен к эталонным образцам и в нём сложно интерпретировать результаты исследований. Для метода ПЭМ даже в сочетании с ЭДС или СХПЭЭ доступен только элементный анализ, хотя и с достаточно высоким пространственным разрешением. Таким образом, метод РФЭС оказывается наиболее оптимальным для исследования слоевого фазового состава с нанометровым разрешением, и наиболее эффективно может быть применён для анализа многослойных нанопериодических структур (MHC), например SiO_x/ZrO₂, или $SiO_x:C^+$, структур подвергнутых имплантации, например И (BTO) формирования высокотемпературному отжигу для термокристаллизованных нановключений на основе кремния.

Системы на основе МНС SiO_x/ZrO₂ оказываются перспективными с позиции управления электрическими свойствами, размерами и плотностью оптически-активных nc-Si посредством слоёв ZrO₂, также данные слои

позволяют изменять показатель преломления всей МНС. В структурах на основе нестехиометрического оксида кремния, подвергнутого имплантации ионов C⁺ и ВТО, возможно получение нанокристаллов на основе SiC. Данные НК имеют полосы люминесценции в видимой области, что в перспективе позволяет создать многомодовый излучатель в видимой и ближней ИК-областях.

Цели и задачи работы

Целью данной работы является выявление закономерностей формирования термокристаллизованных нановключений кремния в диэлектрических слоях, путём анализа элементного и фазового состава методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Исходя из характеристик метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и особенностей исследуемых структур были определены следующие основные задачи исследования:

- На основе метода РФЭС разработать метод количественного фазового анализа, позволяющий определять долю элементного кремния и прочих оксидных состояний.
- Выбрать режим ионного травления, обеспечивающий нанометровое разрешение при послойном анализе и неизменность фазового состава поверхности структур.
- Верифицировать факторы относительной элементной чувствительности с использованием тестовых эталонов.
- Исследовать элементный и химический состав нанослоёв структур SiO_x:С с термокристаллизованными нановключениями на основе кремния.
- Проанализировать эволюцию фазового состава в многослойных нанопериодических структурах SiO_x/ZrO₂ в зависимости от температуры высокотемпературного отжига.

Научная новизна

- Развит оригинальный метод количественного химического/фазового анализа в методе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в применении к анализу состава НК на основе Si. Относительная погрешность химического анализа для таких объектов не превышает 10%.
- На серии тестовых структур ZrO₂, SiO₂(кварц), SiO₂/Si и SiC экспериментально показано отсутствие влияния выбранного режима ионного травления (Ar⁺, 1 кэB, 45°) на модификацию химического состава приповерхностного анализируемого слоя.
- Впервые получены самосогласованные профили распределения концентрации элементов и химических соединений по глубине многослойных нанопериодических структур SiO_x/ZrO₂ и диэлектрических слоёв SiO_x модифицированных ионами C⁺.

Практическая ценность

Разработанный в ходе выполнения работы метод количественного фазового анализа может быть использован при проведении исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии любого класса наноструктур, является полностью универсальным, физически- и математически- обоснованным. Использование данного метода позволяет перейти от чисто качественного химического анализа к количественному, с относительной ошибкой не более 10%. Так, данный метод уже успешно применяется при анализе структур на основе GaAs (A^3B^5), содержащих внутренний слой КЯ In_xGa_{1-x}As и покровный слой на основе разбавленного ферромагнитного полупроводника Mn_vGa_{v-1}As.

Полученные профили распределения состава можно сопоставить с оптоэлектронными свойствами данных НК на основе Si, изученными люминесцентными методами. В результате возможно определение степени

влияния окружающей матрицы вещества и состава НК на эти свойства, что в итоге позволяет выработать научные модели, описывающие электронные процессы, происходящие в НК, и зонную структуру.

По материалам диссертации обновлен курс лекций, читаемых студентам пятого курса и магистрантам первого года обучения физического факультета ННГУ "Методы диагностики и анализа микро- и наносистем". Разработано и издано в электронном виде учебное пособие для студентов, слушающих данный курс, "Химический анализ твёрдотельных гетеронаносистем методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии" (http://www.unn.ru/books/resources.html, регистрационный номер 665.14.05).

Работа выполнялась по планам НИР ННГУ

- «Создание и исследование новых многофункциональных материалов для применений в технике, химических технологиях и биомедицине» (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», мероприятие 1.4, проект НК-766П, ГК П444, 2010 гг.);
- «Ионно-лучевая модификация функциональных свойств металлических и полупроводниковых нанокластеров в планарных электронных компонентах» (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», мероприятие 1.2.1, проект НК-566П, ГК П486, 2010-2012 гг.);
- «Формирование и модификация наноматериалов на основе включений золота в слоях SiO₂ и Al₂O₃» (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», мероприятие 1.3.2, проект 2010-1.3.2-207-003, ГК № 14.740.11.0464, 2010-2011 гг.);
- «Влияние легирования на светоизлучающие свойства композиций, включающих нанокристаллы кремния и эрбий в диэлектрических матрицах» (Аналитическая ведомственная целевая программа Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы», РНП.2.1.1.10920, 2011 г.);

- 5. «Развитие технологий создания И методик диагностики новых наноматериалов ДЛЯ биомедицины, электронной техники И (ФЦП конструкционных приложений» «Научные И научнопедагогические кадры инновационной России», мероприятие 1.4, проект 2011-1.4-507-006-024, ΓК 14.740.11.0968, 2011 г.), руководитель Горшков О.Н.;
- «Формирование и свойства светоизлучающих структур и нанорезонаторов с вертикально упорядоченными массивами нанокристаллов кремния в оксидной матрице» (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», мероприятие 1.2.2, проект 2011-1.2.2-207-008-143, ГК 14.740.11.1060, 2011-2013 гг.);
- «Исследование оптических и электронных свойств многофункциональных тонкопленочных нанокомпозитных материалов на основе оксидов нестехиометрического состава с высокой анионной проводимостью» (Н-039) (Государственное задание Министерства на проведение научно-исследовательской работы, № 2.3272.2011, 2012-2014 гг.), руководитель Горшков О.Н.;
- «Экспериментальная диагностика и моделирование новых наноматериалов для электроники и биомедицины» (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», мероприятие 1.4, проект 2012-1.4-12-000-2003-004, соглашение № 14.В37.21.0132, 2012 г.), руководитель Горшков О.Н.;
- «Развитие аналитических методов электронной спектроскопии и микроскопии для исследования систем спинтроники» (ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы, мероприятие 1.2.2, проект 2012-1.2.2-12-000-1003-013), рук. Николичев Д.Е.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на XXV Российской конференции по электронной микроскопии "РКЭМ-2014" (2-7 июня 2014 г. Россия, г. Черноголовка), Третьей школе ученых физике молодых по наноструктурированных и кристаллических материалов (15-17 мая 2014 г. Россия, г. Нижний Новгород), 1st International School and Conference "Saint-Optoelectronics, Petersburg OPEN 2014": Photonics, Engineering and Nanostructures (March 25-27, 2014. Russia, Saint-Petersburg), XV Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (25-29 ноября 2013 г. Россия, г. Санкт-Петербург, СПбГПУ), XVIII Российском симпозиуме растровой электронной микроскопии и аналитическим методам ПО исследования твердых тел «РЭМ-2013» (3-7 июня 2013 г. Россия, г. Черноголовка), XXIV Российской конференции по электронной микроскопии (29 мая - 1 июня 2012 г. Россия, г. Черноголовка), ІХ Международной конференции и VIII Школе молодых ученых "Кремний-2012" (9-13 июля 2012 г. Россия, г. Санкт-Петербург), XVI Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии аналитическим И методам (Черноголовка, Россия, 31 мая – 2 июня, 2011), Международной конференции Modern Problems in Physics of Surface and Nanostructures (Yaroslavl, Russia, June 8 - 10, 2010), III Всероссийской конференции и Школе молодых ученых "Физические И физико-химические ионной имплантации" основы (Н. Новгород, 26-29 октября, 2010), XXIII Российской конференции по электронной микроскопии. (Черноголовка, Россия, 31 мая - 4 июня, 2010), XII Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 25-29 XIV Международном октября, 2010), симпозиуме «Нанофизика И наноэлектроника» (Н. Новгород, 15-19 марта, 2010), XIV Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам (Черноголовка, Россия, 31 мая - 3 июня, 2009 г.), ІІ Всероссийской

школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых "Наноматериалы-2009" (Рязань, Россия, 21 - 26 сентября, 2009 г.), Одиннадцатой всероссийской молодёжной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (30 ноября – 4 декабря 2009 г., Россия, г. Санкт-Петербург).

<u>Публикации</u>

Всего по теме диссертационной работы опубликовано 37 научных и учебно-методических работ, в том числе 2 учебно-методических пособия 10 статей в ведущих научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и 25 публикаций в сборниках трудов и тезисах докладов российских и международных научных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5-ти глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 137 страниц, включая 52 рисунка. Список цитируемой литературы включает 98 наименований.

Положения, выносимые на защиту

- Введение углерода в слои SiO_x с последующим отжигом, приводит к изменению механизма выделения элементного кремния, который замещается соединениями SiC, и формированию комбинированной диэлектрической матрицы SiO₂ и Si₂O₃, окружающей НК кремния и карбида кремния в нанослоях структуры.
- Отжиг МНС a-SiO_x/ZrO₂ при температуре свыше 1000°С вызывает формирование ZrSiO₄ из SiO_x и ZrO₂ на гетерограницах слоёв и в слоях a-SiO_x, что существенно влияет на выделение элементного нанокристаллического кремния в слоях a-SiO_x.
- 3. На защиту выносится оригинальная методика количественного химанализа, позволяющая по рентгеновским фотоэлектронным

спектрам проводить локальные измерения элементного и химического состава наноструктур с относительной ошибкой не более 4% и 10%, соответственно.

Глава 1. Диэлектрические слои с нановключениями на основе Si. Методы создания, способы исследования, проявляемые свойства

1.1. Способы создания диэлектрических слоёв с нанокристаллами кремния

На данный момент уже существует достаточно много способов создания систем с нанокристаллами на основе кремния в окружении диэлектрической матрицы, остановимся на основных из них подробнее.

Метод получения из неравновесных твёрдых растворов SiO_x

Одним из самых распространённых способов создания нанокристаллов кремния, либо на основе кремния в окружении диэлектрической матрицы является создание исходно нестехиометричного оксида SiO_x с x < 2. Последующий отжиг оксида приводит к термозалечиванию дефектов структуры и релаксации внутреннего фазового состава материала от промежуточных фаз SiO_x к двум основным: матрицы SiO₂ и выделений Si в виде нанокристаллов. Способы создания исходного SiO_x могут быть различными: плазмо-химическое осаждение из газовой фазы (ПХОГФ) с использованием SiH₄ и N₂O, магнетронное распыление соответствующих мишеней SiO₂, SiO и Si в разных сочетаниях в атмосфере Ar иногда с примесью О₂, а так же термическое и электронно-лучевое испарение из молибденового тигля соответствующих порошков элементного кремния, оксида и субоксида кремния и др. Таким образом, практически любой метод, который позволяет получить плёнку/слой субоксида кремния С контролируемым параметром *х* может быть применён. В качестве подложек обычно выступают кварц или пластины кремния. Это делает технологию получения НК Si доступной и удобной.

Технология создания методом ионной имплантации

Создание структур с НК Si методом ионной имплантации можно выделить в отдельное рассмотрение, поскольку данный метод обладает рядом особенностей не доступных для остальных методов. Имплантацией

кремния в исходный SiO₂, кварц или термически окисленную подложку кремния, можно добиться любых профилей распределения кремния с высокой точностью по составу или соответственно SiO_x. Данный метод также позволяет производить легирование слоя любыми примесями, введение которых в обычных методах роста может быть затруднено. Ионная имплантация новых атомов позволяет модифицировать свойства уже готовых структур, например введение высокоэнергетичных ионов Kr (90 МэВ) и Xe (130 МэВ) в малой дозе в плёнки SiO₂ с НК кремния, с последующим отжигом при 800°C для залечивания радиационных дефектов, позволило сформировать ВДОЛЬ треков туннельно-прозрачные ИХ цепочки ИЗ нанокристаллитов [1]. Тем не менее, данный метод является относительно не простым и его не всегда возможно применять. Например, при работе с многослойными наноструктурами неизбежна потеря совершенства слоёв [2].

Формирование нановключений между диэлектрическими нанослоями

Суть данного направления сводится к созданию вышеописанными методами многослойных структур α -Si/SiO₂ и SiO_x/SiO₂, а также структур, у которых в качестве промежуточного барьерного слоя может выступать high-k HfO_2 , Al_2O_3 . Толщины диэлектрик ZrO₂, слоёв субоксида обычно варьируются в пределах нескольких нанометров с целью управления конечными размерами нанокристаллов кремния, формирующихся в слоях SiO_x в процессе высокотемпературного отжига. Толщины стехиометрических диэлектриков также варьируются в пределах нескольких нанометров и позволяют осуществлять диэлектрическое экранирование, либо туннельную связь слоёв с НК между собой. Основным преимуществом многослойных нанопериодических структур (МНС), несмотря на техническую трудоёмкость производственного процесса, по сравнению с обычными методами, является возможность создания структур с большим количеством нанокристаллов кремния единого размера и формы, что в конечном итоге позволяет получать более узкие и интенсивные люминесцентные пики на необходимой длине волны излучения [3].

1.2. Особенности формирования нанокристаллов кремния в процессе высокотемпературного отжига

В основном исходно полученные слои SiO_x являются аморфным материалом с термодинамически невыгодным разделением по фазам и множеством оборванных связей, атомов смещения, вакансий. Единственным способом упорядочить систему, удалить дефекты и привести свободную энергию системы к минимуму является высокотемпературный отжиг (BTO). На данный момент уже достаточно много работ посвящёны эволюции в процессе отжига фазового состава плёнок субоксида кремния [4,5,6,7,8,9,10,11], поэтому можно выделить следующие этапы, протекающие при формировании конечных HK Si.

600°C. Сперва, до температуры отжига примерно В никаких структурных изменений в плёнках не наблюдается, поскольку существенная диффузия атомов кремния практически отсутствует. Наблюдаются только процессы температурного залечивания некоторых дефектов (вакансий кислорода [4]) И восстановление основного оксида кремния (IV). Концентрация SiO₂ увеличивается, а суммарная концентрация SiO_x уменьшается, при этом отношение Si/O растёт для SiO_x. Начиная с 600-700°C температур начинается процесс сегрегации аморфных нановключений кремния, которые с дальнейшим ростом температуры увеличивают свои размеры. Здесь следует заметить, что обычный метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) не В состоянии диагностировать данные включения, поскольку они фактически сливаются на ПЭМ-снимках матрицей. с аморфной Однако, усовершенствованные методики, например ПЭМ с фильтрацией энергии электронов (ПЭМФЭЭ) [5,6] или энерго-дисперсионная спектроскопия с нанозондом (ЭДС-НЗ), позволяют наблюдать зарождение аморфных нановключений в окружении аморфной матрицы оксида. При температуре отжига 850-950°С наблюдается переход аморфных нановключений в кристаллическую фазу, но процесс перехода ещё не стабилен. Размеры кристаллизовавшейся части достаточно

малы и составляют около 1-1,5 нм, при этом она окружена аморфным кремнием. Становится возможным проведение анализа структуры кристаллитов методами стандартной ПЭМ и нанодифракции. Дальнейшее увеличение температуры ведёт к росту размеров и доли нанокристаллитов в матрице SiO₂, количество оборванных связей в кремнии уменьшается. При 1050-1150°C наблюдаются сформированные массивы нанокристаллов кремния круглой формы с достаточно ровными границами. Размеры и плотность НК в слое стехиометрического оксида зависят от исходного структуры. Стабильный х в SiO_x , формируемой значения размер нанокристаллов составляет более 2 нм, а объёмная плотность может достигать 10¹⁹ см⁻³ [12] При температуре свыше 1150°С критический размер НК становится больше и начинаются процессы распада мелких и укрупнения больших кристаллов [9].

Указанные температурные интервалы не имеют резких границ, что во многом определяется степенью пересыщения кремнием исходного SiO_x, а также параметрами слоёв, если создаётся многослойная структура SiO_x/SiO₂. Так с уменьшением *x* наблюдается понижение температурных границ, определяющих этапы формирования НК. Срастание нанокристаллов для толстых слоёв наблюдается при $x \approx 1$ [13].

На рисунке 1 приведена зависимость среднего размера нанокристаллов от исходного отношения количества атомов O/Si (то есть x) в субоксиде SiO_x, полученная для финальной температуры отжига ~ 1100°C [4,14,15,16].



Рис. 1. График зависимости среднего размера НК Si от показателя *x* в SiO_x, при температуре отжига ~ 1100°С. Зелёные, светло-зелёная и жирная точки – однослойные структуры, сиреневые точки – многослойные структуры.

Видно, что в независимых работах по толстым слоям SiO_x, составляющим по толщине десятки нанометров и более, получены сходные результаты. При этом размер (l) для небольших (до 5 нм) НК кремния оказывается обратно пропорциональным x. Однако для многослойных структур данная зависимость нарушается (Рис. 1) и определяющим фактором оказывается влияние периода слоёв. Отсюда также следует вывод о том, что в многослойных структурах можно добиться меньшего размера и соответственно большей плотности нанокристаллов при сопоставимом x [6] по сравнению с толстыми слоями SiO_x.

1.3. Энергетические параметры нанокристаллов кремния и электронные свойства

Основным отличием низкоразмерных систем от объёмных материалов является дискретный энергетический спектр свободных носителей заряда вследствие действия квантово-размерного эффекта (КРЭ). В объёмных материалах свободные электроны и дырки находятся в зоне проводимости и валентной зоне, соответственно, и имеют непрерывный энергетический спектр в пределах зон, описываемый функцией дисперсии E(p). В квантово-

размерных структурах локализация носителей в пределах нескольких нанометров внутри НК, вследствие действия энергетических барьеров окружающей широкозонной матрицы вещества, усиливает перекрытие волновых функций состояния электронов и дырок, а также увеличивает взаимный кулоновский потенциал электронно-дырочной пары. Это, в конечном итоге, приводит данную систему к дискретному энергетическому спектру и даже для непрямозонных объёмных материалов становятся возможными оптические переходы таких экситонов. Так, происхождение фотолюминесценции Si HK в квантово-размерных системах приписывается к такому экситонному излучению [17,18]. Оценка радиуса Бора для экситона в Si составляет около 4,9 нм [19], соответственно только нанокластеры размера будут давать эффективный кремния меньшего вклад В люминесцентные свойства. Влияние КРЭ на энергетический спектр НК для первого (основного) перехода можно описать выражением [20]:

$$E = E_g + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\alpha R} - \frac{0.124e^4}{h^2(4\pi\epsilon_0\epsilon_\alpha)^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)^{-1}$$
(1)

где E_g – ширина запрещённой зоны объёмного материала, h – постоянная Планка, R – радиус частицы, m_e^* и m_h^* – эффективные массы электрона и дырки, соответственно, e – заряд электрона, ε_0 и ε_{α} – электрическая постоянная и диэлектрическая проницаемость вещества, соответственно. Второй член выражения описывает изменение энергии в результате КРЭ связанного с тем, что размер наноструктуры оказывается меньше длинны де-Бройля для электрона и дырки, то есть носители начинают чувствовать потенциальные барьеры ограничивающие структуру, и чем меньше размер, тем больше соответствующий вклад. Данное слагаемое определяет сдвиг люминесценции в область коротких длин волн при уменьшении размеров наноструктур. Третий член выражения отвечает экситонному вкладу, то есть понижению энергии системы за счёт кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, чем ближе будут локализованы носители, тем больше будет понижение энергии. При этом второй член выражения всегда растёт

быстрее третьего с уменьшением размера частиц, так что общая сумма слагаемых всегда будет возрастать. Влияние четвёртого слагаемого оказывается пренебрежимо малым.

На рисунке 2 представлены данные теоретических [21,22,23,24] и экспериментальных [25,26,27] работ по расчету и определению ширины запрещённой зоны между уровнями электрона и дырки в зависимости от размера Si HK. В каждой из работ был применён оригинальный способ расчёта: обобщение Латинжера и Кона аппроксимации эффективной массы [21], теория время-зависимого функционала плотности совместно с теорией возмущения [22], метод самосогласованной сильной связи [23], метод псевдо-потенциала [24].



Рис. 2. График зависимости ширины запрещённой зоны от размера НК Si. Сплошные линии – данные теоретических работ, точки – экспериментальные данные.

Видно, что данные результаты хорошо подтверждают доминирующую роль второго члена формулы по определению конечной энергии перехода (1).

Ещё одним важным параметром, зависящим от размера нанокристалла, является время излучательной рекомбинации электронно-дырочной пары локализованной в НК. Как показывают теоретические [28,29,30,31] и

экспериментальные [32,33,34,35] работы данный параметр быстро уменьшается С уменьшением размера частиц (Рис. 3). Причём ПО теоретическим данным уже при размере нанокристалла около 1 нм время рекомбинации должно составлять около 10 нс, на практике же пока трудно добиться стабильных квантовых точек Si с такими размерами. Размеры типичных, получаемых кристаллитов, составляют более 2 нм и имеют соответствующее время излучательной рекомбинации более 10 мкс, что достаточно велико, учитывая аналогичное время процессов безизлучательной рекомбинации.



Рис. 3. Зависимость времени излучательной рекомбинации от размера НК Si. Сплошные линии – данные теоретических работ, точки – экспериментальные данные.

Всё вышеизложенное не относится к аморфным нанокластерам кремния, которые вместо дискретных уровней энергии имеют затянутые хвосты плотности состояний, понижающие энергии переходов. Время излучательной рекомбинации в α-Si нанокластерах при сопоставимых

размерах оказывается гораздо больше, чем в нанокристаллах [14]. Также они имеют бо́льшее количество дефектов, чем кристаллизовавшиеся частицы.

Проводимость структур с НК Si носит туннельный характер [1,13,16,36,37]. При этом отмечается, что энергетический барьер для носителей оказывается в разы меньше, чем для обычно интерфейса Si/SiO₂, толщина тунельно-прозрачного барьера в среднем составляет 1,5-2 нм. При уменьшении x наблюдается увеличение общего количества и сращивание нанокластеров, что в итоге приводит к резкому уменьшению удельного сопротивления. То есть наблюдается перколяционная проводимость [37], фактически это проводимость по кремниевым цепочкам или сетке из цепочек. Перед моментом наступления перколяционной проводимости, то есть при чуть большем x, отмечается максимальная удельная плотность заряда в структурах, которая связывается с максимальным числом тунельно-доступных нанокластеров.

1.4. Люминесцентные свойства нанокристаллов кремния

Фотолюминесцентные и электролюминесцентные свойства нанокристаллов кремния являются наиболее значимыми для конечных приборов опто- и нано- электроники.

Многие экспериментальные работы [15,25,26,27] подтверждают увеличение энергии излучения с уменьшением размеров НК Si, что согласуется также с теоретическими расчётами. При этом в некоторых работах [4,8,14,16,38] можно найти упоминания о том, что часто наблюдается конкуренция излучательной рекомбинацией в НК с излучательной и безизлучательной рекомбинацией на дефектах в самих НК или ближайшем окружении. В работе [14] фотолюминесценция (ФЛ) связывалась с рекомбинацией в аморфных нанокластерах Si, при этом также наблюдалось поглощение на нанокристаллах Si. В другой работе [38] при температуре отжига до 900°С наблюдали широкие полосы ФЛ на 580-650 нм, которые связывали с дефектами вакансий кислорода в аморфном SiO₂, при отжиге в 1100°С наблюдался типичный пик ФЛ от нанокристаллов Si на 730 нм. Как

видно, определяющее влияние на люминесцентные свойства подобного класса объектов оказывают разнообразные дефекты, возникающие процессе формирования структур. Дефекты могут давать вклад как в безызлучательную рекомбинацию, так и в излучательную, но при этом важно то, что происходит гашение люминесценции от нанокристаллов, что является негативным фактором. Так, исследования электронного парамагнитного резонанса структур с НК Si в зависимости от температуры отжига [4] показывают, что вакансии кислорода (Е'-центры) исчезают практически полностью уже при температуре отжига в 700°С, однако при 900°С начинают регистрироваться дефекты оборванных связей кремния в НК (а-центры) и на границе между кремнием и SiO₂ (P_b -центры), а также регистрируются центры захвата электронов на локализованные состоянии вблизи НК (Р_{се}-центры), которые могут усиливать безизлучательную рекомбинацию. При 1100°С наблюдается снижение интенсивности сигнала от *а*-центров, что скорее всего связанно с увеличением кристаллизации аморфных нанокластеров, для P_b- и *P_{ce}*- центров наблюдается некоторое увеличение сигнала, что отчасти подтверждается данными по ФЛ работы [16], в которой вместо ожидаемого излучения на 2 эВ от отожженных при 1100°С нанокристаллов, наблюдалось излучение на 1,6 эВ, связываемое с поверхностными состояниями в НК.

В работе [8] проведены детальные исследования зависимости спектра Φ Л от температуры отжига в интервале от 100 до 1100°С для многослойных структур (Рис. 4). Видимое излучение с пиком на 560 нм авторами связывается не с наличием *E*'-центров, а с дефектами типа вакансий немостикого атома кислорода, которые полностью аннигилируются после температуры отжига более 700°С. В температурном интервале 600-900°С отмечается слабая полоса Φ Л от аморфных нанокластеров кремния с красным смещением от 750 до 880 нм при росте температуры. Слабость сигнала люминесценции можно объяснить большим количеством дефектов присущих a-Si кластерам. При температурах более 900°С наблюдается рост пика Φ Л от HK Si на 920 нм, также имеющему красное смещение.



Рис. 4. Изменение ФЛ в процессе ВТО образцов многослойных наноструктур SiO/SiO₂.

Если обобщить всё вышеизложенное, то можно сделать вывод о том, что с ростом температуры отжига начинает доминировать ФЛ от дефектов в SiO₂, связанных с кислородом, но уже при температуре более 500°C она существенно падает и наблюдает ФЛ от a-Si и дефектов, присущих кремнию. Дальнейшее увеличение температуры отжига (более 900°C) позволяет кристаллизовать нановключения кремния с минимальным количеством дефектов и тем самым получить и повысить интенсивность люминесценции, связываемой с квантово-размерным эффектом в НК. Отсюда следует важность ВТО с температурой более 1000°C для получения стабильных люминесцентных свойств нанокристаллов кремния в подобных структурах.

В силу действия КРЭ в нанокристаллах кремния (см. формулу 1) пики излучения оказываются зависимым от размера самих НК, что наблюдается в виде красного смещения полосы ФЛ (Рис. 5) при увеличении размеров кристаллитов [3,15,25,39].



Рис. 5. Изменение спектра $\Phi \Pi$ образца МНС SiO/SiO₂ в зависимости от толщины слоёв. Вариация толщины слоя SiO от 1 до 4 нм приводит к увеличению размеров НК от 2 до 4 нм, что отражается в сдвиге полосы $\Phi \Pi$ на 325 нм [3].

Но кроме обычной излучательной рекомбинации электронно-дырочной пары можно также наблюдать рекомбинацию горячих носителей, В HK. получаемых туннелированием при относительно высоком напряжении смещения (более 5 В), в области ядра нанокристалла [25]. Для данного эффекта характерны более высокая энергия излучения и более быстрое протекание процесса с характерным временем жизни "горячей" пары менее 1 нс. Также для данного типа излучения характерно синее смещение при ΗК (Рис. 6), увеличении размеров a ДЛЯ процесса туннелирования наблюдается генерация электронно-дырочных пар в нанокристаллитах в результате ударной ионизации. Существенным недостатком использования горячих носителей является процесс деградации слоёв диэлектрика и, как следствие, ухудшение электролюминесцентных свойств и дальнейшая неработоспособность прибора.



Рис. 6. Зависимости энергии "горячей" и экситонной ФЛ от размеров НК [25]. Для "горячей" ФЛ нанокристаллов характерно явление красного смещения при уменьшении размеров НК.

Длинной волны излучения можно управлять, контролируя размер НК. Для толстых слоёв SiO_x этого можно добиться путём вариации x (Puc. 1), но при этом уже невозможно достичь нужной плотности кристаллитов в слое, поскольку она однозначно связанна с х и термодинамически равновесным размером НК, то есть плотность оказывается константой в этом случае. Данная проблема решается в случае использования многослойных структур SiO_x/SiO_2 (ZrO₂, Al₂O₃ и др.). Ограничивающие слои стехиометрического диэлектрика не дают НК вырастать в размерах более толщины слоя SiO_x и весь избыток кремния в слое идёт на увеличение плотности кристаллов. Подобные структуры демонстрируют на 2 порядка бо́льшую интенсивность излучения и меньшую полную ширину на полувысоте (ПШПВ) пика фотолюминесценции (~1 нм или около 1 мэВ) по сравнению с обычными толстыми слоями SiO_x с НК при сопоставимой толщине [3], а также имеется возможность контроля и получения приборов с заранее необходимыми люминесцентными свойствами в достаточно большом диапазоне длин волн (700-1000 нм).

1.5. Методы контроля параметров наноструктур

1.5.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) в последнее десятилетие стала мощным и более доступным методом исследований (если говорить о высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ)), благодаря совершенствованию аппаратной части. Если раньше только некоторые группы учёных имели возможность доступа К микроскопам, позволяющим работать в режиме ВРПЭМ, то сейчас такие микроскопы, имеющие увеличение в несколько миллионов раз, становятся более распространёнными, хотя и по-прежнему не очень дешёвыми. Соответственно, в таких микроскопах легко достигается нанометровое разрешение и при работе в других его режимах.

При взаимодействии электронного пучка с материалом вещества образца возникает широкий спектр вторичных сигналов: упруго- и неупругорассеянные электроны, обратно-отражённые электроны, характеристическое рентгеновское излучение, оже-электроны И др. Комплектуя прибор различными приставками И детекторами реализация возможна соответствующих дополнительных методов исследований в составе ПЭМ, таких как: рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия, электронная оже-спектроскопия, спектроскопия характеристических потерь энергий электронов, сканирующий режим ПЭМ (СПЭМ). Всё это позволяет проводить многообразные структурные и фазовые исследования и изучение элементного состава с пространственным разрешением ~ 1 нм.

Высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия

Метод высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии оказался весьма ценным при проведении исследований наноструктур. Поскольку даёт наглядную и достаточно точную картину структурных особенностей исследуемого вещества: границы зерён И гетеропереходов [40], кристаллическое совершенство И размеры нанокристаллов [4,41] и нанослоёв [42], дефекты структуры кристаллов и др.

Пространственное разрешение в этом случае может достигать 1 Å и меньше, а наблюдаемый контраст формируется атомными плоскостями и атомами. Причём на изображениях наблюдается зависимость интенсивности сигнала от атомного номера элемента, а именно области с более тяжёлыми атомами, с большим количеством электронов в электронных оболочках, выглядят более тёмными, ввиду большего рассеяния электронов первичного пучка (Рис. 7) [43].



Рис. 7. ВРПЭМ-изображение образца плёнки HfSiO на кремниевой подложке [43]. Видны кристаллические нанообласти, содержащие повышенное количество либо атомов кремния (светлые области, левая стрелка), либо атомов гафния (тёмные области, правая стрелка).

Метод ВРПЭМ позволяет достаточно точно, благодаря высокому разрешению получаемых изображений, определять геометрические характеристики целых массивов НК в поверхностном слое (Рис. 8) [44] или в различных матрицах и многослойных структурах со слоями, состоящими из НК [8].



Рис. 8. ВРПЭМ-изображение образца с НК кремния, полученными на поверхности плёнки аморфного Si_{0,8}C_{0,2} [44]. На вставке приведена гистограмма распределения размера диаметра НК, полученная при анализе данного массива НК.

Также ВРПЭМ-изображения дают чёткое и однозначное представление о совершенстве структуры наблюдаемых слоёв и отдельных НК [45] (Рис. 7, Рис. 9), поскольку являются отображением реальной решётки, получённым двухэтапным фурье-преобразованием посредством электронной оптики.



Рис. 9. ВРПЭМ-изображение поперечного среза МНС а-SiO_x/SiO₂ (4/3 нм), отожженной при температуре 1100°С [45].

Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия

Данный режим аналогичен работе электронного растрового микроскопа с теми отличиями, что используется сигнал прошедших первичных электронов, который менее чувствителен к топографии поверхности, а наиболее к толщине структуры и атомному номеру элементов состава. В режиме СПЭМ используется тонкосфокусированный до 1 нм и менее пучок электронов, а не плоскопараллельный луч, как в методе ВРПЭМ. При этом ускоряющее напряжение остаётся неизменным. Проходя через толщу материала, электроны первичного пучка будут наиболее интенсивно взаимодействовать с тяжёлыми атомами, имеющими большой порядковый номер в периодической таблице элементов и, как следствие, высокую электронную плотность вокруг ядра. Соответственно в областях образца, имеющих одинаковую толщину, будет наблюдаться контраст (Z-контраст) проходящего сигнала электронов первичного пучка, зависящий только от атомного номера элементов и их взаимного расположения. Так же в некоторых случаях возможно наблюдение плоскостей кристаллической решётки и даже атомов, разрешение при этом составляет менее 1 нм (Рис. 10). Определение количественного состава ПО **Z**-контрасту не возможно, а качественное распределение состава можно идентифицировать только для простых бинарных и иногда тройных систем.



Рис. 10. СПЭМ-изображения КТ GaN покрытых 2 (а) и 12 (б) монослоями (MC) $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$. В Z-контрасте изображения КТ GaN имеют более яркую интенсивность, чем слои $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$. На изображении с более толстым слоем $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ (б) видно, что области над вершинами КТ, обогащаются более лёгкими атомами Al [46].

Спектроскопия характеристических потерь энергий электронов

Данный метод спектроскопии основывается на исследовании характеристичных пиков потерь энергий электронов первичного пучка, лежащих на спектре в области энергии близкой к энергии первичных электронов, обычно до нескольких 100 эВ с низкоэнергитичной стороны пика упруго-отражённых и прошедших электронов. Благодаря тому факту, что неупругий электронный фон в данной области имеет наименьшее значение, удаётся наблюдать пики фононных и плазмонных потерь, пики, отвечающие переходам, потери на взаимодействие внутренними межзонным c оболочками атомов материала и химические сдвиги в этих пиках [40]. Поэтому данный метод позволяет диагностировать элементный состав, химические фазы, исследовать зонную структуру материала.

Так в работе M. Duchamp и др. [47] был проведён анализ легированных бором слоёв карбонизированного и гидрогенизированного Si солнечных элементов. По спектрам характеристичных потерь энергий электронов (СХПЭЭ) устанавливалось не только наличие или отсутствие бора, но и производился расчет его концентрации, данные подтверждались вторично-ионной (ВИМС). исследованиями масс-спектрометрии Для определения конкретных значений концентраций производилось моделирование структуры спектра СХПЭЭ. Предел обнаружения в методе по В составил около 1 ат.%. На рисунке 11 представлены соответствующие спектры для карбонизированного и гидрогенизированного Si, легированного бором.



Рис. 11. Спектры СХПЭЭ гидрогенизированного (а) и дополнительно карбонизированного (б) Si с различными уровнями легирования бором. Видны линии характеристичных потерь Si_L и B_K.

В другой работе [48] из анализа спектров СХПЭЭ было подтверждено формирование нанокластеров Si в слое SiO_x после отжига при 1100°C (Рис. 12,а). Причём данные расчёта доли чистого кремния из СХПЭЭ совпали с данными, полученными из ПЭМ снимков с фильтрацией по энергии электронов (ПЭМФЭЭ) – методика, расширяющая возможности обычной СХПЭЭ и позволяющая получать двумерные карты распределения элементов (например, в линии Si_L или O_K) на поперечном срезе образца при сохранении свойств и разрешающей способности ВРПЭМ. По ПЭМФЭЭ-изображениям учитывали количество и размеры НК Si в области исследований методом СХПЭЭ (Рис. 12,б) и далее рассчитывали объёмное содержание элементного Si в НК, сформировавшихся в слое SiO₂.



Рис. 12. Спектр СХПЭЭ со встроенными составляющими моделированного расчета для отожженного слоя SiO_x, содержащего НК Si и SiO₂ (а) и комбинированное ПЭМФЭЭ-изображение (б), полученное в характеристичных линиях Si_L (светлые области) и O_K (тёмные области).

Ещё в одной работе этой же группы исследователей [5] можно найти ПЭМФЭЭ-изображения НК Si, также полученных отжигом плёнок SiO_x, но при больших температурах (до 1250° C), с разрешением равным разрешению ВРПЭМ (Рис. 13). Данный метод лучше ВРПЭМ, поскольку позволяет обнаруживать не только нанокристаллы, но и нанокластеры лишенные кристаллического совершенства, которые в обычном методе сливаются с аморфной матрицей вещества.



ПЭМФЭЭ-изображение НК Si Рис. 13. (светлая область соответствует линии характеристичных потерь Si), видны аморфизованная атомные плоскости поверхность И нанокристалла (a), также можно наблюдать скопление атомов кремния области ЛО конца подвергшейся В не кристаллизации (б).

Из всего вышесказанного следует, что методы СХПЭЭ и ПЭМФЭЭ способны обеспечить исследование элементного и химического состава с достаточно высокими характеристиками, как по минимальному пределу (~1 ат.%), обнаружения концентрации элементов так И по пространственному разрешению (~0,2 нм). Недостатками же методов являются дороговизна оборудования и необходимость моделирования результирующего спектра для получения из него количественных результатов по концентрациям элементов в структурах, что является весьма задачей даже для бинарных систем, учитывая результаты сложной работы [48].

Рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия

Метод спектроскопии, в котором анализируется спектр энергий характеристического рентгеновского излучения (ХРИ), возникшего от образца под воздействием пучка первичных высокоэнергетичных электронов, получил название метода рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Интенсивность зарегистрированного ХРИ

используется для определения элементов и расчета их концентраций. При возможности сканирования электронным пучком поверхности образца возможно получение двумерных карт распределения элементов по области скана, что может быть реализовано в ПЭМ на основе режима СПЭМ. Линии ХРИ на спектре имеют полную ширину на полувысоте в десятки и более эффекты, электронвольт, поэтому исследовать тонкие отвечающие, например, различным химическим связям в данном методе невозможно. При исследовании поперечных срезов образцов особое значение начинает принимать увеличение толщины среза по мере удаления от его края утонения, что вносит дополнительную неопределённость при расчете концентраций элементов в исследуемых точках поверхности. Тем не менее, метод хорошо зарекомендовал себя для исследования многокомпонентных систем.

Так в работе [49], посвящённой исследованию влияния когерентного тормозного излучения на ЭДС, изучалось несколько полупроводниковых структур на основе кремния. При этом предел минимально обнаруживаемой концентрации ДЛЯ элементов В среднем составил около 0,1 ат.%. Пространственное разрешение при получении карты распределения элементов оказалось не хуже 1-2 нм (Рис. 14).



Рис. 14. Карта распределения As, полученная методом ЭДС, с поперечного среза n-МОП кремниевого транзистора, изготовленного по технологии 40 нм (а), профиль концентрации As и P по линии AA' (б).

Таким образом, метод ЭДС может обеспечить изучение распределения элементного состава с высоким пространственным разрешением и обладает достаточно низким пределом минимально обнаруживаемой концентрации, но при этом невозможно определение химической природы соединений и существует определённое влияние со стороны конкретной модели расчета концентрации на получаемые результаты.

К общим недостаткам методов связанных с ПЭМ также следует отнести сложность и длительность пробоподготовки образцов и относительную дороговизну оборудования, так приставки для проведения СХПЭЭ и ПЭМФЭЭ могут по себестоимости почти достигать стоимость отдельного просвечивающего электронного микроскопа.

1.5.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии основан на анализе спектра энергий электронов, испущенных внутренними оболочками атомов под воздействием первичного рентгеновского излучения. Несмотря на то, что рентгеновское излучение является "проникающим" излучением и фотоэлектроны образуются по всей толщине структуры, выход электронов с характеристичными энергиями оказывается возможным только из небольшой приповерхностной области толщиной 2-3 нм, определяемой длинной свободного пробега, остальные электроны сливаются с неупругим фоном спектра. Поэтому, как и электронная оже-спектроскопия (ЭОС), метод РФЭС является поверхностно чувствительным методом и также требователен к условиям сверхвысокого вакуума и исходной очистке поверхности образцов от загрязнений перед загрузкой. Фотоэлектронные линии имеют тонкую структуру, но в отличие от оже-пиков она почти полностью определяется химическими сдвигами, если не происходит наложения разных фотоэлектронных (ФЭ) пиков друг на друга. Это является важным преимуществом метода, которое позволяет диагностировать различные химические соединения В исследуемых образцах И проводить ИХ
количественную оценку, поэтому метод получил ещё одно название: ЭСХА (ESCA) – электронная спектроскопия для химического анализа [50].

Почти во всех работах, связанных с исследованием НК на основе кремния или тонких оксидных плёнок, метод РФЭС применяли для диагностики химических связей, либо соединений. В некоторых работах авторы приводят данные расчёта состава по ФЭ-спектрам, причём точность анализа и расчётов доходит до 0,1 ат.% [44] и даже 0,01 ат.% [51]. Но авторы других работ при доступности, например, СХПЭЭ пренебрегают расчётом ФЭ-спектрам, ограничиваясь концентрации элементов ПО только демонстрацией спектров, хотя использование наибольшего количества методов анализа повышало бы достоверность приводимых ими результатов. В работах, более ориентированных на химический анализ, метод РФЭС успешно применялся для описания эволюции химического состава в образцах подвергнутых отжигу, например, тонкоплёночных диэлектрических структур ZrO₂/SiO_x [42] или слоёв SiO_x с формирующимися НК Si [4]. В работе [4] показано, что уже при среднем размере нанокристаллов кремния в кремния 2,5 нм концентрация достигает 0,6 ат.%, элементного а концентрация, приходящаяся на промежуточные оксиды кремния (SiO_x), достигает 3,8 ат.%. В работе Thogersen и др. [52], посвящённой исследованию формирования оксидных нанокластеров на основе Er в присутствии избыточного Si в матрице SiO₂ по данным РФЭС, полученным при послойном анализе структуры, пытались рассчитать формулу кристаллитов $\mathrm{Er}_{\mathrm{x}}\mathrm{Si}_{\mathrm{v}}\mathrm{O}_{\mathrm{z}}$, образующихся в результате отжига.

Всё вышеизложенное подтверждает возможности метода по проведению химического анализа многокомпонентных систем на основе кремния. Также следует заметить, что во всех работах, в которых подтверждалось наличие НК Si в структурах, был наблюдаем сигнал от элементного кремния на ФЭ-спектрах.

До недавнего времени метод РФЭС являлся исключительно методом слоевого анализа, то есть использование рентгеновского излучения приводит

к облучению всей поверхности образца и, соответственно, со всей поверхности идёт эмиссия фотоэлектронов. Однако, развитие конструкции, электронной оптики и техники анализаторов энергий электронов позволило изготовить анализатор, который имеет область сбора вторичных электронов с поверхности ~ 100 нм и может фокусировать её в разных точках области анализа [53]. Однако, при этом происходит закономерное уменьшение интенсивности сигнала фотоэлектронов. Таким образом, в методе РФЭС оказалось возможным получать карты распределения элементов И химических соединений по поверхности с нанометровым разрешением, однако, не с таким высоким, как в режимах ПЭМ. Усовершенствованный метод РФЭС получил название нано-ЭСХА (nano-ESCA).

1.5.3. Метод вторично-ионной масс-спектрометрии

Метод вторично-ионной масс-спектрометрии основан на анализе спектра масс вторичных ионов и многоатомных ионных комплексов, распыляемых с поверхности образца под воздействием пучка первичных ионов. Для распыления может использоваться практически любой источник ионов, будь то инертный газ, активный кислород или щёлочной металл Cs и др. Именно при использовании ионов активных элементов происходит эмиссия многообразных комплексов содержащих и сам элемент распылитель [54]. ВИМС-спектры почти всегда имеют значительный набор спектральных пиков, отвечающих различным степеням ионизации вторичных ионов и многоатомных ионных комплексов. Благодаря этому метод обладает высокой информативностью в плане состава, но в тоже время возникает и соответствующая проблема, связанная с количественной интерпретацией результатов. И хотя считается. является ЧТО метод химически чувствительным, но напрямую это верно только в отношении многоатомных ионных комплексов. Поэтому существуют определённые трудности в определении химического состава, которые могут быть решены только при разработке математических моделей однозначно сопоставляющих полученные спектральные данные и эталонный химический состав.

ВИМС Метод имеет одну ИЗ самых высоких степеней чувствительности и способен обнаруживать атомы в концентрации до $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ и ниже, что как минимум на 3-4 порядка превышает чувствительность таких методов как ЭОС и РФЭС. Наилучшее разрешение по глубине составляет 1-2 нм. Оно определяется тем, с какой глубины происходит эмиссия вторичных ионов, сколько составляет толщина перемешенного слоя в результате ионного протравливания, исходной шероховатостью поверхности и неоднородностью профиля ионного пучка. Разрешение в латеральной области определяется только диаметром пучка, в современных системах он достигает 100 нм, что позволяет производить 2D- и 3D-картирование (получение карты распределения элементов по поверхности образца или по объёму структуры) поверхности в высоком разрешении (Рис. 15) [54,55].

Трехмерное изображение пикселя тонкопленочного дисплея Исследуемый объем: 100 x 100 x 1,7 мкм³



Наложение (Si, Mo, In) срезов в горизонтальной плоскости







Метод ВИМС имеет ряд недостатков. В первую очередь происходит необратимое разрушение структуры в процессе исследований под действием Также анализе диэлектрических образцов ионного распыления. при поверхность структур сильно заряжается, что влияет на траекторию следствие вторичных ионов И как изменяются коэффициенты чувствительности, что усложняет количественный анализ, поэтому И требуется рассмотрение вопроса отдельного минимизации зарядки поверхности [56]. Всё это существенно осложняет исследование образцов, содержащих разнообразные многокомпонентные диэлектрические слои.

1.5.4. Электронная оже-спектроскопия

Данный метод исследований основан на изучении спектра кинетических энергий электронов, образовавшихся в результате ожепроцесса внутри атома [57] и испущенных с поверхности твёрдого тела. Источником первичного воздействия на образец могут быть ионные и электронные пучки, а также рентгеновское излучение, но наиболее оптимальным оказывается использование электронного луча, поэтому в этом случае метод называется электронной оже-спектроскопией.

Метод ЭОС является поверхностно чувствительным методом, то есть глубина свободного анализа, определяемая длинной пробега характеристичных электронов В образце, не превышает 2-3 нм OT поверхности [58], отсюда следует важное требование соблюдения атомной чистоты поверхности в процессе проведения исследований, что возможно лишь в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ) [59]. Для определения по оже-спектру элементов образца используют атласы эталонных спектров, например [60,61], а интенсивность идентифицированных линий позволяет произвести количественный расчёт содержания компонент, при этом предел минимально обнаруживаемой концентрации может достигать около 1 ат.%. Оже-пики имеют ПШПВ равную обычно нескольким электронвольтам и поэтому на оже-спектре почти всегда можно наблюдать тонкую структуру пиков, обусловленную мультиплетным расщеплением, плазмонами или химическими сдвигами. В работе [62], например, исследователи пытались найти модель, описывающую изменение функции плотности состояний валентной ЗОНЫ кремния при процессе его окисления. При этом использовалась тонкая структура оже-пика кремния L_{2.3}VV, то есть с участием валентной зоны в переходах, получаемая на разных стадиях процесса окисления поверхности кремниевой подложки. В другой работе, посвящённой формированию кластеров силицида палладия на поверхности кремния [63], метод ЭОС применялся для контроля состава поверхности in situ в процессе отжига, а так же при послойном профилировании поверхности

образца по глубине ионным травлением с целью определения профиля распределения концентрации элементов по толщине структуры.

К недостаткам метода можно отнести то, что в многокомпонентных системах химические сдвиги линий вперемешку с мультиплетной структурой пиков значительно осложняют идентификацию элементов и количественный анализ. Также следует отметить и тот факт, что хоть метод ЭОС и является химически чувствительным, но слабоинтенсивные составляющие оже-линий от содержащихся в малом количестве химических соединений неразличимы на неупругом электронном фоне.

С развитием техники и появлением сканирующих электронным пучком систем удалось усовершенствовать метод ЭОС. Так стало возможным получение двумерных карт распределения элементов по поверхности области анализа. Этот метод получил новое название сканирующей ожемикроскопии. Данный метод сохранил все преимущества обычной ЭОС и в то же время появилась возможность локального анализа с высоким уровнем пространственного разрешения, определяемым диаметром электронного зонда, который в современных системах составляет единицы нанометров.

1.5.5. Дифракционные методы исследования

Методы электронной и рентгеновской дифракции позволяют исследовать внутреннюю структуру материала. То есть, определять параметры атомных решёток: тип кристалла, тип решётки, межплоскостные расстояния, упругие напряжения и др. Основным источником информации при этом являются электронограммы или рентгенограммы, представляющие собой сечение обратной решётки сферой Эвальда. Сама обратная решётка формируется дифракцией электронов или фотонов по соотношению Брегга-Вульфа [64].

Основные отличия между электронной и рентгеновской дифракцией заключаются в степени взаимодействия с веществом первичного излучения и, как следствие, в проникающей способности и времени формировании картины дифракции, а также в величине радиуса сферы Эвальда, который

обратно пропорционален длине волны излучения. Дифракцией электронов удобно быстро исследовать специально подготовленные образцы тонких плёнок или образцы с нанообъектами. Рентгеновская дифракция позволяет получать совокупную информацию о достаточно крупных объектах с размерами вплоть до нескольких миллиметров и не требует особой подготовки образцов и наличия вакуума.

Картины дифракции, получаемые в электронографии, содержат достаточно много информации о параметрах структуры вещества и нарушениях в структуре, если они носят периодический характер. При этом естественно усложняется процесс расшифровки электронограммы, однако становится возможным определить все элементы симметрии структуры. Например, в работе [65] было исследовано образование сверхпериода микрокристалла SiC из-за наличия винтовых осей (Рис. 16).



Рис. 16. а). Электронограмма кубического карбида кремния с симметрией решётки *F43m*. б). Электронограмма кубического карбида кремния, имеющего сверхпериод, обусловленный наличием винтовой оси [65].

Не так давно в просвечивающих электронных микроскопах появился новый режим работы, именуемый нанодифракцией электронов (NBD или NBED). В данном режиме для исследований используется пучок электронов с малым углом сходимости и размером диаметра зонда порядка нескольких нанометров. В результате при прохождении электронов через толщу материала картина дифракции возникает лишь от нанометровой области

(Рис. 17). Если последовательно смещать пучок по поверхности образца от точки к точки, то возможно исследовать изменение картины дифракции на наноуровне в тонких слоях [66]. Данный режим, как правило, используется при исследовании кристаллических образцов с известным составом для определения распределения упругих напряжений в структуре [66,67,68], возникающих в них в процессе создания или эксплуатации. Достаточно много работ посвящено исследованию систем на основе SiGe, например [66,68], ввиду удобства, широкой распространённости и большого интереса исследователей к последней.



Рис. 17. Картина нанодифракции от участка упругонапряжённого кремния [67].

Метод рентгеновской дифракции также используют для исследований фазового состава, при этом данным методом возможно исследование образцов вне вакуума и даже в жидком состоянии. При исследовании образцов, содержащих нанокристалы, используя кривую качания и соотношение Дебая-Шерара, возможно производить оценку размеров НК, например SiC [69], которая может оказаться достаточно грубой для сложных систем. Исследования многофазных систем, например, карбида кремния, который имеет много полиморфных форм, также удобно проводить методом рентгеновской дифракции (Рис. 18) [70,71].



Рис. 18. Рентгенограмма исходного (В) и модифицированного (А) диметилового силиконового масла с НК SiC (β-SiC) [71].

Также нужно отметить, что все современные установки для роста кристаллических структур оборудуются электронными пушками для проведения исследований методом дифракции быстрых электронов на отражение. Это позволяет контролировать структурные параметры растущих плёнок и массивов нанообъектов in situ.

В целом дифракционные методы исследований являются незаменимыми для расшифровки и контроля структуры вещества вплоть до наноуровня.

1.5.6. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) или, как её также называют, рамановская спектроскопия – метод позволяющий исследовать и идентифицировать связи между атомами вещества. На основе определённых моделей расчетов возможно производить определение содержания компонент в материале пробы, деформаций кристаллической решетки, изучать эволюцию и идентифицировать структуру твёрдых растворов [72]. Возможности метода определяются непосредственно родом исследуемых образцов и применяемой моделью анализа получаемых результатов, при этом наиболее информативным является исследование образцов, имеющих высокую степень кристаллического совершенства.

Исследование методом КРС массивов наноостровков SiGe, полученных самоорганизованным ростом по механизму Странского-Крастанова при эпитаксиальном наращивании Ge на Si, позволяет одновременно рассчитать упругие напряжения и состав в наноостровках [73,74] по спектрам КРС с удовлетворительной точностью. Однако, если образцы не являются монокристаллическими или наноструктура материала плохо изучена и ещё не существует моделей, В достаточной степени хорошо описывающих взаимосвязь деформаций и состава с данными КРС, то метод уже не способен дать ту полноту информации, как в случае с кристаллическими структурами.

Сдвиги линий в спектрах КРС от образцов с НК кремния в окружении SiO_2 позволяют установить то, в каком состоянии находится кремний: кристалл, оксид, нанокристалл, аморфный кремний, но при этом уже не проводится определение состава и расчет величины относительной упругой деформации [9,75,76]. Также невозможно точно определить стехиометрию оксида кремния, а можно лишь диагностировать наличие связей Si-O по соответствующему пику.

В работе [77] метод КРС был применён для исследования структуры и структурного совершенства графеновой плёнки, полученной на поверхности SiC. При этом по положению пиков в спектре определялась степень деформации, а по отношению интенсивности пиков степень структурного совершенства и размеры кластеров графена (Рис. 19). Также был определён сигнал от SiC, но выводы о его содержании или вмешательстве в качестве дефекта не были сделаны, возможно, потому, что SiC являлся подложкой. Локальность метода определялась диаметром лазерного пучка на образце, который составлял около 1 мкм.



Рис. 19. Спектр КРС графена на подложке SiC. Линии G, D и 2D отвечают графену, линия D характеризует дефектность слоя [77].

Метод КРС позволяет получать достаточно много полезной и необходимой информации о структуре образца и упругих напряжениях, а также при наличии соответствующих моделей расчета возможно определение компонентного состава и размеров кластеров. По положению производится диагностирование пиков межатомных связей. но не конкретных стехиометрических фаз присутствующих в образце.

1.6. Выводы

Приведённые данные обзора современных достижений в области структур на основе НК кремния и методах их анализа доказывают, что выбранные объекты исследований не потеряли своей актуальности и что предел совершенствования данной технологии ещё не достигнут. Теоретические изыскания показывают, что возможно уменьшение времени излучательной рекомбинации в НК на основе кремния до значений, при которых данный процесс релаксации станет основным, что положительно отразится на их оптоэлектронных свойствах. Большинство изысканий в данной области сконцентрировано только на системах SiO_x и SiGe, хотя

научный и практический интерес также представляют модифицированные с участием других элементов структуры.

Обзор современных методов исследований наноструктур показывает, что возможно изучение структуры, состава, размера и оптоэлектронных свойств НК на основе Si с высокой точностью и нанометровым пространственным разрешением. При этом методов диагностики элементного состава с наноразрешением не так много, а проведение прямого химического анализа возможно только в методе РФЭС. Комплексный подход в изучении подобного класса объектов должен позволить раскрыть всю суть физических процессов, протекающих в НК на основе кремния, на всех этапах их создания и эксплуатации.

Глава 2. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и методика эксперимента

2.1. Основы метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Сутью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии является исследование особенностей спектра фотоэлектронов, то есть описание физико-химических особенностей структур на основании аналитического сигнала характеристичных фотоэлектронов. Данный пункт посвящён описанию особенностей метода, которыми определяются его возможности.

2.1.1. Физические основы метода

В данном методе исследования источником информации об образце являются фотоэлектроны, поэтому рассмотрим явление образования фотоэлектрона под воздействием первичного кванта ХРИ (Рис. 20).



Рис. 20. Схема, описывающая процесс взаимодействия атома с первичным ХРИ, в результате которого может происходить образование фотоэлектрона (I), оже-электрона (II) или характеристического рентгеновского излучения (III).

Атом вещества может поглотить первичное характеристическое рентгеновское излучение, при этом взаимодействии энергия кванта *hv* может передаться одному из остовных электронов, находящемуся на конкретном внутреннем уровне энергии электрона в атоме, удовлетворяющему условию:

$$E_{cBi} < hv, \tag{2}$$

где Е_{сві} – энергия связи электрона в атоме, находящегося на уровне і. Тогда в этом случае произойдёт эмиссия электрона, называемого фотоэлектроном, с характеристичной кинетической энергией (Е_{кі}), определяемой формулой:

$$E_{Ki} = h \nu - E_{cei}, \qquad (3)$$

и атом останется в ионизированном возбужденном состоянии. Дальнейшая релаксация энергии атома происходит путём внутриатомных электронных переходов, то есть когда электроны с меньшими энергиями связи на вышележащих уровнях начинают релаксировать на освободившиеся нижние уровни, с переходом атома энергетически В выгодное состояние. Образующийся избыток энергии может либо передаться соседним электронам атома либо выделится в виде кванта вторичного ХРИ. В случае, когда энергия передается соседнему электрону с последующей его эмиссией, имеет место оже-процесс, а данный электрон называется оже-электроном (ОЭ). На рисунке 20 изображён процесс образования 1s_{1/2}-фотоэлектрона (I) и последующий процесс образования либо оже-электрона KL₁L_{2.3} (II), либо ХРИ K_{α1} (III). Постепенный переход вакансий электронов к состоянию с минимумом энергии порождает целые серии оже-переходов и ХРИ.

Электроны, эмитированные атомом, оказываются в окружении других атомов вещества и соответственно подвержены неупругому рассеянию со стороны электронов валентной зоны и зоны проводимости, эмитированных электронов, ионных остовов кристаллической решётки и др. Происходит рассеивание первичной характеристичной энергии фотоэлектронов, определяемой изначально энергетической структурой исходного атома. Вследствие этого лишь небольшая часть всех характеристичных электронов, образованных вблизи поверхности может покинуть образец, не испытав актов неупругого рассеяния. Глубина выхода характеристичных электронов прямо пропорционально зависит от длины свободного пробега (λ) и принимается равной $3\lambda_1$, поскольку с данной глубины эмитируется не менее 95% всех фотоэлектронов, составляющих аналитический сигнал. Длина

свободного пробега в свою очередь оказывается зависимой от рода материала (металл, полупроводник, диэлектрик), его химического состава и кинетической энергии электрона. Глубина выхода для электронов с кинетическими энергиями в интервале 100-1000 эВ, обычно регистрируемых в методе РФЭС, в среднем составляет 2-3 нм (Рис. 21) [78,79]. Поэтому данный метод является поверхностно-чувствительным методом, то есть аналитический сигнал будет формироваться тонким поверхностным слоем. Отсюда следует важное требование к уровню чистоты анализируемой поверхности, выполнение которого можно обеспечить только в условиях СВВ при давлении ниже, чем 10⁻⁹ мбар [59].



Рис. 21. Зависимость длины свободного пробега электронов (λ_l) от энергии (E) [79].

На рисунке 22 изображен пример обзорного спектра электронов, получаемого при возбуждении образца Ni немонохроматизированным рентгеновским излучением Mg-анода с основной линией XPИ $K_{\alpha 1}$ ($E_{\mu 3\pi} = 1253,6$ эВ). Следует отметить, что в методе РФЭС спектр строится не в кинетической энергии, а в энергии связи, которая рассчитывается на основании энергии облучения XPИ (*hv*) и кинетической энергии детектируемых электронов (E_K):

$$E_{ce} = h \nu - E_K - \varphi_{M\mathcal{I}} \,. \tag{4}$$

Данная формула следует из формулы (3) с теми отличиями, что отсчёт энергии связи ведётся не от уровня вакуума, а от уровня ферми и φ_{MZ} является объединённой работой выхода электронов вещества образца и детектора. На данном спектре можно наблюдать типичный набор характеристичных линий, соответствующий энергиям характеристических электронов, покидающих поверхность твёрдого тела без потери энергии. Неупругий фон на спектре образован многообразием электронов, претерпевших многократные акты рассеяния, a также электронами, образовавшимися под действием тормозного рентгеновского излучения. Также можно отметить особенность формирования "хвостов" рассеянных характеристичных электронов в виде соответствующей ступеньки со стороны меньших кинетических энергий (слева от ФЭ-линий).



Рис. 22. Спектр электронов, эмитированных с поверхности никеля при облучении Mg K_α. Значения N(E)/E на вертикальной шкале выбраны для компенсации восприимчивости спектрометра по закону 1/E [80]. Цифрами обозначены: 1 - пики фотоэлектронов; 2 – оже-линии; 3 - пики плазмонных потерь.

Как видно из приведённого спектра, основными характеристичными сериями линий являются фотоэлектронные пики, пики оже-электронов и пики плазмонных потерь энергии электронов, лежащие со стороны большей энергии связи оже и фотоэлектронных пиков.

Все эти пики отличаются по интенсивностям, отношению сигнал/шум ширине линии полувысоте. Наиболее полной на интенсивными И оказываются фотоэлектронные и оже-пики. При этом оже-линии имеют существенно большую естественную ПШПВ, определяемую гейзенберговским уширением сразу 3-х уровней в атоме, участвующих в оже-процессе (Рис. 20). Серии оже-линий, следующие за KLL, имеют сложную мультиплетную структуру. Поэтому использование оже-линии для химического анализа становится трудновыполнимой задачей. Фотоэлектронные линии имеют максимальную интенсивность, отношение сигнал/шум и минимальную ПШПВ по сравнению с другими пиками, а наиболее сложной мультиплетной структурой, ввиду действия правил отбора на поглощение фотонов, оказывается дублет с чётко определёнными пропорциями интенсивностей. Полное значение ПШПВ фотоэлектронной линии будет определяться формулой:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2} , \qquad (5)$$

где ΔE_n - естественная или собственная ширина остовного уровня, ΔE_p ширина линии ХРИ источника и ΔE_a - энергетическое разрешение анализатора. Собственная ширина линии остовного уровня ΔE_n связана с временем жизни состояния иона, образующегося после фотоэмиссии, и определяется из соотношения неопределённости Гейзенберга. Как правило, данное значение составляет около 1 эВ для большинства уровней, используемых в фотоэлектронной спектроскопии. Современные анализаторы энергий электронов имеют достаточно низкие значения ΔE_a менее 0,1 эВ, поэтому влияние данной составляющей оказывается несущественным. В случае немонохроматизированного источника рентгеновского излучения в

качестве материала анодов обычно используют элементы, ХРИ которых имеет минимальное значение ΔE_p при значительной энергии самой линии. Так широкое распространение получили Al и Mg аноды с $\Delta E_p^{K\alpha 1}$ равной 0,85 и 0,7 эВ и энергией линии $E_{K\alpha 1}$ 1486,7 и 1253,6 эВ [58] соответственно. Их применяют в комбинации друг с другом в виде двуханодной системы, положительным аспектом чего является возможность отстройки от ожелиний, поскольку при смене анода фотоэлектронные линии не изменяют своего положения на спектре, а оже-пики смещаются на 233,1 эВ. Это особенно важно при исследовании многокомпонентных систем с большим набором различных серий, где случаи наложения пиков могут происходить чаще. Для монохроматизированного источника ΔE_p уменьшается в 2-3 раза по сравнению с исходным ХРИ анода. В итоге результирующее значение ПШПВ для большинства фотоэлектронных пиков лежит в пределах 1,5-2 эВ при использовании обычного источника и составляет около 1 эВ для монохроматизированного источника.

Фотоэлектронные линии довольно редко можно наблюдать в виде единичных пиков, как правило, они имеют ряд сопутствующих пиков и особенностей и могут разделяться в зависимости от химического состояния всё это получило название тонкой структуры. Часть тонкой структуры связана с характеристичной потерей энергии фотоэлектронами, ЧТО наблюдается в пиках характеристичных плазмонных потерь и полосах "встряски" и "стряхивания" в области большей энергии связи (самые близкие полосы обычно в 8-10 эВ от положения ФЭ пика), образованных в результате потери энергии на заброс валентных электронов в зону проводимости и непрерывный спектр. Использование источников рентгеновского излучения также не лишено присутствия артефактной тонкой структуры, связанной с духов, рентгеновских образованных появлением другими ЛИНИЯМИ характеристического рентгеновского излучения, например К_в, или же ХРИ от примесных атомов, оказавшихся в приповерхностном слое материала анода.

Наиболее часто встречаемыми являются духи кислорода и меди. К тонкой структуре также относят мультиплетное расщепление. Как уже говорилось, в виду действий правил отбора на поглощение фотона в отсутствии магнитного поля можно наблюдать только синглеты и дублеты. Причём расстояние между пиками дублета будет определяться энергией обменного взаимодействия:

$$E = (2S+1)K, \tag{6}$$

где S - суммарный спин неспаренных электронов в оболочке, а К - обменный интеграл, определяемый конечным состоянием электронов в оболочке. Отношение интенсивностей этих двух пиков будет равно:

$$\frac{I(S+\frac{1}{2})}{I(S-\frac{1}{2})} = \frac{S+1}{S}$$
(7)

Одним из наиболее важных проявлений тонкой структуры является химический сдвиг (Рис. 23) – явление, связанное с изменением положения ФЭ-линии элемента по энергии, вследствие изменения химического состояния этого элемента. Практическое использование этого эффекта является одним из основных преимуществ метода РФЭС перед другими аналитическими методами. Простое объяснение эффекту химического сдвига можно дать, исходя из модели атома, как полой сферы. Энергия электронов на остовных уровнях определяется кулоновским взаимодействием с другими электронами и ядром, и любое изменение в химическом окружении элемента будет влиять на пространственное перераспределение заряда валентных электронов, т.е. будет приводить к изменению потенциала на поверхности сферы в рассматриваемой модели. Это приведет к изменению потенциала внутри сферы, который определит сдвиг энергии всех остовных уровней и изменение энергии связи электронов [81].



Рис. 23. Химический сдвиг по энергии связи в линии Si 2р для гетерограницы Si/SiO₂.

Сдвиг энергии связи внутренних электронов в зависимости от химического окружения продемонстрирован на рисунке 23 для линии Si 2p. Энергия связи для фотоэлектронов Si 2p сдвигается более чем на 4 эВ при переходе от кремниевой матрицы к SiO₂, что существенно больше обычных значений ПШПВ пиков. Поэтому чёткая идентификация пространственно разрешённых по энергии химических сдвигов в РФЭС прямо привела к применению метода для анализа химического состояния веществ. В работе группы исследователей [82] показано, что в энергиях связи внутренних проявляются электронов молекулярных систем химические сдвиги, напрямую связанные с ковалентностью связи. В простейшем описании явления химсдвига электронная плотность валентных электронов смещается Чем больше или В зависимости связи. К ядру OT него OT типа электроотрицательность окружающих больше атомов, тем смещение электронного заряда от центра рассматриваемого атома и тем выше наблюдаемые смещения энергии связи внутренних электронов.

Пример химсдвига для Ni 2p в результате постепенного образования Ni₂Si и далее NiSi показан на рисунке 24. Сдвиг ФЭ-линии никеля при переходе от Ni к NiSi здесь равен 1,1 эВ. Уменьшение интенсивности пика

вызвано уменьшением количества атомов никеля, содержащихся в 1 см^2 на глубине выхода электронов Ni 2p, так как начинается увеличение содержания атомов кремния в слое. Это показывает, что явное изменение химического состава, определяемое по смещению ФЭ-линии в более высокоэнергетичную область, также отражается в изменении соотношения компонент с учётом стехиометрии для конкретного химического соединения.



Рис. 24. Изображение эволюции линии Ni 2p с течением времени [80]. Спектры иллюстрируют переход слоя Ni в силициды различного состава (на врезке вверху).

Энергия химического сдвига определяется не только изменением заряда на атоме в результате изменения электронной плотности валентных eë наиболее существенен. электронов, ХОТЯ вклад И Для расчёта количественного значения энергии химического сдвига элемента А, находящегося в химической связи b (с атомами B), $\Delta E_b(A)$ во многих работах, например [83], используется формула:

$$\Delta E_b(A) = k \Delta q_A + \Delta Mad_A + \Delta E_A^{rel}, \qquad (8)$$

где q_A - атомный заряд, Mad_A - энергия Маделунга, E_A^{rel} - энергия релаксации. Величина k рассчитывается из теории функционала плотности. Нелинейные члены во вкладе, связанном с переносом заряда kq_A , могут быть учтены, если определить зависимость k от валентного заряда и степени ионизации остова, что ограничивает точность расчетов с использованием этой формулы. Энергия Маделунга для взаимодействия атомов A и B может быть записана для условия представления соседних атомов как точечных зарядов при отсутствии поляризации ионов:

$$Mad_{A} = -\sum_{B \neq A} \frac{q_{B}}{r_{A-B}}$$
(9)

где q_B - заряд других атомов и r_{A-B} - межатомные расстояния. Изменение атомной энергии релаксации можно оценить, как половину изменения ожепараметра. Параметр α (оже-параметр) определяется, как разность между кинетической энергией оже-пика с максимальной интенсивностью и кинетической энергией самой интенсивной фотоэлектронной линии, является характеристикой химического состояния и при переходе, например, KLL его можно выразить в виде:

$$\alpha = E(KLL) - E(K), \qquad (10)$$

где *E*(*K*) – энергия связи электрона на остовном уроне *K*. Данную разность можно измерить с бо́льшей точностью, нежели энергию связи остовного уровня или кинетическую энергию оже-пика. Неудобство вычисления этой разности состоит в появлении отрицательных значений, но можно ввести "модифицированный" оже-параметр и оперировать им:

$$\alpha' = \alpha + hv = E(KLL) - E_b(K), \qquad (11),$$

где $E_b(K)$ - энергия связи ФЭ на уровне *K*.

2.1.2. Интерпретация и анализ спектральных данных

Интерпретация спектральных данных заключается в проведение качественного и количественного анализа. Качественный анализ – это определение элементов и химических соединений по спектрам, полученным при исследовании образца. На практике задача качественного анализа решается с использованием атласов эталонов элементов [84,85,86] и сопутствующих предмету исследования статей. В методе РФЭС идентификация элементов и химических соединений производится путём сравнения по энергии соответствующих серий линий с эталонными спектрами из атласов и литературных источников. В данной работе ZrO_2/SiO_x , проводилось исследование систем SiO_x:C И поэтому анализировались соответствующие фотоэлектронные линии Si, O, Zr и C. Дополнительно проверялось наличие ФЭ-линий N, поскольку структуры подвергались ВТО в атмосфере азота. Однако, присутствие данного элемента в образцах в ходе послойного анализа не подтвердилось.

Количественный анализ В методе РФЭС является задачей ПО концентрации определению элементов И химических соединений, присутствующих на исследуемой поверхности, с указанием границ доверительного интервала или стандартного отклонения для определяемой величины. Точность количественного анализа определяется возможностями используемой методики анализа. Для проведения количественного анализа необходимо установить связь между детектируемым током фотоэлектронов данного компонента и его концентрацией в приповерхностной области. Выражение для тока характеристичных электронов в РФЭС можно записать как:

$$I_{\alpha} = \sigma_{\alpha}(h\nu)D(E_{\alpha})\int_{\gamma=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi}L_{\alpha}(\gamma)\int_{y=-\infty}^{\infty}\int_{x=-\infty}^{\infty}J_{0}(xy)T(xy\gamma\varphi E_{\alpha})$$

$$\times \int_{z=0}^{\infty}N_{\alpha}(xyz)\exp(-\frac{Z}{\lambda(E_{\alpha x})\cos\theta})dzdxdyd\varphi d\gamma$$
(12)

Здесь $\lambda(E_{\alpha x})\cos\theta$ – средняя длина свободного пробега характеристических фотоэлектронов, обладающих энергией $E_{\alpha x}$ и эмитированных с уровня х элемента α , а угол θ - угол эмиссии электронов относительно нормали к поверхности; $\sigma_{\alpha}(hv)$ – сечение фотоионизации внутренней оболочки атома α фотоном с энергией hv; $D(E_{\alpha})$ - эфективность детектирования каждого

электрона, прошедшего через спектрометр; $L_{\alpha}(\gamma)$ - угловая асимметрия фотоэмиссии каждого атома; J₀(xy) - интенсивность интенсивности характеристической линии потока рентгеновского излучения в точке (x,y) образца; Т(хуγφЕ_α) - коэффициент пропускания анализатора; N_α(хуz) атомная плотность атомов α в точке (x,y,z). Таким образом, для расчётов по выражению (12)необходимо набор теоретическому знать целый характеристик, определение которых является нетривиальной задачей и не может быть выполнено в условиях обычного лабораторного анализа, что делает количественный анализ практически невозможным. Тем не менее, существует целый ряд довольно точных упрощённых методов: метод внешних эталонов, метод градуировочной характеристики, метод факторов относительной чувствительности и др.

В данной работе был использован метод менее требовательный к созданию эталонных тестовых образцов и основанный на введении эмпирически полученных *факторов относительной чувствительности* (ФОЧ). Полагая, что для каждого элемента можно ввести определенный коэффициент, нормирующий интенсивности ФЭ-линий, записанных от различных элементов, к единому уровню чувствительности можно рассчитать атомную концентрацию элемента *x* как:

$$N_x = \frac{I_x}{S_x \sum_{\alpha=1}^N \frac{I_\alpha}{S_\alpha}},$$
(13)

где S_{α} , S_x и I_{α} , I_x – факторы относительной чувствительности и измеренные значения интенсивностей ФЭ-линий элементов α и x, соответственно. Данный метод расчета концентраций элементов позволяет получать количественные результаты с абсолютной ошибкой 1-2 ат.% при условии калибровки ФОЧ по стандартным образцам или образцам с чётко определённой концентрацией элементов.

В работе для системы SiO_x:С были использованы ФОЧ, полученные из литературных источников и измерений тестовых структур

стехиометрических SiO₂ и SiC. Для системы $ZrO_2/SiO_x \Phi O \Psi$ также брались из литературных данных и дополнительно были рассчитаны из результатов измерений эталонных стехиометрических соединений SiO₂ (плавленый кварц), спрессованного порошка ZrO_2 и феонита ($ZrO_2:Y_2O_3$). Таким образом была проведена верификация $\Phi O \Psi$ для $\Phi \Im$ -пиков элементов Zr, O, Si и C.

Анализ спектров, с целью последующего химического анализа, предваряет задача по математической обработке спектральных данных такими методиками, как вычитание фона, фильтрация шумов, дифференцирование N(E)/dE, спектра сглаживание, усреднение, аппроксимация формы линии функциями Гаусса и/или Лоренца и разделение близко расположенных пиков. Программные средства обработки, как например программа SDP v4.3 [87], применяемая в данной работе, обычно включают основные методы численного анализа, часто используемые в спектроскопии, а также базы данных об энергиях и относительной интенсивности ФЭ-линий.

Сглаживание спектральных линий (Рис. 25) применяется для того, чтобы сбалансировать уровень шума по отношению к полезному сигналу. Оно может производиться по нескольким точкам (обычно по 3-5), а также с использованием преобразования Фурье для удаления быстроизменяющегося сигнала или гармоник периодического шума. К операции сглаживания нужно подходить крайне внимательно, так как неизбежно происходит потеря первичной информации, что может привести к ошибочным результатам.



Рис. 25. Пример применения операции сглаживания (б) по 5-ти точкам для Si 2p линии (а).

Простейшей операцией удаления фоновой составляющей является вычитание линейного фона, представляющего собой прямую, проведённую через начальную и конечную точку отдельной ФЭ-линии на спектре. При этом критичным является правильный выбор начального и конечного значений энергии, так как это определяет площадь фотоэлектронной линии, которая, в свою очередь, определяет концентрацию соответствующего элемента в образце (Рис. 26,а). В сложных случаях, когда неупругие процессы приводят к появлению ступеньки со стороны большей энергии ФЭ-линии, необходимо применять связи специальные функции для Так построения математической модели неупругого фона. широкое распространение получил метод Ширли [88] (Рис. 26,б).



Рис. 26. Пример вычитания фоновой составляющей Si 2p линии: а – линейный фон; б – метод Ширли.

Как видно из рисунков 25 и 26 возникает, отсекаемая функцией фона площадь ФЭ-линии, называемая также интегральной интенсивностью, именно эти интенсивности ФЭ-линий для каждого элемента структуры используются при расчете концентрации элементов по формуле (14).

Вычитание фона, присутствующего вследствие различных неупругих взаимодействий регистрируемых электронов материалом образца, С необходимо для корректного разложения спектральных линий на функции Гаусса и Лоренца (или их суперпозицию). Разложение необходимо для тонкой структуры ФЭ-линии, связанной с формируемыми изучения химическими соединениями данным элементом. Химические особенности и стехиометрия соединений будут определять конструкцию пика: количество пиков с индивидуальным положением, интенсивность, ПШПВ, энергии химсдвигов и коэффициенты в суперпозиции функций Гаусса и Лоренца. Пример разложения состава линии кислорода 1s при наличии 5 различных его соединений в образце приведен на рисунке 27.



Рис. 27. Пятикомпонентная 1s-линия кислорода и ее разложение.

При использовании функции Гаусса для описания линий в интегральных спектрах N(E) под энергией максимума E_m понимают положение максимума подгоночной гауссианы (Рис. 27). В качестве интенсивности компоненты ФЭ-линии обычно берут площадь, ограниченную пиком гауссианы и фоновой кривой.

2.2. Аппаратура для измерения

RMTM Сверхвысоковакуумный комплекс Multiprobe (Рис. 28), Omicron Nanotechnology немецкой компании GmbH производства предназначен для создания и изучения топографии, состава, структуры твердотельных наноразмерных систем различными аналитическими том числе и методом рентгеновской методами, в фотоэлектронной спектроскопии. Комплекс позволяет проводить изучение созданных в ростовой камере структур in situ, т.е. без выноса выращенной структуры в атмосферу.



Рис. 28. Фотография сверхвысоковакуумного комплекса Omicron Multiprobe RM (Фотохудожник Д. Штыров ©).

Комплекс аппаратно разделён на две вакуумные камеры объёмом по ~ 150 л и целиком изготовлен из немагнитной нержавеющей стали. Давление камерах составляет ~ 10⁻¹⁰ Торр, что позволяет газов в остаточных исследовать поверхность твердотельных наноструктур, не опасаясь оксидирования. Сверхвысокий загрязнения И вакуум В системе обеспечивается и поддерживается ионно-геттерными (Рис. 29, поз. 15, 6) и титановыми сублимационными насосами. Степень вакуума определяется по вакуумметру (Рис. 29, поз. 7), рабочий диапазон ионному которого составляет от 10⁻³ до 10⁻¹¹ Торр. Откачка системы при ионном травлении, вакуумировании загрузке образца осуществляется И системой турбомолекулярного и роторно-пластинчатого форвакуумного насосов (Рис. 29, поз. 16, 17). Минимальное давление, создаваемое этой парой насосов, составляет 10⁻⁸ Торр. В системе предусмотрена возможность быстрой смены загруженных образцов ("карусель" имеет шесть мест), что позволяет сравнивать полученные спектры с калибровочным образцом в

процессе эксперимента. Также система снабжена рядом манипуляторов с различными степенями свободы для позиционирования образцов.

Ростовая камера содержит электронный испаритель EFM 3 с Mo, Ta и С тиглями, предназначенный для испарения загруженного вещества под действием электронного удара на поверхность подложек различных типов. Сублимационный источник кремния SUSI предназначенный для выращивания Si слоев и легирования кремнием других материалов в процессе роста. Система дифракции быстрых электронов на отражение RHEED и пьезовесы применяются для контроля совершенства структуры и толщины получаемых структур в процессе роста. Имеется возможность ввода газообразных источников для газофазных методов роста.

Аналитическая камера комплекса включает комбинированный модуль сканирующей зондовой микроскопии, предназначенный для получения топографии поверхности твердотельных наноструктур с атомным разрешением. Источник рентгеновского излучения DAR 400 с Al и Mg анодами (Рис. 29, поз. 9), предназначенный для возбуждения фотоэлектронов линиями Al K_{α} и Mg K_{α} в методе РФЭС. Сканирующий источник электронов SEM 20 (25 кВ, диаметр зонда до 20 нм и ток до 100 нА), детектор вторичных вторично-электронного умножителя электронов на основе (ВЭУ) И сильноточный электронный источник EKF 300 (5 кВ, ток до 5 мкА) для проведения исследований методами растровой электронной микроскопии, сканирующей оже-микроскопии и ЭОС. Манипулятор с возможностью нагрева образца до 1300°С и 4-мя степенями свободы, предназначен для точного перемещения и позиционирования держателя с образцом в вакуумном объеме. Полусферический анализатор энергий электронов EA-125 (Рис. 29, поз. 4) с пятиканальным детектором на основе ВЭУ (ChanneltronTM) имеет разрешение по энергии до 20 мэВ и позволяет сепарировать энергии электронов в интервале 0-2000 эВ. Анализатор энергий состоит из двух частей: первая - полусферический концентрический анализатор и вторая – колонна с системой электростатических линз, позволяющая изменять

диаметр области сбора электронов на образце в пределах от 1 до 5 мм. Полусферический анализатор кинетической энергии электронов имеет два режима работы: 1) режим постоянного задерживающего потенциала, когда подается постоянное задерживающее напряжение на линзы колонны, а развертка осуществляется изменением напряжения между полусферическими электродами; 2) режим постоянной энергии пропускания, в котором прикладывается постоянная разность потенциалов на полусферы, а развертка осуществляется изменением напряжения между линзами колонны. Программной настройкой параметров работы и коэффициентов энергии пропускании, определяются площадь сбора вторичных электронов, чувствительность, Разрешение разрешение по энергии И др. полусферического область анализатора ПО энергии И сбора также И формой выходных входных определяются размером И щелей, соответственно. В приборе имеется 5 входных щелей с различной формой и размерами и 3 прямоугольные выходные щели.



Рис. 29. Общая схема сверхвысоковакуумного комплекса Omicron Multiprobe RM. 1 - полусферический анализатор энергии электронов, 2 – предусилитель/фильтр питания линз анализатора, 3-канальный вторично-электронный умножитель, 4-колонна анализатора с системой электростатических линз, 5 – вакуумная камера, 6 – титановый сублимационный насос. 7 – ионизационная лампа вакуумметра, 8 - усилитель сигнала с ВЭУ, 9 – рентгеновский источник, 10 – источник ионов Ar⁺, 11 – клапан между загрузочной и аналитической камерами, 12-13 – ионно-гетерный загрузки, насос, 14 камера турбомолекулярный насос, 15 – роторный форвакуумный насос, 16 – электромагнитный клапан между насосом и вакуумным объемом, 17 – образец, 18 – приемник-преобразователь сигнала с усилителя ВЭУ.

Система включает в себя ионную пушку Ar⁺ ISE-10 (Рис. 29, поз. 11) для очистки поверхности образцов ионным распылением и профилирования структур по глубине. Характеристики пушки: ускоряющее напряжение до 5 кВ, ток пучка до 10 мкА, диаметр пучка может варьироваться в пределах 1-25 мм. Отклоняющая система в данной конструкции ионного источника отсутствует, поэтому позиционирование ионного пучка в необходимой области образца производится с помощью манипулятора образца.

Особенностью конструкции пушки ISE-10 является то, что Ar подается из резервуара через клапан-натекатель непосредственно в ионизационную камеру пушки, а не в вакуумный объем. При ионном распылении поверхности образца одновременно происходит напуск газа через клапан в объем пушки и его откачка при помощи турбомолекулярного насоса из объема камеры. Поэтому во время травления в вакуумной камере сохраняется динамическое равновесие – режим дифференциальной откачки. Преимуществами такого режима являются меньшее загрязнение вакуумного объема, меньшее давление в вакуумной камере, а также бо́льшая эффективность ионизации газа.

2.3. Методика послойного анализа

Методика послойного анализа является необходимой частью эксперимента при получении профилей распределения концентраций элементов и соединений по глубине в структурах. Применительно к методу РФЭС методика послойного анализа реализуется следующим образом. Сначала в условиях СВВ проводят стандартные измерения РФЭС, интересующего поверхностного слоя, давление в аналитической камере составляет около 10⁻¹⁰ Торр. Далее следует напуск Ar в ионизационною камеру ионной пушки, при этом уже работает откачка системой турбофорвакуумного насосов, а ионно-геттерный насос молекулярного И отключен. Часть аргона попадает также в аналитическую камеру и уровень вакуума в камере падает до 10⁻⁶ Торр. Давление в пушке при этом достигает 10⁻⁴ Торр и при таких условиях пушка способна формировать ионный пучок.

Включается напряжение ионного источника и производится ионное поверхности распыление образца. Процесс травления идет В дифференциальном режиме, то есть газ постоянно поступает через напускной клапан в объем ионной пушки и постоянно откачивается из аналитической камеры. После достижения необходимой глубины травления напускной клапан перекрывают и начинают откачку СВВ аналитической камеры ионногеттерным и титановым сублимационным насосами для понижения давления до 10⁻⁹-10⁻¹⁰ Торр. Затем методом РФЭС проводится анализ поверхности на новой глубине. Данную последовательность действий "измерения – ионное распыление" повторяют несколько циклов, пока не достигается такая глубина протравленного слоя, на которой дальнейшее исследование образца не представляет интереса. Результатом послойного анализа является построение профиля распределения концентраций элементов и химических соединений по глубине. При использовании данной методики в методе РФЭС, можно получать профили распределения концентраций по глубине в МНС с нанометровым разрешением. При этом следует учитывать, что в циклах ионного травления происходит распыление исследуемого образца и дальнейшем повторное использование исследованных структур В невозможно.

2.4. Ионное профилирование

При профилировании структур, содержащих различные тонкие слои всегда возникает вопрос о том, насколько полученный профиль распределения концентрации по глубине совпадает с реальным. Определение глубины залегания и толщины анализируемого слоя является одной из важнейших проблем профилирования структур. От решения этой задачи зависит пространственное разрешение по глубине и, следовательно, точность применения метода РФЭС для анализа нанослоёв. Формула, описывающая ошибку по глубине ΔD, выражается как:

$$\Delta D = \sqrt{\Delta D_{\lambda}^{2} + \Delta D_{surf}^{2} + \Delta D_{mix}^{2} + \Delta D_{app}^{2}}, \qquad (14)$$

где различные ошибки связаны с: ΔD_{λ}^{2} - конечной глубиной выхода фотоэлектронов; ΔD_{surf}^2 - шероховатостью поверхности; ΔD_{mix}^2 - глубиной ионного перемешивания; ΔD_{app}^2 - аппаратной погрешностью. Конечная глубина выхода ФЭ, как говорилось выше, составляет около 2-3 нм. Аппаратную погрешность можно минимизировать, если совместить дно кратера травления с областью сбора вторичных электронов с образца. Ошибка по глубине в этом случае определятся искажением формы дна, что является достаточно малой величиной, исходя из данных предварительных исследований. При увеличении толщины протравленного слоя эта ошибка должна нарастать и для МНС должно наблюдаться постепенное размытие профилей концентраций нанослоёв, получаемых в РФЭС, с увеличением глубины, однако, данный эффект не наблюдался в наших исследованиях. Глубина ионного перемешивания напрямую определяется энергией ионов и углом падения. Данную величину можно уменьшить лишь уменьшением энергии или увеличением угла падения, но при этом уменьшается скорость травления и затягивается время эксперимента. Для ионной пушки ISE-10 при энергии ионов в 1 кэВ и угле падения 45° средняя скорость травления структур на основе SiO_x оказывается около 0,3 нм/мин, а результаты по толщине ионного перемешивания, полученные в программе SRIM [89], для данных параметров не превышают 1,5 нм для максимума профиля распределения перемешивающихся атомов структуры. Поскольку, довольно часто исследуются многослойные структуры, скорректировать скорость травления для каждой конкретной структуры по толщинам слоёв не представляет особого труда. Также возможно размещение на образце процессе послойного прижима, V края которого в анализа будет формироваться ступенька, которую можно измерить методом атомносиловой микроскопии (АСМ) и определить скорость травления.

Некоторые исследования указывают на тот факт, что в процессе ионного травления происходит не только разрушение поверхности

структуры, но и преимущественное вытравливание одного из компонент состава. Однако, подобная картина, как правило, наблюдается при травлении ионными пучками с энергиями более 1 кэВ и при угле падения равном 90°. В данной работе при исследовании эталонов кварца, фианита и карбида кремния не наблюдалось существенного изменения относительных интенсивностей линий в процессе травления, как и не наблюдалось изменения стехиометрии веществ и смещения положений ФЭ-линий. Это позволяет заключить, что выбранные параметры травления являются рациональными для проводимых экспериментов.

Последним фактором, определяющим разрешение по глубине, является исходная шероховатость поверхности в области сбора вторичных электронов, которая составляла для исследуемых структур 2-3 нм, исходя из данных АСМ. Также АСМ-измерения показали, что процесс ионного травления не изменяет значения шероховатости, а только наблюдается сглаживание острых зёрен. Итоговое разрешение при профилировании структур по глубине ионным травлением не превышает ~ 4 нм.

2.5. Выводы

В данной главе приведены данные об особенностях метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показана важность и суть такого явления, как химический сдвиг, наблюдаемый в методе РФЭС. Даётся описание методик обработки данных, таких как первичная обработка спектральных данных, расчёт элементного состава, учёт статической зарядки поверхности и химический анализ в методе РФЭС. Приводимое описание оборудования доказывает, что выполняемая работа отвечает высоким обеспечения требованиям достоверности получаемых результатов. Приводится методика послойного анализа с описанием особенностей ионного профилирования структур. Показано, что выбранный режим ионного травления не изменяет состава поверхности тестовых структур.
Глава 3. Модифицированная методика химического анализа 3.1. Методика проведения химического анализа

Проведение химического анализа по фотоэлектронным спектрам не такая тривиальная задача, как элементный анализ, в котором требуется лишь ограничить соответствующие площади ФЭ-линий элементов функцией фона и, определив их интегральные интенсивности, рассчитать состав. От каждого химического соединения с элементом А будут формироваться ФЭ-линии этого элемента с соответствующими чётко определёнными химсдвигами. При этом, учитывая максимум изменения энергии химсдвигов линий, который в среднем составляет 4-5 эВ, и среднее значение ПШПВ пиков, которое составляет 1,5-2 эВ, можно наблюдать либо явное разделение тонкой структуры (см. рис. 22), либо сдвиги с частичным или полным наложением пиков. Но даже в случае частичного перекрытия отдельные составляющие можно выделить, применяя математический аппарат. Такая ситуация типична для бинарных систем, чем и объясняется простота работы с ними. Но для многокомпонентных систем (трёх-, четырёх- компонентных и т.д.), в которых может образовываться большое многообразие химических соединений, форма ФЭ-линий от каждого элемента сильно усложняется и достоверно провести простое разложение уже невозможно. Но если, например, из атомов A В образуется соединение AB_{r} , x = B/AИ где для данного стехиометрического соединения, то соответствующие этому соединению характеристичные химсдвиги будут наблюдаться во всех ФЭ-линиях для атомов А и В с интенсивностями пропорциональными содержанию атомов в этом соединении. Таким образом, появляется возможность точного расчета химического состава путем оперирования совокупностью полученных спектральных данных.

Методику проведения химического анализа можно разделить на несколько этапов. В качестве примера будет рассмотрена одна из точек анализа системы ZrO₂/SiO_x (Puc. 30, 31, 32).

При проведении элементного анализа, выясняется: какая комбинация элементов определяет состав структуры. После этого начинается процесс накопления и обобщения литературных данных по химическим соединениям, формирующимся в подобных структурах, а именно определение химсдвигов соединений для ФЭ-линий разных элементов. При этом авторы статей и атласов, как правило, используют разные калибровки по энергии, поэтому возникает дополнительная задача приведения результатов по химсдвигам к единой нормировке. Как правило, выделенные положения энергий химсдвигов для одного соединения, полученные от разных источников, с учётом перенормировки укладываются в небольшой диапазон энергии (≤1 эB).

Далее проводится отстраивание по энергии от электростатической зарядки поверхности на полученных экспериментальных спектрах, если таковая присутствует. Для этого анализируется совокупность положений по энергии всех ФЭ-линий (дополнительно также можно рассматривать ожепики) от слоя к слою (если проводится послойный анализ). Для каждой глубины анализа вычисляется потенциал зарядки, который потом учитывается при определении конечного положения линий.

Затем производится встраивание пиков, представляющих собой суперпозицию функций Гаусса и Лоренца, в позиции наиболее интенсивных пиков химсдвигов в ФЭ-линиях (Рис. 30, дублеты ВА и ЕС, Рис. 31, гауссиана А, Рис. 32, гауссианы А, В, С). Их можно разделить с учётом пиков, которые чётко превышают уровень шума в 3 и более раз (согласно 3S-критерию) и выделяются на спадах ФЭ-линий. Они имеют соответствующие параметры по ПШПВ (Рис. 30, дублет FD, Рис. 31, гауссиана Е). Для спектров РФЭС наиболее оптимальной оказывается подстройка пиков только функциями Гаусса, поэтому в дальнейшем описании для удобства изложения они также будут именоваться гауссианами. При этом встраиваемые в линию гауссианы должны отвечать определённым химическим соединениям данного элемента, то есть контролируется ещё один параметр – положение

по энергии. На данном этапе уже можно установить основные соединения образца. Подстройка дублета гауссиан не представляет сложности ввиду того, что пики дублета имеют чёткое и постоянное разделение по энергии и определённое соотношение между интенсивностями (Рис. 30). строго Формируемая процессе встраивания гауссиан огибающая В экспериментальных данных контролируется параметром χ^2 [88], который совпадения результатов моделирования показывает степень С экспериментальным спектром, чем ближе его значение к нулю, тем лучше совпадение огибающей и спектра. Также данный параметр определяет дисперсию результирующей огибающей от экспериментальных данных, что совместно с дисперсией для функции неупругого фона даёт ошибку в определении площади (интегральной интенсивности) ФЭ-линий.



Рис. 30. Разложение 3d-дублета Zr, записанного на глубине 14 нм, на гауссианы. А и В – $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ дублет Zr в состоянии ZrSiO₄; аналогично: С и Е – Zr в состоянии ZrO₂, D и F – Zr в состоянии ZrO. T_{отж}=1100°C



Рис. 31. Разложение ФЭ-линии Si(2*s*), записанной на глубине 14 нм, на гауссианы. А – Si в состоянии SiO₂; В – Si в состоянии ZrSiO₄, С – Si в состоянии SiO, D – Si в состоянии Si₂O, Е – элементарный Si. T_{orx} =1100°C



Рис. 32. Разложение ФЭ-линии O(1*s*), записанной на глубине 14 нм, на гауссианы. А – О в состоянии SiO₂; В – О в состоянии ZrSiO₄, С – О в состоянии ZrO₂. T_{otx} =1100°C

После этой "первичной" подстройки может оказаться, что в некоторых ФЭ-линиях оказалась свободная площадь, в которую можно вписать разнообразные вариации гауссиан, отвечающие всевозможным соединениям. Сначала анализируются соединения уже идентифицированные по линиям других элементов. В данном примере это ZrSiO₄, пики которого чётко выделяются в ФЭ-линиях О и Zr, но пик (Рис. 31, гауссиана В) в линии Si лежит на спаде пика основного оксида SiO₂ (Рис. 31, гауссиана А) и его трудно выделить. Поэтому встраивается соответствующая гауссиана В (Рис. 31) на своё положение по энергии, максимально повторяющая правый край экспериментальной ФЭ-линии Si.

После данного анализа, как правило, не остаётся "свободной" площади в ФЭ-линиях или оставшаяся площадь сопоставима с шумом, но бывают случаи, когда ещё можно вписать пики. В рассматриваемом примере это пик D в линии Si (Puc. 31), которому по положению энергии близко соединение Si₂O из всех возможных для системы Zr, Si и O, остальные соединения давали бы увеличение интенсивности ФЭ-линии на других энергиях и не вписывались бы в экспериментальные данные. Тем не менее, нужно отметить, что могут быть ситуации, когда невозможно провести разделение и в таких случаях обычно вводят AB_x (со средним x = B/A), описывающим совокупность соединений атомов A и B, это может быть характерно для 4-х компонентных систем.

Далее для фотоэлектронных линий и химических соединений оказывается возможным записать систему уравнений, в которой для каждого соединения сопоставляются интенсивности гауссиан от разных ФЭ-линий, в которых оно наблюдается, с учётом фактора относительной элементной чувствительности и стехиометрии соединения. Данные уравнения можно назвать уравнениями "связки":

$$\frac{1}{a} \cdot \frac{I_{A_a B_b C_c}}{S_A} = \frac{1}{b} \cdot \frac{I_{A_a B_b C_c}}{S_B} = \frac{1}{c} \cdot \frac{I_{A_a B_b C_c}}{S_C} = I_{A_a B_b C_c}^{rel}$$

$$\frac{1}{a} \cdot \frac{I_{A_a D_d}}{S_A} = \frac{1}{d} \cdot \frac{I_{A_a D_d}}{S_D} = I_{A_a D_d}^{rel}$$

$$(15)$$

$$\dots$$

где $I^{A}_{A_{a}B_{b}C_{c}}$ – интенсивность гауссианы в фотоэлектронной линии элемента A, $A_a B_b C_c$ со стехиометрией отвечающей соединению определяемой коэффициентами a, b и c, a S_A – фактор относительной чувствительности элемента A, $I_{A_a B_b C_c}^{rel}$ – относительная интенсивность с учётом ФОЧ, формируемая химической фазой $A_a B_b C_c$ в ФЭ-линиях. Например, для соединения SiO₂ должно соблюдаться равенство площади гауссианы в линии О удвоенной гауссиане в линии Si, также отвечающей SiO₂, с учётом ФОЧ для данных ФЭ-линий. Данные уравнения позволяют однозначно соотнести относительные концентрации химических соединений, определяемые по разным ФЭ-линиям. Соответственно случаи несовпадения концентраций будут прямым доказательством ошибки проведённого разложения. Такие ситуации возможны, когда энергии химсдвигов в ФЭ-линии близки или перекрываются, и нет возможности достоверного разложения системы гауссиан в данной области спектра. В этом случае возможно выделение и идентификация химических фаз путём расчёта. Уравнениями системы (15) удобно пользоваться в случае идентификации и расчёта концентраций многокомпонентных систем, так как уменьшается вероятность ошибки разложения И появляется возможность проведения количественного химического анализа в методе РФЭС и для таких сложных систем.

Следствием уравнений (15) является система уравнений по всем ФЭлиниям элементов для которых проводился анализ:

$$\frac{a \cdot I_{A_{a}B_{b}C_{c}}^{rel} + a' \cdot I_{A_{a}D_{d}}^{rel} + a'' \cdot I_{A_{a}B_{b}}^{rel} + \dots}{I_{A}} = 1$$

$$\frac{b \cdot I_{A_{a}B_{b}C_{c}}^{rel} + b' \cdot I_{B_{b}D_{d}}^{rel} + b'' \cdot I_{A_{a}B_{b}}^{rel} + \dots}{I_{B}} = 1$$
(16)

где *I_A* – интегральная интенсивность анализируемой ФЭ-линии элемента *A*. Первое уравнение системы (16) отражает анализ ФЭ-линии элемента *A*, второе – элемента *B* и т.д. Проверка этих соотношений по каждой ФЭ-линии позволяет не только подтвердить правильность разложения, но и расчётом выделить дисбаланс в сумме подстроенных и рассчитанных гауссиан. Пределом перепроверки и корректировки результатов для системы (16) является ошибка в $\pm 2\%$, которая близка к пределу обнаружения метода РФЭС. Данный интервал был выбран экспериментально исходя из времени, затрачиваемого на получение результата количественного химического анализа с данной погрешностью. Главным отличием уравнений "связки" (15) от системы уравнений (16) является то, что уравнения (15) позволяют достаточно точно определить вклад конкретной химической фазы в интегральную интенсивность ФЭ-линий элементов, составляющих эту фазу, но при этом не учитывается возможное перераспределение интегральной интенсивности в каждой ФЭ-линии, если осуществляется пересчёт $I_{A_{\alpha}B_{b}C_{c}}^{rel}$. Поэтому и возникает необходимость введения системы (16), чтобы исключить возможность математической ошибки при применении системы (15). Совокупное рассмотрение системы (16) также может указывать на стехиометрию упущенных в процессе анализа соединений в случаях несоответствия единице уравнений по отдельным элементам. Общее количество неизвестных не может превышать числа уравнений, иначе систему невозможно решить. При анализе рассматриваемых систем SiO_x:C⁺ и SiO_x/ZrO₂ такой проблемы не возникало. Для корректного проведения химического анализа необходимо одновременное использование систем (15) и (16).

Количественное содержание любой химической фазы в образце может быть определено из суммы вкладов долей гауссиан ФЭ-линий элементов, относящихся к данному веществу, помноженных на концентрации соответствующих элементов:

$$\frac{I_{A_{a}B_{b}...X_{x}}^{A}}{I_{A}} \cdot C(A) + \frac{I_{A_{a}B_{b}...X_{x}}^{B}}{I_{B}} \cdot C(B) + ... + \frac{I_{A_{a}B_{b}...X_{x}}^{X}}{I_{X}} \cdot C(X) = C(A_{a}B_{b}...X_{x}), \quad (17)$$

где C(X) и $C(A_aB_b...X_x)$ – концентрации элемента X и вещества $A_aB_b...X_x$ в образце, соответственно.

3.2. Ошибка в методе количественного химического анализа

Если рассмотреть (15), (16) и (17), то становится понятным, что точный расчет погрешности является сложной задачей, тем более, что в ФЭ-линиях задача разложения на гауссианы является нетривиальной, так как получающийся набор интенсивностей гауссов I_Y^A для элемента A по разным соединениям У определяется с разной степенью точности. Так, гауссианы, отвечающие высокой исходной концентрации соединений в образце и разделённые по энергии на ФЭ-спектре, будут иметь небольшое значение параметра χ^2 . Наоборот, когда в образце конкретное вещество присутствует в малой концентрации, то его сложнее обнаружить и идентифицировать на фоне соединений с высокой концентрацией и подстройка его гауссианы будет менее достоверной. Использование системы (15), (16) упрощает эту задачу, повышая точность определения путём использования смежных данных от других ФЭ-линий, но возникает вопрос: насколько повышается точность? Также необходимо учитывать и то, что некоторые фазы за счёт химического сдвига лёгко обнаружить (Рис. 32) фактически на уровне предела обнаружения метода (0,5 ат.%.), а другие только с учётом расчёта (Рис. 31, гауссианы B, D). Напрямую погрешность рассчитать чрезвычайно сложно, поэтому остаётся только провести её оценку.

Как говорилось выше, для системы (16) удаётся получать значения довольно близкие к единице, при этом определение фаз с высокой концентрацией проводится достаточно точно и основная ошибка происходит от фаз с малой концентрацией. Программно-аппаратный комплекс SDP v4.3 позволяет варьировать для гауссиан, образованных соединениями с малой концентрацией (< 5 ат.%), интегральную интенсивность при сохранении (небольшом изменении) параметров встраивания до \pm 50% от её средней интенсивности, таким образом относительная ошибка при подстройке может

достигать 50%. Применение формул (15), (16) для разложений ФЭ-линий систем SiO_x/ZrO₂ и SiO_x:C⁺ позволило минимизировать данный разброс до 10 и 12%, соответственно, путём косвенных вычислений с применением гауссиан других ФЭ-линий, определённых с меньшой ошибкой. При этом значение оказывается значительно данное меньше И стремится К погрешности метода РФЭС для гауссиан, которые имеют высокую интегральную интенсивность или энергетически отделены за счёт сильного химсдвига. Расчёт погрешности в определении площади высокоинтенсивных или разделённых по оси энергии гауссиан производится как и для ФЭ-линий с использованием функций огибающей и неупругого фона.

Полученные количественные данные по результатам химического анализа соединений в системе компонент, составляющих образцы, имеют оценку относительной погрешности равную около 10% для структур SiO_x/ZrO_2 и 12% для структур $SiO_x:C^+$.

3.3. Выводы

В данной главе описан усовершенствованный метод химического анализа, который позволяет повысить достоверность получаемых результатов по химическому анализу, проводимого по данным РФЭС. Главной особенностью метода является то, что разложение на отдельные химические составляющие не производится независимо между ФЭ-линиям разных элементов, и сигнал от определённого химического соединения определяется равноценно во всех ФЭ-линиях элементов, составляющих данное соединение. При этом используемая математическая модель позволяет существенно повысить точность количественного химического анализа.

Глава 4. Ионно-модифицированные С⁺ слои SiO_x, подвергнутые высокотемпературному отжигу

4.1. Параметры структур

Плёнка нестехиометрического оксида SiO_x создавалась методом термического испарения в вакууме на вакуумной установке BV-1A. Испаряемое вещество, порошок SiO, осаждалось на кремниевую подложку КДБ-0,005 нагретую до температуры 250°С. Остаточное давление газов в вакуумной камере составляло $8 \cdot 10^{-4}$ Па. По данным спектроскопической эллипсометрии толщина осаждённого слоя SiO_x составила ~ 300 нм. Показатель преломления плёнки составил 1,85, что близко к плёнкам состава SiO.

Имплантация ионов C⁺ с дозами $9 \cdot 10^{16}$ и $1, 2 \cdot 10^{17}$ см⁻² производилась на ионно-лучевой установке ИЛУ-3 с ускоряющим потенциалом ионов 40 кВ. По расчётным данным программы SRIM [89] глубина залегания захороненного слоя углерода составляет ~ 150 нм. Максимум концентрации углерода находится в середине плёнки SiO_x. Отжиг структур проводился в атмосфере азота в течении 2 часов при температуре 1100°C. При данных параметрах отжига происходит кристаллизация нановключений на основе Si в слоях SiO_x.

4.2. Особенности формирования химического состава ионномодифицированных C⁺ слоёв SiO_x, анализ полученных результатов

Суммарное время травления, затраченное на достижение максимума концентрации имплантированного углерода, по данным РФЭС и значение глубины залегания максимального количества имплантированных атомов, рассчитанное по программе SRIM, позволяют оценить среднюю скорость ионного распыления материала плёнок, которая для данной системы составила ~ 0,4 нм/мин. Данная оценка является верной, поскольку наблюдается совпадение формы профиля углерода, определенного методом РФЭС, с формой, полученной путем расчета в программе SRIM (Рис. 33).

4.2.1. Элементный анализ слоёв

Зависимости концентрации кремния, кислорода и углерода от глубины травления представлены на рисунке 33. В данном случае расчет концентрации элементов при профилировании осуществлялся без учета химических сдвигов фотоэлектронных линий соответствующих элементов. Штриховая линия на графиках показывает расчетное распределение концентрации углерода, полученное с помощью программы SRIM.



Рис. 33. Профили распределения Si, O и C (РФЭС и SRIM) по толщине для образцов с дозами имплантированного углерода $1,2\cdot10^{17}$ см⁻² (а) и $9\cdot10^{16}$ см⁻² (б).

По полученным профилям видно, что слои плёнок, близкие к поверхности и не содержащие имплантированный углерод, по составу соответствуют стехиометрическому SiO₂, что далее подтверждается анализом химических состояний компонентов пленок в этих областях. Стехиометрия оксидной матрицы SiO₂ этих 2-х плёнок может нарушаться только в слоях с имплантированным углеродом и в следующих за ними, где наблюдается явное несоответствие между концентрациями Si и O. Так, на глубине концентрации соответствующей С максимуму имплантированного концентрация Si и O составляет 40 ат.% и 47 ат.% для плёнки с дозой C⁺ 1,2·10¹⁷ см⁻² и 40 ат.% и 50 ат.% для плёнки с дозой С⁺ 9·10¹⁶ см⁻², соответственно. При данной глубине анализа соотношение концентраций атомов $C_O/C_{Si} \approx 1$, что соответствует стехиометрическому SiO, при этом,

однако, в элементном анализе не учитывается возможное образование соединений элементного кремния и карбида кремния, содержание которых влияет на долю атомов Si в соотношении. Концентрация углерода в максимумах распределений составляет 10 ат.% для дозы 9.10^{16} см⁻² и 14 ат.% для дозы $1,2.10^{17}$ см⁻².

Установлено, что максимуму концентрации углерода соответствует минимум концентрации кислорода при практически неизменном количестве Si, содержание которого выходит на постоянный уровень и находится в интервале 39-43 ат.% при появлении сигнала от углерода, то есть с глубины примерно 75 нм. На профилях (Рис. 33) видно, что по мере приближения к слою имплантированного углерода, концентрация кислорода C_0 уменьшается, а кремния C_{Si} увеличивается. Отношение C_{Si}/C_0 увеличивается, что выглядит неправдоподобно, т.к. изначально напылённые плёнки SiO_x имеют $C_0/C_{Si} \approx \text{const}$ по толщине и при имплантации углерода должно наблюдаться одновременное и пропорциональное уменьшение концентрации исходно присутствующих Si и O в слое содержащем углерод, но этого не происходит, наблюдается только "обратная" корреляция профиля углерода с профилем концентрации кислорода. Объяснение этого явления может заключаться в том, что во время отжига образующиеся устойчивые связи между Si и C, то есть образуется карбид кремния (как будет показано в анализе химических соединений), препятствуют диффузии отдельных атомов кремния и углерода из слоя. Энергия активации диффузии атомов зависит, в том числе, и от энергии связей между ними и ближайшем окружением [90]. Для обрыва 4-х связей Si-C необходима энергия около 412 ккал/моль [91], тогда как для обрыва 2-х связей Si-O (в соединении SiO₂) необходима средняя энергия около 152 ккал/моль [91]. Таким образом, можно полагать, что при образовании выделений SiC в матрице SiO_x диффузия углерода и кремния будет происходить медленнее по сравнению с диффузией атомов кислорода в процессе отжига, поэтому происходит обеднение кислородом области вблизи максимума концентрации имплантированного углерода.

Профили углерода, полученные для отожжённых плёнок методом РФЭС, совпадают с профилями, рассчитанными в программной среде SRIM [89] ранее для неотожжённых плёнок. Это подтверждает незначительное диффузионное размытие профилей имплантированного углерода во время высокотемпературного отжига.

Приповерхностные слои плёнок представляют собой стехиометрический SiO₂ (Рис. 33), при этом изначально выращивались плёнки SiO_x (где x ~ 1,2-1,3), что по составу ближе к SiO. То есть наблюдается насыщение кислородом приповерхностного слоя плёнок. Это связывается с тем, что в процессе 2-х часового высокотемпературного отжига (1100°C) в атмосфере азота происходит доокисление поверхности плёнок в остаточном кислороде, который в незначительном количестве присутствует в составе азота, полученного испарением жидкого азота.

Максимумы концентрации углерода в профилях, полученных методом РФЭС и с помощью программного пакета TRIM, совпадают (Рис. 33), что с одной стороны свидетельствует о незначительном распылении поверхности ионами углерода в процессе имплантации, а с другой позволяет определить скорость реактивного ионного распыления поверхности плёнок ионами Ar. Максимуму концентрации углерода в профилях, полученных в TRIM, соответствует глубина около 150 нм, поэтому расчётная скорость травления структур составила 0,4 нм/мин, что соответствует скорости травления материалов на основе SiO₂, SiO и Si, также исследованных ранее.

4.2.2. Анализ химических соединений

В работе были проведены исследования состава химических соединений углерода и кремния, используя данные РФЭС и оригинальную методику расчёта химических соединений, по глубине плёнок SiO_x:C⁺. Согласно литературным данным [92,93], а так же атласам XPS International [84,85] и Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy [94] в линии C(1s) связям C-C, C-Si, C-OSi и C-O соответствуют энергии связи 284,5-285 эВ, 283,5-283,8 эВ, 285,7-287 эВ и 286,9-288,1 эВ, а в линии Si(2p) связям Si-Si,

Si-O, Si-O₂, Si₂O₃ и Si-C соответствуют энергии связи 99,7-100 эВ, 101,5-102 эВ, 103,7-104 эВ, 102,6-102,8 эВ и 101,3-102,9 эВ. Указанные интервалы энергий следуют непосредственно из литературных данных, в которых значения химсдвигов определялись экспериментально, поэтому возник соответствующий разброс значений. Учитывая значения химических сдвигов для соединений системы Si, O и C, и характерные особенности спектров фотоэлектронных линий: возможность разложения на сумму элементарных пиков, каждый из которых ответственен за отдельное химическое состояние, – возможно проведение химического анализа состава плёнок. На рисунках 34 и 37 приведены участки спектра, содержащие фотоэлектронные линии C(1s) и Si(2p) с выделенными положениями энергий, отвечающих различным химическим соединениям.



Рис. 34. Фотоэлектронные линии C(1s) (a) и Si(2p) (б) с выделенными положениями различных химических соединений.

Из рисунка 34,6 и энергий химических сдвигов следует, что по линии Si(2p) можно достоверно идентифицировать только химические состояния Si-Si и Si-O₂, а отделить связь Si-C от других связей кремния с кислородом и тройного соединения SiOC с использованием линии Si(2p) невозможно, так как существует перекрытие энергетических диапазонов положений этих линий и на спектрах Si(2p) не наблюдается явного выделения отдельных пиков, отвечающих этим состояниям. Но химические состояния Si-C и C-OSi оказывается возможным анализировать, используя линию C(1s). Таким

образом, возможно достоверное исследование химических состояний Si-Si, Si-O₂, Si-C, C-C, C-OSi и C-O по линиям C (1s) и Si (2p). Разделение оставшейся под SiO_x площади ФЭ-линии Si(2p) на SiO и Si₂O₃ возможно, анализируя концентрации кислородосодержащих фаз и сравнивая общее содержание кислорода, обнаруженного в них, с кислородом, как элементом (из элементного анализа), присутствующем в образце. Такое сравнение даёт значение для *x* чуть больше единицы, но имея данный параметр и оставшуюся свободную интенсивность в линии Si(2p), возможно однозначно разделить SiO и Si₂O₃, оперируя также разделением по энергии данных фаз.

На рисунке 35 представлены профили распределения концентрации химических фаз по глубине, определённые по фотоэлектронным линиям C(1s) и Si(2p). Для подтверждения полученных результатов проводилась проверка независящих напрямую друг от друга данных, полученных от разных спектральных линий Si(2p) и C(1s). Проверка основывается на соединений сравнении концентрации химических одинаково присутствующих в связях с Si и C соответственно для химических фаз Si-C, C-C и C-OSi. В спектре 2р-линии кремния была определена область ответственных концентрации неразделяемых пиков, за химических состояний SiC, SiOC и SiO_x (Рис. 34,б). Концентрации SiC и SiOC можно определить по линии C(1s) (Рис. 34,а). Так как область неразделяемых пиков в Si(2p) включает в себя большее количество химических соединений, в отличии от разделённых по энергии пиков в линии C(1s), то суммарная концентрация ($C_{\Sigma SiOC}$) химических фаз SiC, SiOC и концентрация SiO_x (C_{SiOx}), определяемая по линии Si(2p), не должны быть меньше суммы концентраций SiC и SiOC, определяемых по линии C(1s), в пределах погрешности метода. При этом возможно вычислить концентрацию химического соединения SiO_x, не связанного с оксидной матрицей и состоящего из SiO и Si₂O₃. Производя вычитание концентраций фаз SiC и SiOC, определяемых по линии C(1s), из суммарной концентрации химических фаз SiC, SiOC и Si_xO_y, определяемых по линии Si(2p), можно рассчитать концентрацию SiO_x, а используя

интенсивность линии O(1s) можно в дальнейшем аналогично разделить SiO_x на SiO и Si₂O₃ Рассмотрим полученные результаты (Puc. 35). Профили распределения концентраций химических соединений, определённые по линиям Si(2p) и C(1s), не имеют расхождений между собой.



Рис. 35. Профили распределения концентрации различных химических соединений по глубине для образцов с дозами имплантированного углерода 1,2·10¹⁷ см⁻² (а) и 9·10¹⁶ см⁻² (б).

Анализируя данные (Рис. 35) можно выделить некоторые характерные особенности в распределении химического состава для данных структур. При ионной имплантации углерода и последующем отжиге наблюдается восстановление оксидной матрицы SiO₂, образование элементного Si и формирование других химических соединений Si и O в различных областях плёнки с низким содержанием углерода (менее 1%). Это подтверждается увеличением концентрации элементного кремния и $C_{\Sigma SiOC}$ (по линии Si(2p)) при низких значениях концентраций Si-C и C-OSi на глубине ~ 75 нм и глубине более 200 нм, а для образца с меньшей дозой имплантированного С также в слое, содержащем углерод. Аналогичный процесс выделения элементного кремния и формирование нанокристаллов Si возникает при высокотемпературном отжиге плёнок SiO_x, получаемых имплантацией ионов Si в SiO₂ плёнки [9,76].

При отжиге плёнок и восстановлении оксидной матрицы сперва наблюдается синтез SiO_x, и только потом из него образуется элементный кремний. Это связывается с тем, что в профилях сначала наблюдается рост концентрации SiO_x, и только потом образование фаз элементного кремния.

Отношение $C_{Si} / C_{SiOx} \approx const(1)$ для образца с дозой $9 \cdot 10^{16}$ см⁻² и слоя с выделением элементного кремния при толщине 40-100 нм для образца с дозой $1,2 \cdot 10^{17}$ см⁻², следует из данных на рисунке 36.



Рис. 36. Профили распределения содержания кремния в связях Si-Si и Si-O по глубине для образцов с дозами имплантированного углерода $1,2\cdot10^{17}$ см⁻² (а) и $9\cdot10^{16}$ см⁻² (б).

В плёнках можно выделить слоевую структуру, в которой от слоя к слою преобладают разные типы безкислородных химических связей Si-Si, C-С или C-Si. Процесс ионной имплантации разрушает внутреннюю структуру плёнок, которая становится сильно неравновесной, то есть имеется большое число структурных нарушений и оборванных связей. Последующий отжиг активирует диффузионные процессы атомов в плёнке, что ведёт как к формированию устойчивых оксидов, так и к образованию нанокристаллитов на основе Si и C. В методе РФЭС эти образования естественным образом будут давать вклад в сигнал C(1s) и Si(2p) линий как пики с химическими сдвигами, соответствующие связям Si-Si, C-C и C-Si. Если бы в оксидной матрице не существовало скоплений атомов (нанокластеров) Si, C и Si_{1-x}C_x, то наблюдать "чистые" связи Si-Si, C-C и C-Si в методе РФЭС было бы невозможно из-за сильного влияния химического окружения атомов [57,81], состоящего из атомов кислорода**Ошибка! Закладка не определена.** Единичные пары атомов Si, C и SiC, окружённые атомами кислорода, не могут давать вклада в пики, отвечающие неоксидным состояниям. В литературе, посвящённой исследованию систем SiO_x с HK кремния методом РФЭС также отсутствуют упоминания о сигнале элементного кремния (Si-Si) в линии Si(2p) для структур, в которых ещё не диагностированы HK Si другими методами. Таким образом, определяя слои оксида кремния, в которых наблюдаются подобные связи, можно утверждать о наличии нанокристаллитов в них.

Химические соединения SiO_x и COSi всегда сопровождают слои плёнки с соответствующими выделениями Si, C и SiC, причём с определённой пропорцией соотношения составов. Поэтому можно полагать, что SiO_x и COSi в основном формируются на границах раздела между нанокластерами и оксидной матрицей. То есть химические соединения SiO_x и COSi могут составлять переходный слой от нанокристалла в оксидную матрицу.

Основные выделения элементного Si, если происходит его располагаются образование, В слоях плёнки, лежащих перед имплантированным слоем углерода и за ним (Рис. 35). В этих слоях концентрация углерода в среднем составляет менее 3 ат.% (Рис. 33). Возможно, этой концентрации углерода уже не достаточно ДЛЯ формирования значительных объёмных выделений элементного углерода или карбида кремния, но при этом атомы углерода могут являться центрами скопления атомов Si и служить центрами зарождения НК, в результате чего может происходить формирование связей Si-Si и выделений кремния в виде нанокристаллитов Si.



Рис. 37. Изменение степени *x* стехиометрии оксида SiO_x (a, б) и переход оксидной матрицы из SiO₂ в Si₂O₃ и обратно по глубине (в, г) для образцов с дозами имплантированного углерода $1,2\cdot10^{17}$ см⁻² (a, в) и $9\cdot10^{16}$ см⁻² (б, г).

По мере приближения по глубине к максимуму концентрации имплантированного углерода наблюдается переход оксидной матрицы плёнок из стехиометрического SiO₂ (глубина ~ 75 нм) в SiO_x со значением $x \approx 1,4$ (глубина ~ 150 нм) для образца с дозой имплантированного углерода $1,2 \cdot 10^{17}$ см⁻² и $x \approx 1,6$ (глубина 150-175 нм) для образца с дозой имплантированного углерода $9 \cdot 10^{16}$ см⁻² (Рис. 37,а,б). При дальнейшем травлении в глубину структур наблюдается обратная картина: переход оксидной матрицы плёнок из SiO_x в стехиометрический SiO₂ (глубина более 200 нм), при этом переход происходит не полностью и некоторая доля промежуточных соединений Si и O остаётся. Данные значения *x* были

определены при расчете суммы концентрации всех химических соединений Si и O, определённых в плёнке, которая должна составлять 100 ат.%. Дальнейший анализ с разложением SiO_x показал, что в основном происходит переход из соединения SiO₂ в Si₂O₃ (Рис. 37,в,г), которому для данной системы соответствует степень окисления кремния Si³⁺ [95]. Также переход оксидной матрицы из SiO₂ в SiO_x и обратно при протравливании слоя, содержащего имплантированный углерод, наблюдается непосредственно на спектрах (Рис. 38).



Рис. 38. Профили линий Si(2p) (сверху) и C(1s) (снизу) для плёнки с дозой имплантированного углерода 1,2·10¹⁷ см⁻².

Как видно ИЗ профилей фотоэлектронных линий углерода, построенных на рисунке 38, разделение на элементный углерод и карбид кремния следует проводить весьма осторожно, так как максимум интенсивности линии приходится промежуточную область, на соответствующую промежуточному между С и SiC соединению. Это свидетельствует о том, что в данной системе образуются выделения твёрдого раствора С и Si с большой вариацией состава от элементного углерода до карбида кремния. Можно говорить о выделениях с преимущественным содержанием связей С-С, близких к элементному углероду, или С-Si, близких по составу к выделениям карбида кремния. Также следует отметить, что в слое, содержащем имплантированный углерод, на положении по энергии, соответствующему связи С-О в линии C(1s), практически отсутствует какойлибо сигнал, несмотря на значительное присутствие атомов кислорода. Это говорит о том, что формирование оксида углерода для подобных систем в процессе ВТО не является энергетически выгодным процессом.

4.3. Оценка размеров нанокристаллов кремния

Метод химического анализа РФЭС способен дать информацию для определения не только химического состава, - с его помощью возможно провести оценку характерных размеров областей с определённым типом химической связи. При этом, однако, необходимо иметь некоторые теоретические или практические модельные представления о формирующейся структуре. Применительно к плёнкам $SiO_x:C^+$ возможно рассмотреть идентификацию сформированных НК Si в "первом" слое (глубина ~ 75 нм), содержащем выделения элементного кремния.

Интенсивности пиков фотоэлектронных линий, образованных химсдвигами элементного кремния и SiO, прямо пропорционально зависят от числа атомов кремния, участвующих в данных химических соединениях. Поэтому отношение интенсивностей этих пиков фотоэлектронных линий в Φ Э-спектре должно соответствовать отношению атомов Si, находящихся в соответствующих химических соединениях. Если иметь некоторые модельные представления о структуре и форме образующихся выделений элементного Si и возможность выявить по данным РФЭС наличие нанокристаллитов, то тогда можно связать их размеры с интенсивностями фотоэлектронных линий химических фаз, зависящих от них, то есть появляется способ определения размеров НК в оксидной матрице.

Нанокристаллиты Si могут существовать в оксидной матрице SiO₂, так как на ФЭ-спектре имеется пик от элементного кремния (Рис. 34,б). Установлено, что отношение интенсивностей 2р фотоэлектронных линий кремния для элементного кремния и химической связи Si-O примерно равно единице до толщин 150-175 нм (Рис. 36). В процессе высокотемпературного отжига должна происходить кристаллизация НК Si [76], то есть кластеры должны иметь кристаллическую структуру. Также такие нанокристаллиты Si обладают равновесной формой близкой к сферичной [76] ввиду малого влияния анизотропии при малых размерах НК. Тогда учитывая все эти факты минимальный размер нанокластеров можно оценить кремния. Для исследуемых плёнок он составляет ~ 1,5 нм. При таком размере достигается равенство числа атомов в объёме образования, составляющих элементный кремний, и количества атомов на гетерогранице, участвующих в связи Si-O. Данная оценка позволяет определить средний минимальный размер НК, так как невозможно учесть области Si-O, не связанные непосредственно с выделениями нанокристаллитов Si и не окружающие их, поэтому средний размер НК Si скорее всего будет превышать минимально допустимый размер, который позволяет получить оценка. В случае исследуемых структур плёнок SiO_x:C⁺ отклонение не должно быть существенным, так как концентрации Si и SiO взаимно коррелируют по глубине (Рис. 36), что свидетельствует о совместном выделении Si+SiO в виде нанокристаллов.

4.4. Фотолюминесценция плёнок

Графики профилей химических соединений в плёнках, пересчитанные в долях состава, для доз имплантированного углерода $1,2 \cdot 10^{17}$ см⁻² и $9 \cdot 10^{16}$ см⁻² приведены на рисунке 39 (а,б), соответственно.



Рис. 39. Профили концентрации соединений С и Si, пересчитанные в долях состава, от глубины травления для образцов с дозами C⁺ 1,2 \cdot 10¹⁷ см⁻² (a) и 9 \cdot 10¹⁶ см⁻² (б).

По данным профилям можно определить преимущественный состав слоёв плёнок. Отжиг, проводившийся при температуре 1100°С, формирует в структурах подобного рода нанокристаллиты из С, Si [76] и CSi. Эти нанообъекты способны проявлять люминесцентные свойства, что наблюдается в соответствующих экспериментах. Поэтому становится возможным определить влияние состава на оптоэлектронные свойства. В этих структурах по направлению от поверхности к подложке сперва наблюдается небольшой слой НК элементного кремния в матрице SiO₂, за ним следует слой CSi или CSi+Si в матрице SiO_x, далее снова следует слой элементного кремния в матрице SiO₂. Для образцов с разной дозой C⁺ характерно различие толщин данных слоёв и различие в максимальной концентрации Si и CSi в слоях (Рис. 39).

Фотолюминесценция плёнок имеет широкий максимум интенсивности в видимом участке спектра (Рис. 40), который отличается по интенсивности для образцов с разной дозой имплантированного углерода.



Рис. 40. Спектры ФЛ при 300 К плёнок SiO_x после облучения C⁺ с дозами $1,2 \cdot 10^{17}$ см⁻² (а) и $9 \cdot 10^{16}$ см⁻² (б) и отжига при 1100°C (логарифмический масштаб).

Обобщим полученные результаты. В этих плёнках ближайшем слоем к поверхности является слой с нанокристаллитами Si (глубина ~75 нм), которых составляют более 1,5 нм. Максимум характерные размеры излучения этих НК должен находится на длинах волн 650-750 нм, что на спектрах ФЛ (Рис. 40) наблюдается в виде плато в этом диапазоне длин волн. Промежуточный слой (глубина ~ 150 нм) состоит из нанокластеров на основе CSi, а также С и Si, с размерами порядка нескольких нанометров и излучением в видимой области спектра. При этом плёнка с меньшей дозой имплантированного C⁺ и бо́льшим содержанием элементного Si проявляет меньшую интенсивность люминесценции в видимой области. Интенсивность излучения коррелирует только с содержанием CSi в образце (Рис. 39, 40). Широкие максимумы ФЛ в видимой области спектра связываются с нанокластерами С и CSi, формирующимися в процессе отжига. Последний слой (глубина более 200 нм) имеет самое большое содержание элементного кремния до 12 ат.%. Нанокластеры Si, которые могут образовываться в нём, должны иметь характерные размеры более 3 нм и высокую плотность. Вклад в ФЛ от данных нанокластеров будет на длинах волн более 750 нм [76]. Значительное уширение пиков ФЛ на спектрах (Рис. 40) может быть объяснено влиянием неоднородностью размера НК, характерного для толстых слоёв SiO_x, и различием по составу, наблюдаемому для данных структур.

4.5. Выводы

Полученные данные демонстрируют возможность ионного синтеза углеродсодержащих нанокластеров и нанокристаллов Si при имплантации углерода в пленки нестехиометрического оксида кремния. Установлено, что наличие углерода препятствует образованию кремниевых кластеров и полному разделению SiO_x на SiO₂ и фазы, не содержащие кислорода, в тех слоях, где он сосредоточен. С другой стороны, кремниевые кластеры образуются в слоях, находящихся выше и ниже глубины залегания основного количества имплантированного углерода. Кислород частично уходит из слоя, легированного углеродом, а избыточные атомы кремния, связываясь с углеродом, остаются на месте. Оценка показала, что средний диаметр сформированных кремниевых НК составляет не менее 1,5 нм. Данные по фотолюминесценции сопоставлены с результатами химического анализа по РФЭС.

Глава 5. Многослойные нанопериодические структуры SiO_x/ZrO₂, подвергнутые высокотемпературному отжигу

Исследовались структуры разного периода слоёв (Рис. 41), а именно по параметрам роста толщина слоёв SiO_x составляла 16-8 нм, ZrO₂ 8-2 нм (10/<u>8</u>/16/<u>4</u>/12/<u>4</u>/12/<u>4</u>/8/<u>2</u>/8/<u>2</u>/16/Si с подчерком даны толщины слоёв ZrO₂). С одной стороны это позволит провести качественный анализ химического состава гетеропереходов, учитывая конечное разрешение, определяемое проводимой методикой послойного анализа. С другой стороны слои ближайшие к подложке (8/2)являются типичными для структур, проявляющих люминесцентные свойства, и будет возможным рассмотрение особенностей состава, которые представляют особенный интерес, в данных слоях.



Рис. 41. Схема многослойной нанопериодической структуры SiO_x/ZrO₂.

5.1. Параметры структур

Многослойные нанопериодические структуры $a-SiO_x/ZrO_2$ были получены последовательным осаждением соответствующих материалов на подложки из кремния р-типа (2000 Ом·см) методом испарения в вакууме с помощью модернизированной вакуумной установки ВУ-1А. Ультратонкие пленки $a-SiO_x$ осаждали резистивным испарением из танталовой ячейки Кнудсена, а слои ZrO_2 – методом электронно-лучевого испарения [10,96].

В качестве исходных материалов для испарения использовались: кремний КЭФ-1/0.1-60 (ТУ 48-4-295-74), холоднопрессованные таблетки ZrO₂ (цирконий IV оксид, марки Ч, ТУ 6-09-2486-77), а также гранулированный SiO (кремний II оксид, марки ХЧ).

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 слоев ZrO₂ для улучшения стехиометрии в паровую фазу добавлялся молекулярный кислород до суммарного давления $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Температура подложки поддерживалась равной 200±10 С.

Образцы МНС разделялись на чипы, которые были отожжены в атмосфере азота в течение 2 ч. при температурах до 1100°С с шагом в 100°С. Интерес представляли МНС отожженные при 1000°С и 1100°С, поскольку, именно при данной температуре происходит существенное изменение люминесцентных свойств у подобных структур.

5.2. Особенности формирования химического состава MHC SiO_x/ZrO₂ с нановключениями на основе Si, анализ полученных результатов

5.2.1. Элементный анализ слоёв

Анализ МНС SiO_x/ZrO_2 , отожжённых при 1000°С и 1100°С и исходной неотожженой структуры, проводился с использованием ФЭ-линий Zr(3d), Si(2s) и O(1s), концентрации определялись методом ФОЧ. Полученные профили распределения концентраций элементов по глубине травления приведены на рисунке 42.



Рис. 42. Профили распределения концентрации элементов по глубине исходной МНС (а), подвергнутой ВТО при температуре 1000°С (б) и 1100°С (в).

Для исходной МНС без отжига (Рис. 42,а) видно хорошее слоевое разрешение: гетеропереходы достаточно резкие, и отдельно выделяются, как слои SiO_x, так и слои ZrO₂, причём можно даже наблюдать слои ZrO₂ толщиной 2 нм. Стехиометрия слоёв соответствует SiO_x с $x \approx 1,5$ и ZrO₂. Тем не менее, уже в слоях 12/<u>4</u> можно наблюдать, что концентрация кремния в слое ZrO₂ и циркония в SiO_x не спадает до ноля. Это связывается, как с диффузионным перемешиванием гетерограниц в процессе роста слоёв, так и в большей степени с изначальной шероховатостью поверхности, которая судя по этим данным должна составлять 3-5 нм, вместо 2-3 нм из АСМ-данных, использованных ранее для оценки разрешения при послойном анализе. Такое различие связанно с тем что, области сканов АСМ составляют около 10 мкм, а область сбора вторичных электронов ~ 1,5 мм, и поэтому в РФЭС может существеннее проявляться эффект не плоскостности слоёв.

Структура, подвергнутая ВТО при 1000°С (Рис. 42,6), имеет уже более сглаженный профиль распределения элементов по глубине, что наиболее явно выражается в уменьшении концентрации Zr и увеличении Si в слоях ZrO_2 и в общем сглаживании профиля распределения кислорода. Это говорит о влиянии температурно-активированной диффузии на диффузию атомов Zr и O, и диффузионный вклад в размытие профиля становится определяющим. Однако, по прежнему сохраняется стехиометрия слоёв оксида циркония близкой к ZrO_2 , и все еще можно разделить слои оксида циркония с толщинами 2 нм.

Из профилей распределения концентрации элементов по глубине структуры, отожжённой при 1100°С (Рис. 42,в), видно, что при данной температуре происходит существенное перераспределение состава за счёт взаимной диффузии и перемешивания циркония и кислорода из слоёв ZrO_2 и кремния из SiO_x. При этом, однако, можно достаточно достоверно выделить "бывшие" слои ZrO_2 с исходной толщиной 4 и более нанометров, а слои с меньшей толщиной уже не разрешаются. Профиль кислорода является

монотонно убывающим с концентрацией 64 ат.% на поверхности структуры и 58 ат.% вблизи подложки.

Сравнение структур между собой по результатам элементного анализа показывает, что существенное размытие профилей слоёв, наблюдаемое на рубеже температур ВТО 1000/1100°С должно быть связано с температурноактивированной диффузией. Также можно отметить, что в результате отжига в атмосфере азота не наблюдается азотирования структур. Концентрация кислорода в структурах имеет тенденцию уменьшения от поверхности к подложке, что наиболее явно наблюдается на структуре, отожжённой при 1100°С. При этом общее содержание кислорода по сумме всех слоёв в МНС остаётся практически неизменным от температуры ВТО, то есть не наблюдается доокисления структур в процессе отжига в атмосфере азота.

5.2.2. Анализ химических соединений

При анализе использовались ФЭ-линии Zr(3*d*), Si(2s) и O(1s) с учётом их химических сдвигов. Для линии Zr(3d) учитывалось положение дублетов, отвечающих соединениям ZrO₂, ZrO, Zr₂O, ZrSi₂, Zr и ZrSiO₄. Для синглетов Si(2s)-линии учитывались SiO₂, Si₂O₃, SiO, Si₂O, Si, ZrSiO₄ и ZrSi₂, а для синглетов O(1s)-линии учитывались ZrO₂, SiO₂, ZrO, SiO, Si₂O₃ и ZrSiO₄. Учёт Zr₂O и Si₂O в линии кислорода отдельными гауссианами невозможен, ввиду того, что концентрацию подобных соединений или близким к ним хоть и возможно определить в подобных системах по энергии в линиях Zr и Si, но при этом их содержание настолько мало, что на фоне основных оксидов в линии O(1s) они никогда не выделяются, но при расчётах соответствующая концентрация, конечно, учитывается.

Многослойная нанопериодическая структура без отжига

На рисунке 43 приведены профили распределения концентрации химических соединений по глубине для исходной МНС.



Рис. 43. Профили распределения концентрации химических соединений циркония (а) и кремния (б) по глубине МНС без отжига.

Из данных профилей видно, что состав исходной МНС в основном составляют чередующиеся слои стехиометрических оксидов кремния (IV) и циркония (IV), составляющие соответствующие слои. Присутствие оксидов циркония с меньшей степенью окисления (менее IV) в слоях "ZrO₂" незначительно, что говорит в пользу метода получения данных слоёв. В слоях "SiO_x" в основном содержится стехиометрический SiO₂, но также присутствуют и оксиды с меньшей степенью окисления. Если произвести суммирование всех оксидов кремния с учётом содержания кислорода в них, то эквивалентом будет являться SiO_x с $x \approx 1,5$, что также было подтверждено и при рассмотрении элементного состава. Таким образом, полученные слои SiO_x существенно отличаются от гранул SiO, использовавшегося в процессе роста, увеличенным содержанием кислорода. Это может происходить в том случае, если при испарении SiO происходит преимущественное выпаривание кислорода из источника, а также в случае присутствия кислорода в остаточном давлении камеры роста после создания слоёв ZrO₂ с применением отдельного источника молекулярного кислорода, использующегося для поддержания стехиометрии растущих слоёв оксида циркония (IV).

<u>Многослойная нанопериодическая структура, подвергнутая ВТО при 1000°С</u>

Профили распределения концентрации химических соединений по глубине для МНС, подвергнутой отжигу при 1000°С, представлены на рисунке 44.



Рис. 44. Профили распределения концентрации химических соединений циркония (а) и кремния (б) по глубине МНС, подвергнутой ВТО при 1000°С.

Основным оксидом в слоях "ZrO₂" по-прежнему остаётся оксид циркония (IV), выделение которого сопровождают сопутствующие оксиды циркония с меньшей степенью окисления (ZrO, Zr₂O) в небольшой концентрации (в основном около 2 ат.%). Принципиально новым в полученных результатах оказывается появление смешанного оксида кремния и циркония, а именно ZrSiO₄, который также сопровождает слои "ZrO₂" структуры, однако его концентрация не велика и колеблется в пределах 3-5 ат.%, что примерно в 4 раза ниже концентрации оксида циркония (IV) в соответствующих слоях. Основным оксидом слоёв "SiO_x" остался оксид кремния (IV), причём покровный слой представляет собой практически чистый SiO₂. С ростом толщины протравленного слоя наблюдается постепенно усиление сигнала как от субоксидов кремния (SiO, Si₂O), так и от элементного безоксидного кремния, концентрация которого увеличивается с ~ 2 ат.% в приповерхностном слое (глубина 30 нм) до 4-5 ат.% в слоях 8/2. Локальные максимумы концентрации элементного кремния почти всегда наблюдаются вблизи гетерограниц ZrO₂/SiO_x, причём всегда перед слоем "SiO_x" и при приближении к слою "ZrO₂" концентрация Si спадает почти до а концентрация субоксидов кремния, ноля, напротив, по-прежнему максимальна только в слоях "SiO_x".

Проверка полученных результатов, проведённая расчётом и сравнением концентраций химических соединений, определённых по соответствующим гауссианам ФЭ-линий Zr(3d), Si(2s) и O(1s) независимо друг от друга, показала достаточно хорошее совпадение результатов химического анализа, с максимальной разницей не более 3 ат.% (Рис. 45).



Рис. 45. Сравнение концентраций химических соединений, независимо определенных по ФЭ-линиям Zr(3d), Si(2s) и O(1s).

<u>Многослойная нанопериодическая структура, подвергнутая ВТО при 1100°С</u> Результаты химического анализа структуры МНС, отожжённой при 1100°С, представлены на рисунке 46.


Рис. 46. Профили распределения концентрации химических соединений циркония (а) и кремния (б) по глубине МНС, подвергнутой ВТО при 1100°С.

Анализируя соединения, определяемые из Φ Э-линии Zr(3d), можно выделить следующие особенности в изменении химического состава. Слои "ZrO₂" теперь состоят как из ZrO₂, так и из ZrSiO₄, причём с продвижением вглубь

MHC постепенное уменьшение концентрации ZrO₂ и наблюдается увеличение ZrSiO₄. Максимум концентрации ZrSiO₄ в слоях приходится не на положения "ZrO₂", а на "SiO_x", минимум, соответственно, наблюдается в слое "ZrO₂". В последних слоях "ZrO₂" (8/2) доминирует соединение ZrSiO₄. Субоксиды циркония, как и раньше, преимущественно образуются вместе с ZrO_2 в небольшой концентрации. Общее содержание ZrO_2 в структуре упало в ~ 1,7 раза, ZrSiO₄ выросло в ~ 2,5 раза. Анализ химических соединений по линии Si(2s) показывает уменьшение содержания SiO₂ (в ~ 1,5 раза) в слоях "SiO_x" и увеличение ZrSiO₄ в них. Выделение небольшой концентрации субоксидов области кремния происходит преимущественно В гетеропереходов SiO_x/ZrO₂ и наблюдается только для периодов слоёв бо́льших, чем 8/2. Концентрация элементного кремния монотонно возрастает с ростом толщины протравленного слоя, достигая 5-7 ат.% вблизи подложки, при этом можно отметить ступенчатый характер увеличения концентрации с небольшими скачками (1-2 ат.%) в области гетеропереходов ZrO₂/SiO_x. Так небольшая ступенька и увеличение концентрации элементного кремния наблюдаются каждый раз при прохождении слоя "ZrO2". Покровный слой "SiO_x" по-прежнему является стехиометрическим SiO₂. При анализе первого слоя "ZrO₂" определено, что максимум концентрации ZrSiO₄ приходится на области гетерограниц (наиболее явно видно по первому гетеропереходу).

Проверка, проведённая расчётом и сравнением концентраций химических соединений, определённых по соответствующим гауссианам ФЭ-линий Zr(3d), Si(2s) и O(1s) независимо друг от друга, показала достаточно хорошее совпадение результатов химического анализа, с максимальной разницей не более 3 ат.% (Рис. 47).



Рис. 47. Сравнение концентраций химических соединений, независимо определенных по ФЭ-линиям Zr(3d), Si(2s) и O(1s).

5.2.3. Обобщение результатов анализа данных РФЭС

Совокупный анализ, полученных результатов методом РФЭС, позволяет сделать следующие заключения об особенностях формирования химического состава и его эволюции на этапах ВТО.

Исходные МНС представляют собой чередующиеся слои стехиометрических оксидов ZrO_2 и SiO_2 с присущими им субоксидами циркония и кремния, соответственно. При этом доля субоксидов в слое определяется недостатком кислорода для формирования основного оксида (ZrO_2 или SiO_2), поэтому в слоях "SiO_x" относительно велика концентрация субоксидов кремния.

В многослойной нанопериодической структуре, подвергнутой ВТО при 1000° С, также отмечается состав слоёв "ZrO₂" и "SiO_x", соответствующий основным оксидам циркония (IV) и кремния (IV), но при этом уже в меньшей концентрации, чем для исходной МНС. Выделяется элементный кремний, наличие которого коррелирует со слоями "SiO_x", а увеличение концентрации происходит с уменьшением содержания кислорода. Этот процесс

применительно к системе SiO_x является естественным для данной температуры отжига. В слоях "ZrO₂" отмечается появление смешанного оксида кремния и циркония – ZrSiO₄. Это является следствием того, что наблюдаемый по данным РФЭС процесс температурно-активированной диффузии приводит к взаимному перемещению атомов кремния и циркония из соседних слоёв и началу формирования ZrSiO₄. Максимумы концентрации ZrSiO₄ наблюдаются в слоях "ZrO₂" ввиду того, что эти слои тоньше "SiO_x" и быстрее насыщаются кремнием для формирования ZrSiO₄, нежели "SiO_x" цирконием.

В структуре, отожжённой при 1100°С, происходят существенные изменения в составе и его распределении. Во-первых, диффузия атомов циркония, кремния и кислорода при данной температуре существенно усиливается сглаживает профили распределения соответствующих И следствие должно происходить перераспределение элементов, как химического состава. Во-вторых, если раньше данная система представляла собой слоевую структуру, слои которой формировались в основном чередованием ZrO_2 и SiO₂, то теперь данная система является композицией 3х основных оксидов ZrO_2 , SiO₂ и $ZrSiO_4$. При этом максимум концентрации $ZrSiO_4$ достигается в слоях "SiO_x", а минимум в "ZrO₂". В-третьих, характер распределения элементного кремния по сравнению с другими компонентами фактически остался неизменным. Можно отметить общее увеличение концентрации элементного кремния на 1-2 ат. % в профиле распределения и сглаженность скачков концентрации после прохождения слоёв "ZrO₂", но они по-прежнему наблюдаются. В-четвёртых, основным оксидом в слоях "ZrO₂" с толщинами 8/2 оказывается ZrSiO₄, а не ZrO₂, при этом слои "ZrO₂" уже неразрешимы на профилях распределения химического состава.

Из полученных данных видно, что распределение и эволюция состава в подобных МНС претерпевают существенные изменения при прохождении барьера температуры отжига в пределах 1000-1100°С. При этом возникает ряд вопросов по особенностям распределения состава химических

соединений, а также необходимо обосновать описанные изменения в профилях $ZrSiO_4$ и Si. Анализ, полученных спектров и профилей, позволяет выдвинуть следующую модель, описывающую реальное распределение состава $ZrSiO_4$ и Si в MHC и его изменение при переходе от температуры отжига 1000°C к 1100°C.

Если рассмотреть 1-ый гетеропереход МНС, отожжённой при 1100°С, с достаточно толстыми слоями "ZrO₂" и "SiO_x", то видно (Рис. 46), что сигнал от ZrSiO₄ детектируется раньше других соединений циркония, и максимум концентрации достигается на гетерогранице, его когда суммарная концентрация кремния примерно равна суммарной концентрации циркония, 17,5 ат.% (Рис. 42,в). Этого не наблюдается для около структуры, подвергнутой ВТО при 1000°С. Далее концентрация ZrSiO₄ спадает до некоторого постоянного уровня, который в большей степени должен определяться проникновением атомов кремния в слой "ZrO₂", чем глубиной выхода ФЭ, шероховатостью поверхности и ионным перемешиванием, поскольку до следующего гетероперехода и слоя "SiO_x" ещё около 8 нм. Это говорит о том, что образование ZrSiO₄ становится термодинамически выгодным процессом при данной температуре отжига и о том, что при достаточном наличии атомов того и другого сорта будет происходить образование именно ZrSiO₄. В последующих же слоях "ZrO₂" толщиной 4 нм не наблюдается полного исчезновения ZrO₂, как и ZrSiO₄, что приводит к противоречию, так как атомов кремния достаточно для формирования ZrSiO₄ из ZrO₂ (Рис. 42,в). Однако, данное описание имеет ряд неточностей. Как известно любая точка на профиле распределения состава по глубине не является отражением того состава, который присутствует исключительно на поверхности, а даёт суммарный средний состав с некоторой глубины, называемой глубиной анализа и определяемой толщиной приповерхностного слоя, из которого способны выходить фотоэлектроны с характеристичной энергией. Так, в одной из работ была отмечена регистрация сигнала фотоэлектронов от материала подложки (Si) при толщине покровной плёнки

в 5 нм (ZrO₂), при этом, однако, авторами не учитывалось наличие пор в такой плёнке, через которые могла "просвечивать" подложка. Также в этом случае необходим учёт и неидеальности плоскостности поверхности или наличие конечной шероховатости поверхности, что, как и в случае работы, приводит к увеличению эффективной толщины анализируемого слоя. Поэтому, если принять во внимание данные факторы, то можно сделать вывод о том, что слои "ZrO₂" толщиной 4 нм сохранили сердцевину, состоящую из ZrO₂, которая при этом на границах с "SiO_x" окружена ZrSiO₄ (Рис. 48). В этом случае при травлении и анализе поверхности слоя "ZrO₂", вследствие шероховатости поверхности и малой толщины слоя, будут возникать области, которые уже успели протравиться сильнее и сигнал ZrSiO₄ из области под ZrO₂ оказывается ненулевым. Этим объясняется уменьшение концентрации ZrSiO₄ в слое "ZrO₂" невозможно.



Рис. 48. Схема, поясняющая полученные результаты РФЭС и химического анализа.

Высокая концентрация ZrO_2 в слоях " ZrO_2 " означает, что наличие сильной диффузии кремния и энергетической выгоды образования $ZrSiO_4$ в данных слоях не ведёт к их полному преобразованию в $ZrSiO_4$, то есть оксид циркония (IV) также остаётся устойчивым соединением. Это подтверждается и при рассмотрении тонких слоёв " ZrO_2 " толщиной 2 нм вблизи подложки, где ZrO₂ также обнаруживается. Эти тонкие слои с учётом шероховатости и диффузионного размытия, как и слои "SiO_x" толщиной 8 нм, не способны лимитировать сигнал ФЭ от разных соединений, что и отражается в соответствующих плато концентраций на профилях распределения (Рис. 42, в; Рис. 46) в области 85-105 нм. Увеличение концентрации ZrSiO₄ в достаточно толстых слоях "SiO_x" (16-12 нм) в середине МНС нельзя объяснить только наличием ZrSiO₄ в области гетерограниц, следовательно, можно полагать, что данное соединение формируется и в толще слоёв "SiO_x". Данному утверждению ничего не противоречит, поскольку все атомы циркония, которые диффундируют в область "SiO_x", оказываются в окружении избыточного по отношению к ним кремния и формируют $ZrSiO_4$ из SiO_2 в этих слоях, что отражается в уменьшении концентрации SiO₂. Следствием данного явления может быть факт увеличения средней концентрации элементного кремния в МНС отожжённой при 1100°С по отношению к структуре с меньшей температурой отжига, поскольку замещённый цирконием атом кремния в SiO₂ будет высвобождаться. Однако, проследить такое малое изменение в концентрации довольно сложно, учитывая, что возникает необходимость определения влияния субоксидов кремния на выделение элементного кремния. Скачки концентрации элементного кремния при гетеропереходе ZrO₂/SiO_x, а также её снижение при приближении к слоям "ZrO₂" в профилях распределения концентрации элементного кремния отожжённых структур (Рис. 44, Рис. 46), тоже ДЛЯ связанны С чувствительностью метода к конечной толщине исследуемой области. Так, перед началом слоя "SiO_x" аналитический сигнал от приповерхностной области, связанный с элементным кремнием, обусловлен выделениями этого кремния в виде компактных образований или нанокластеров в матрице оксида кремния (IV), так как температура и состав соответствуют данному процессу. Постепенное травление в направлении следующего слоя "ZrO₂" приводит к уменьшению толщины слоя "SiO_x" и, соответственно, доли нанокластеров Si, которые создают сигнал ФЭ чистого кремния, поэтому

наблюдается уменьшение концентрации элементного кремния при достижении слоёв "ZrO₂". Небольшие ступеньки в профиле распределения концентрации элементного кремния (Puc. 46,6), вероятно, обусловлены соответствующим уменьшением концентрации кислорода (аналогичные ступеньки, Puc. 42,в). Можно заметить, что концентрация кислорода снижается непосредственно при прохождении слоёв "ZrO₂", а в слоях "SiO_x" она практически постоянна на некотором уровне для каждого слоя. Это может свидетельствовать о том, что слои "ZrO₂" проявляют свойства барьеров при диффузии кремния и кислорода.

Структура МНС (1000°С) имеет состав слоёв "SiO_x" и "ZrO₂": матрица SiO₂, субоксиды кремния, включения элементного кремния и матрица ZrO₂, ZrSiO₄, субоксиды циркония, соответственно.

Структура МНС (1100°С) имеет состав слоёв "SiO_x" и "ZrO₂": матрица SiO₂ с включениями ZrSiO₄, включения элементного кремния, субоксиды кремния и матрица ZrO₂ с возможным присутствием ZrSiO₄, субоксиды циркония. Основное соединение в области гетеропереходов SiO_x/ZrO₂ – ZrSiO₄.

5.3. Исследования ПЭМ

Исходный и подвергнутый отжигу при 1100°С образцы МНС также исследовались на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F (JEOL) с кремниевым дрейфовым детектором SSD X-Max^N (Oxford Instruments) в методах ВРПЭМ, СПЭМ и ЭДС-НЗ. На рисунке 49 приведены ВРПЭМ-изображения структуры без отжига. Обнаружено, что толщина готовой структуры в 1,2 раза превышает толщину, планируемую по параметрам роста МНС.



Рис. 49. ВРПЭМ-изображения МНС без отжига, видны небольшие слабоконтрастные кристаллизовавшиеся области.

Неотожжённая структура содержит в основном аморфизованный материал слоёв с редкими включениями кристаллической фазы вблизи слоёв "ZrO₂". Наиболее часто регистрируемые межплоскостные расстояния данных фаз

составляют 0,304, 0,298 и 0,291 нм, что соответствует различным модификациям решётки ZrO_2 , а именно тетрагональной (t- ZrO_2) и кубической (c- ZrO_2) сингонии кристаллической решётки. Гораздо реже наблюдаются расстояния 0,188, 0,184 и 0,155 нм, которые могут соответствовать $ZrSiO_4$ и c- ZrO_2 , и 0,263 нм - близкие к моноклинному ZrO_2 (m- ZrO_2). Данные изображения также показывают степень шероховатости гетерограниц, которая в среднем составляет около 2 нм.

На рисунках 50, 51 приведены ВРПЭМ-изображения МНС, подвергнутой высокотемпературному отжигу при 1100°С.



Рис. 50. ВРПЭМ-изображение МНС, подвергнутой высокотемпературному отжигу при 1100°С.

После отжига во всех слоях "ZrO₂" наблюдается образование кристаллической фазы, причём, судя по наличию рисунков Муара, можно говорить о том, что слои состоят из нанокристаллов, размеры которых сопоставимы с толщинами самих слоёв "ZrO₂".



Рис. 51. ВРПЭМ-изображения МНС, подвергнутой высокотемпературному отжигу при 1100°С, а) слои 10/<u>8</u> 16/<u>4</u> и 12/<u>4</u>, б) слои 8/<u>2</u>. Среднее межплоскостное расстояние в кристаллизовавшихся областях выделенных фиолетовым 0,315 нм, красным 0,3 нм, зелёным 0,26 нм, синим 0,185 нм и бирюзовым 0,155 нм цветами.

Судя по ВРПЭМ-изображениям (Рис. 51,а) слои "ZrO₂" толщиной 4 и более эффективно нанометров достаточно кристаллизуются. Среднее межплоскостное расстояние в таких кристаллизовавшихся областях составляет примерно 0,3 нм, что весьма близко к решётке t-ZrO₂. Гораздо реже наблюдаются межплоскостные расстояния 0,185 нм 0,155 нм, близкие к ZrSiO₄, и 0,26 нм – к m-ZrO₂. Ближе к подложке, то есть в тонких слоях " ZrO_2 " (Рис. 51,б), уже не наблюдается такого кристаллического совершенства, при этом доля t-ZrO₂ снижается и увеличивается доля m-ZrO₂. По-прежнему можно наблюдать области 0,185 нм 0,155 нм, которые можно отнести как к $ZrSiO_4$, так и к с- ZrO_2 , но формирование кубического оксида циркония (IV) при таких температурах не наблюдается [97,98], поэтому дальнейшее рассмотрение этой фазы в данных структурах безосновательно. Нанокристаллы c межплоскостным расстоянием 0,3 нм И 0,26 нм наблюдаются только в слоях "ZrO2", поэтому можно говорить, что они образованы тетрагональной и моноклинной фазами оксида циркония (IV). Кристаллизовавшиеся области с расстоянием 0,185 нм (близко ZrSiO₄) наблюдаются не только в слоях "ZrO2", но и в слоях "SiOx", что говорит о том, что они должны относиться к смешанному соединению циркония и кремния, то есть к ZrSiO₄, что соотносится с данными РФЭС, по которым данная фаза была обнаружена повсеместно. Фаза с межплоскостным расстоянием 0,155 нм, также близкая к ZrSiO₄, наблюдается в области 1-го гетероперехода, где наблюдался скачок концентрации ZrSiO₄, определённый методом РФЭС, то есть результаты независимых методов совпали и в данном Образование редких нанокристаллов кремния в случае. окружении аморфизованного материала слоя "SiO_x" (межплоскостное расстояние 0,315 нм) наблюдается только в области слоёв 8/2.

Данные СПЭМ и ЭДС-НЗ исследований отожжённой при 1100°С структуры приведены на рисунке 52.



Рис. 52. СПЭМ-изображение (а) и ЭДС-профиль (б) МНС, подвергнутой высокотемпературному отжигу при 1100°С.

При сопоставлении ВРПЭМ-изображений (Рис. 51) и СПЭМ-изображения (Рис. 52,а) становится заметным то, что толщины слоёв "ZrO₂" в режиме Zконтраста превышают таковые на ВРПЭМ-изображениях, определённые из толщины кристаллизовавшихся областей. Это свидетельствует о том, что происходит соответствующая диффузия атомов Zr из слоёв "ZrO₂" в слои "SiO_x". Данные ЭДС-НЗ (Рис. 52,6) качественно совпали с данными по атомному составу, полученными РФЭС, при этом даже наблюдается разделение слоёв "ZrO₂" толщиной 2 нм, что обусловлено высоким латеральным разрешением метода. Концентрация циркония в слоях "SiO_x" составляет около 2 ат. %. Небольшое несоответствие концентрации элементов на профилях и наличие кремния в слоях "ZrO₂" в методе ЭДС-НЗ связано с отсутствием калибровочных образцов И перепылением кремния С "жертвенных" пластин Si в область измерения при подготовки поперечного шлифа образца для ПЭМ.

Исследования, проведённые методами на основе ПЭМ, позволяют подтвердить изложенную выше модель распределения и формирования химического состава. Более того ВРПЭМ подтверждает формирование ZrSiO₄ не только в слоях "SiO_x" и на гетерограницах SiO_x/ZrO₂, но и

непосредственно в слоях "ZrO₂", что напрямую не следовало из результатов РФЭС-анализа и выдвигалось там как предположение. Также установлено, "ZrO₂" толщиной более 4 нм что слои В основном состоят ИЗ близкорасположенных нанокристаллов t-ZrO₂, между которыми может существовать ZrSiO₄. Слои меньшей толщины (2 нм) состоят из аморфного материала и мелких нанокристаллов t- ZrO_2 и m- ZrO_2 . Поскольку доля $ZrSiO_4$, определяемая методом ВРПЭМ, меньше соответствующей в РФЭС, логично предположить, что большая его часть находится в аморфном состоянии. Доля нанокристаллов кремния, наблюдаемая в слоях 8/2, также не велика, и их соответствует концентрации плотность не элементного кремния, определённого в методе РФЭС. Это свидетельствует о том, что большая их часть либо ещё не кристаллизовалась, возможно, из-за влияния ZrSiO₄, либо находится не в отражающем положении.

5.4. Выводы

В этой главе приведены данные анализа химического состава МНС, подвергнутых ВТО при 1000°С и 1100°С. Проведено сопоставление и дополнение полученных результатов с результатами методов аналитической ПЭМ. Установлено выделение элементного кремния при обеих температурах отжига, но при 1100°С его содержание больше. Показано, что при переходе от температуры отжига 1000°С к 1100°С происходит существенное перераспределение состава. Начинает усиливаться образование новой фазы ZrSiO₄ в слоях "SiO_x" и "ZrO₂", а также в местах гетеропереходов. Преобладает кристаллическое совершенство в слоях "ZrO₂", связанное, в первую очередь, с формированием t-ZrO₂, а также m-ZrO₂. Фаза ZrSiO₄ существует как в кристаллизовавшемся виде, так и в аморфном. Главной особенностью подобных структур при переходе к температурам отжига 1000°С и 1100°С является существенное снижение люминесцентных свойств. По результатам исследований МНС a-SiO_x/ZrO₂ установлено активное слоях "SiO_x", при образование ZrSiO₄ В ЭТОМ фактически доля кристаллизовавшихся НК Si невысока при возросшей доле элементного

кремния. Данный эффект формирования новой фазы приводит к нарушению толщины слоёв "ZrO₂", что негативно влияет на плотность HK Si в слоях "SiO_x".

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

- 1. Приведённый литературный обзор показал актуальность дальнейшего развития систем на основе nc-Si и отставание методов по части анализа химического состава с высоким пространственным разрешением.
- Усовершенствованная методика количественного химического анализа в методе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии способна обеспечить проведение химического анализа соединений структуры с допустимой ошибкой не более 10%.
- Послойное профилирование структур ионным травлением Ar⁺ с параметрами энергии ионов 1 кэВ и углом падения ионного пучка на поверхность образца 45° не приводит к изменению химического состава приповерхностного слоя.
- 4. Имплантация углерода в слои SiO_x с последующим ВТО приводит к существенному изменению состава слоёв, а именно формирование карбид-кремниевых соединений замещает выделение чистого элементного кремния в диэлектрической матрице, а сама матрица переходит из устойчивого состояния SiO₂ к SiO₂+Si₂O₃.
- Использование методики количественного химического анализа позволяет производить оценку размеров НК. Граница минимального размера нанокластеров Si, выявленных с использованием метода РФЭС составляет 1,5 нм, что подтверждается данными ФЛ.
- 6. Переход от температуры ВТО 1000°С к 1100°С является критическим для МНС, содержащих гетеропереходы наноразмерных слоёв а-SiO_x/ZrO₂, т.к. сильная взаимная диффузия компонент приводит к формированию ZrSiO₄ из оксидов матриц SiO₂, SiO_x и ZrO₂, который одновременно существует во всех слоях структуры. Формирование ZrSiO₄ приводит к увеличению выделения элементного кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка и создание перспективных элементов опто- и наноэлектроники являются сложными задачам в силу высокой степени миниатюризации и интеграции компонент. Предшествующие работы в основном концентрировались на системах nc-SiGe/Si и nc-Si/SiO₂, которые достаточно просты, уже хорошо изучены и по ним достигнуты не плохие результаты. Однако, в данных направлениях наметился предел в достигнутых характеристиках и интерес возник к системам НК на основе Si, таким как SiO_x:C⁺ и SiO_x/ZrO₂. Данные системы являются трёхкомпонентными и в следствие этого возникает необходимость проведения качественного химического анализа состава структур, который был не так критически важен для бинарных. Проведение такого анализа с необходимым уровнем пространственного разрешения и последующая интерпретация результатов сложная задача во всех методах, поэтому развитие методов идёт параллельно исследованию структур. В данной работе для решения этой задачи успешно был применён метод РФЭС со специально разработанной методикой количественного химического анализа, что позволило получить достаточно фаз высокой точностью. распределение химических с Полученные профили распределения состава позволили охарактеризовать как состав формирующихся НК, так и их химическое окружение. Полученные данные подтверждены сторонними методами и могут быть использованы для понимания процессов происходящих в подобных системах, более точного расчета зонной структуры всего материала.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает признательность и свою благодарность доценту кафедры ФПО ФФ ННГУ к.ф.-м.н. Д.Е. Николичеву за полезные дискуссии и ценную консультативную помощь при сопровождении работы на СВВ комплексе Omicron Multiprobe RM, магистранту второго года обучения физического факультета С.И. Суродину за непосредственную помощь в проведении ряда экспериментов, к.ф.-м.н. А.В. Ершову за создание структур, А.Н. Михайлову за проведение ионной к.ф.-м.н. имплантации И люминесцентны исследования, аспиранту физического факультета А.С. Пирогову за проведение исследований методами просвечивающей электронной микроскопии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Low-dimensional effects in a three-dimensional system of Si quantum dots modified by high-energy ion irradiation / I. V. Antonova [идр.] // Nanotechnology. – 2009. – Vol. 20. – Р. 185401.

2. Действие быстрых тяжелых ионов на многослойные гетероструктуры Si/SiO₂ / Г. А. Качурин [и др.] // Физика и Техника Полупроводников. – 2013. – Т. 47, Вып. 3. – С. 334-339.

3. Silicon Nanocrystals: Size Matters / J. Heitmann [и др.] // Advanced Materials. – 2005. – Vol. 17, № 7. – Р. 795-803.

4. Nucleation and growth of nanocrystalline silicon studied by TEM, XPS and ESR / K. Sato [и др.] // Applied Surface Science. – 2003. – Vol. 216. – P. 376-381.

5. Formation and evolution of luminescent Si nanoclusters produced by thermal annealing of SiOx films / F. Iacona [и др.] // Journal of Applied Physics. – 2004. – Vol. 95, № 7. – P. 3723-3732.

6. Formation, evolution and photoluminescence properties of Si nanoclusters / S. Boninelli [и др.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2007. – Vol. 19. – P. 225003.

7. Pseudo nanocrystal silicon induced luminescence enhancement in a-Si/SiO₂ multilayers / H. Pei-Gao [и др.] // Chinese Physics. – 2007. – Vol. 16, № 5. – P. 1410-1416.

8. Si rings, Si clusters, and Si nanocrystals – different states of ultrathin SiO_x layers / L. X. Yi [и др.] // Applied Physics Letters. – 2002. – Vol. 81, № 22. – P. 4248-4250.

9. Влияние формирование дозы И режима отжигов на центров люминесценции в SiO₂, имплантированном ионами Si / Г. А. Качурин [и др.] // Физика и Техника Полупроводников. – 1998. – Т. 32, № 11. – С. 1371-1377. 10. Эволюция оптических свойств при отжиге многослойной

нанопериодической системы SiO_x/ZrO₂, содержащей нанокластеры кремния /

А. В. Ершов [и др.] // Физика и Техника Полупроводников. – 2011. – Т. 45, Вып. 6. – С. 747-753.

11. Эволюция структурно-морфологических свойств при отжиге многослойной нанопериодической SiO_x/ZrO_2 , системы содержащей кремния / А.В.Ершов [идр.] // Физика Техника нанокластеры И Полупроводников. – 2014. – Т. 48, Вып. 1. – С. 44-48.

12. Structural and optoelectronical characterization of $Si-SiO_2/SiO_2$ multilayers with applications in all Si tandem solar cells / D. Maestre [μ др.] // Journal of Applied Physics. – 2010. – Vol. 107. – P. 064321.

Сопоставление электрических свойств и фотолюминесценции в зависимости от состава слоев SiO_x, содержащих нанокристаллы кремния / И. В. Антонова [и др.] // Физика и Техника Полупроводников. – 2006. – Т. 40, Вып. 10. – С. 1229-1235.

14. Effects of Si-rich oxide layer stoichiometry on the structural and optical properties of Si QD/SiO₂ multilayer films / X. J. Hao [и др.] // Nanotechnology. – 2009. – Vol. 20. – P. 485703.

15. Synthesis of silicon quantum dot buried SiO_x films with controlled luminescent properties for solid-state lighting / Z. T. Kang [μ др.] // Nanotechnology. – 2006. – Vol. 17. – P. 4477-4482.

16. Optical properties of silicon nanocrystal LEDs / J. De La Torre [идр.] // Physica E. – 2003. – Vol. 16. – Р. 326-330.

17. Microstructural and photoluminescence studies of germanium nanocrystals in amorphous silicon oxide films / W. K. Choi [и др.] // Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 89, № 4. – P. 2168-2172.

18. Optical properties of Si clusters and Si nanocrystallites in high-temperature annealed SiO_x films / T. Inokuma [и др.] // Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 83, N 4. – P. 2228-2234.

19. The structural and luminescence properties of porous silicon / A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott // Journal of Applied Physics. – 1997. – Vol. 82, N_{2} 3. – P. 909-965.

20. Zero-dimensional "excitons" in semiconductor clusters / L. Brus // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1986. – Vol. 22, № 9. – P. 1909-1914.

21. Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials / T. Takagahara, K. Takeda // Physical Review B. – 1992. – Vol. 46. – P. 15578.

22. High Level *Ab Initio* Calculations of the Optical Gap of Small Silicon Quantum Dots / C. S. Garoufalis, A. D. Zdetsis, S. Grimme // Physical Review Letters. – 2001. – Vol. 87. – P. 276402.

23. Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen / M. V. Wolkin [идр.] // Physical Review Letters. – 1999. – Vol. 82. – P. 197.

24. Interband, intraband, and excited-state direct photon absorption of silicon and germanium nanocrystals embedded in a wide band-gap lattice / C. Bulutay // Physical Review B. – 2007. – Vol. 76. – P. 205321.

25. Red spectral shift and enhanced quantum efficiency in phonon-free photoluminescence from silicon nanocrystals / W. D. A. M. de Boer $[\mu \text{ др.}]$ // Nature Nanotechnology. – 2010. – Vol. 5. – P. 878-884.

26. Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si:H / S. Furukawa, T. Miyasato // Physical Review B. – 1988. – Vol. 38. – P. 5726-5729.

27. Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime / S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi // Physical Review B. – 2000. – Vol. 62. – P. 16820.

28. Structure- and spin-dependent excitation energies and lifetimes of Si and Ge nanocrystals from *ab initio* calculations / H.-Ch. Weissker, J. Furthmüller, F. Bechstedt // Physical Review B. – 2004. – Vol. 69. – P. 115310.

29. Electron-hole interactions in silicon nanocrystals / K. Leung, K. B. Whaley // Physical Review B. – 1997. – Vol. 56. – P. 7455-7468.

30. Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites / P. E. Lippens,
M. Lannoo // Physical Review B. – 1989. – Vol. 39. – P. 10935-10942.

31. Size Dependence of Excitons in Silicon Nanocrystals / N. A. Hill,K. B. Whaley // Physical Review Letters. – 1995. – Vol. 75. – P. 1130.

32. Size dependence of lifetime and absorption cross section of Si nanocrystals embedded in SiO₂ / C. Garcia [μ др.] // Applied Physics Letters. – 2003. – Vol. 82, No 10. – P. 1595-1597.

33. Size-Dependent Correlation of the Photoluminescence Lifetime with Si Suboxide States at Si nanocrystal/SiO₂ Interfaces / S. Kim, S.-H. Choi // Journal of Korean Physical Society. – 2008. – Vol. 52, N_{2} 2. – P. 462-465.

34. Quantum Confinement in Size-Selected, Surface-Oxidized Silicon Nanocrystals / W. L. Wilson, P. F. Szajowski, L. E. Brus // Science. – 1993. – Vol. 262. – P. 1242-1244.

35. Optical and electronic properties of Si nanoclusters synthesized in inverse micelles / J. P. Wilcoxon, G. A. Samara, P. N. Provencio // Physical Review B. – 1999. – Vol. 60. – P. 2704.

36. Charge transport in ultrathin silicon rich oxide/SiO₂ multilayers under solar light illumination and in dark conditions / R. A. Puglisi $[\mu \ дp.]$ // Journal of Applied Physics. – 2010. – Vol. 108. – P. 023701.

37. Упорядоченные массивы нанокристаллов кремния в SiO₂: структурные, оптические, электронные свойства / И.В.Антонова [и др.] // Физика и Техника Полупроводников. – 2010. – Т. 44, Вып. 4. – С. 501-506.

38. Photoluminescence from SiO_x thin films: effects of film thickness and annealing temperature / Y. C. Fang [и др.] // Nanotechnology. – 2004. – Vol. 15. – P. 494-500.

39. Observation of the size-dependent blueshifted electroluminescence from nanocrystalline Si fabricated by KrF excimer laser annealing of hydrogenated

amorphous silicon/amorphous-SiN_x:H superlattices / M. Wang [и др.] // Applied Physics Letters. – 1998. – Vol. 72, № 6. – Р. 722-724.

40. Systematic structural and chemical characterization of the transition layer at the interface of NO-annealed 4H-SiC/SiO₂ metal-oxide-semiconductor field-effect transistors / J. A. Taillon [и др.] // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 113. – P. 044517.

41. Laser ablation condensation of polymorphic ZrO₂ nanoparticles: Effects of laser parameters, residual stress, and kinetic phase change / M.-H. Tsai [и др.] // Journal of Applied Physics. – 2006. – Vol. 99. – P. 054302.

42. Atomic layer chemical vapor deposition of ZrO₂-based dielectric films: Nanostructure and nanochemistry / S. K. Dey [и др.] // Journal of Applied Physics.
2003. – Vol. 93, № 7. – Р. 4144-4157.

43. Atomic scale observation of phase separation and formation of silicon clusters in Hf higk-*k* silicates / E. Talbot [и др.] // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 111. – P. 103519.

44. Silicon nanocrystals on amorphous silicon carbide alloy thin films: Control of film properties and nanocrystals growth / J. Barbé [и др.] // Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 522. – P. 136-144.

45. Термическая эволюция морфологии, структуры и оптических свойств многослойных нанопериодических систем, полученных путем вакуумного испарения SiO и SiO₂ / A. B. Ершов [и др.] // Физика и Техника

Полупроводников. – 2013. – Т. 47, Вып. 4. – С. 460-465.

46. Mechanism of GaN quantum dot overgrowth by $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$: Strain evolution and phase separation / M. Korytov [μ др.] // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 111. – P. 084309.

47. Electron energy-loss spectroscopy of boron-doped layers in amorphous thin film silicon solar cells / M. Duchamp [и др.] // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 113. – P. 093513.

48. Quantitative determination of the clustered silicon concentration in substoichiometric silicon oxide layer / C. Spinella [и др.] // Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 87. – P. 044102.

49. Coherent Bremsstrahlung effect observed during STEM analysis of dopant distribution in silicon devices using large area silicon drift EDX detectors and high brightness electron source / R. Pantel // Ultramicroscopy. – 2011. – Vol. 111. – P. 1607-1618.

50. ESCA as a method of surface analysis / S. Hüfner // Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. – 1978. – Vol. 291, № 2. – P. 97-107.

51. Direct observation of resistive switching memories behavior from nc-Si embedded in SiO₂ at room temperature / G. Xia $[\mu \ дp.]$ // Journal of Non-

Crystalline Solids. – 2012. – Vol. 358. – P. 2348-2352.

52. The formation of Er-oxide nanoclusters in SiO_2 thin films with excess Si /

A. Thogersen [и др.] // Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol. 106. – P. 014305.

53. NanoESCA: a novel energy filter for imaging X-ray photoemission spectroscopy / M. Escher [и др.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2005. – Vol. 17. – P. S1329-S1338.

54. Введение в вторично-ионную масс-спектрометрию (ВИМС) / Г. Вернер //
Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Дж. Маан [и др.]; Под
ред. Л. Фирмэнса, Дж. Вэнника, В. Декейсера; Пер. с англ. под ред. д.ф.-м.н.
В. И. Раховского. – М.: Мир, 1981. – Разд. 8. – С. 345-464.

55. Technoinfo [электронный pecypc] // TOF.SIMS 5. Доступно на: http://www.technoinfo.ru/technoinfo/products/da/2/files/1268229774884.pdf. (дата обращения: 22.05.2013).

56. Особенности применения метода ВИМС для исследования диэлектриков: заряд на поверхности образца в одномерной модели / В. Т. Барченко,

О. Г. Вендик, Л. С. Ильинский // Журнал Технической Физики. – 1990. –

Т. 60, Вып. 5. – С. 136-141.

57. Интерпретация спектров / Д. Бриггс, Дж. К. Ривьер // Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / М. П. Сих [и др.]; Под ред. Д. Бриггс, М. П. Сих; Пер. с англ. А. М. Гофман [и др.]. – М.: Мир, 1987. – Гл. 3. – С. 107-159.

 Оборудование / Дж. К. Ривьер // Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / М. П. Сих [и др.]; Под ред. Д. Бриггс, М. П. Сих; Пер. с англ. А. М. Гофман [и др.]. – М.: Мир, 1987. – Гл. 2. – С. 29-106.

59. Техника сверхвысокого вакуума / Дж. Уэстон; Пер. с англ. к.ф.-м.н.

М. В. Фоминой. – М.: Мир, 1988. – 366 с.

60. Handbook of Auger Electron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Identification and Interpretation of Auger Electron Spectroscopy Data / L. E. Davis [и др.]. – 2-nd ed. – Eden Prairie, Minnesota: Physical Electronics Industries, Inc., 1976. – 253 p.

61. Handbook of Auger Electron Spectroscopy / Т. Sekine [и др.]. – Tokyo: JEOL, 1982. – 189 р.

62. The first stages of oxidation of a-Si: a study of the Si L_{2,3}VV Auger lineshape /
R. Vidal, M. C. G. Passeggi // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1989. –
Vol. 1. – P. 5783-5792.

63. Study of surface segregation of Si on palladium silicide using Auger electron spectroscopy / S. Abhaya [и др.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2004. – Vol. 37. – P. 3140-3144.

64. Структурная электронография / Б. К. Вайнштейн; Отв. ред. проф.

3. Г. Пинскер. – М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1956. – 314 с.

65. Особенности морфологии и структура нанокристаллических пленок кубического карбида кремния, выращиваемых на поверхности Si /

Л. К. Орлов [и др.] // Физика Твёрдого Тела. – 2009. – Т. 51, Вып. 5. – С. 1018-1023. 66. Application of lattice strain analysis of semiconductor device by nano-beam diffraction using the 300 kV Cold-FE TEM / T. Sato [и др.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – Vol. 241. – P. 012014.

67. Improving Accuracy and Precision of Strain Analysis by Energy-Filtered Nanobeam Electron Diffraction / A. Hähnel [и др.] // Microscopy and Microanalysis. – 2012. – Vol. 18. – P. 229-240.

68. Improved precision in strain measurement using nanobeam electron diffraction

/ A. Béché [и др.] // Applied Physics Letters. – 2009. – Vol. 95. – Р. 123114.

69. XANES, USXES and XPS investigations of electron energy and atomic structure peculiarities of the silicon suboxide thin film surface layers containing Si nanocrystals / V. A. Terekhov [и др.] // Surface and Interface Analysis. – 2010. – Vol. 42. – P. 891-896.

70. Exciton-light coupling and polaritons in SiC nanocrystals /

M. Morales Rodriguez, G. Polupan, T. V. Torchynska // Physica E. – 2013. – Vol. 51. – P. 19-23.

71. Electric-pulse discharge as a novel technique to synthesize β -SiC nanocrystallites from liquid-phase organic precursors / K. Du [μ др.] // Materials Research Bulletin. – 2008. – Vol. 43. – P. 120-126.

72. Комбинационное рассеяние света и строение кубических твёрдых растворов на основе диоксидов циркония и гафния / Ю. К. Воронько,

А. В. Горбачев, А. А. Соболь // Физика Твёрдого Тела. – 1995. – Т. 37, № 7. –
С. 1939-1952.

73. Спектроскопия комбинационного рассеяния света и электроотражение самоорганизованных SiGe-наноостровков, сформированных при различных температурах / М. Я. Валах [и др.] // Физика Твёрдого Тела. – 2005. – Т. 47, Вып. 1. – С. 54-57.

74. Компонентный состав и упругие напряжения в многослойных структурах с наноостровками Si_{1-x}Ge_x / М. Я. Валах [и др.] // Физика Твёрдого Тела. – 2004. – Т. 46, Вып. 1. – С. 88-90.

75. Фотолюминесценции слоев SiO₂, имплантированных ионами Si⁺ и отожженных в импульсном режиме / Г. А. Качурин [и др.] // Физика и Техника Полупроводников. – 1997. – Т. 31, № 6. – С. 730-734.

76. О формировании нанокристаллов кремния при отжиге слоев SiO₂, имплантированных ионами Si / Γ. А. Качурин [и др.] // Физика и Техника Полупроводников. – 2002. – Т. 36, Вып. 6. – С. 685-689.

77. Сравнительные характеристики спектров комбинационного рассеяния света пленок графена на проводящих и полуизолирующих подложках 6*H*-SiC
/ Р. В. Конакова [и др.] // Физика и Техника Полупроводников. – 2013. –
Т. 47, Вып. 6. – С. 802-804.

78. Количественная оже-электронная и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия / М. П. Сих // Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / М. П. Сих [и др.]; Под ред. Д. Бриггс, М. П. Сих; Пер. с англ. А. М. Гофман [и др.]. – М.: Мир, 1987. – Гл. 5. – С. 203-243.

79. Электрон-электронные взаимодействия и чувствительность к глубине в электронной спектроскопии / Л. Фелдман, Д. Майер // Основы анализа поверхности и тонких плёнок / Л. Фелдман, Д. Майер; Пер. с англ.

В. А. Аркадьев, Л. И. Огнев; Под. ред. В. В. Белошицкого. – М.: Мир, 1989. – Гл. 6. – С. 129-155.

80. Fundamentals of Nanoscale Film Analysis / T. L. Alford, L. C. Feldman,

J. W. Mayer. – NY.: Springer Science+Business Media, Inc., 2007. – 330 p.

81. Электронная спектроскопия / К. Зигбан [и др.]; Пер. с англ. под ред.

И. Б. Боровской. – М.: Мир, 1971. – 493 с.

82. Introduction to Photoelectron Spectroscopy (Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications) / P. K. Ghosh. – NY.:
Wiley-Interscience Publishers, 1983. – 377 p.

83. Bonding and XPS chemical shifts in $ZrSiO_4$ versus SiO_2 and ZrO_2 : Charge transfer and electrostatic effects / M. J. Guittet, J. P. Crocombette, M. Gautier-Soyer// Physical Review B. – 2001. – Vol. 63. – P. 125117.

84. Handbooks of monochromatic XPS spectra. Volume 1. The elements and native oxides / Ed. by B. V. Crist. – Ames, Iowa: XPS International Inc., 1999.

85. Handbooks of monochromatic XPS spectra. Volume 2. Commercially pure binary oxides and a few common carbonates and hydroxides / Ed. by B. V. Crist. – Mountain View, CA: XPS International LLC, 2005.

86. NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1 [электронный ресурс] / Data comp. and eval. by A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom, C. J. Powell // NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Доступно на: http://srdata.nist.gov/xps. (дата обращения: 15.04.2012).

87. Spectral Data Processor v. 4.3 [электронный ресурс] // Spectral Data Processor (32 bit version). Доступно на: http://www.xpsdata.com. (дата обращения: 10.03.2008).

88. Обработка данных в рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии /

П. М. А. Шервуд // Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / М. П. Сих [и др.]; Под ред. Д. Бриггс,

М. П. Сих; Пер. с англ. А. М. Гофман [и др.]. – М.: Мир, 1987. – Прил. 3. – С. 497-529.

89. SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter [электронный ресурс] / J. F. Ziegler // PARTICLE INTERACTIONS WITH MATTER. Доступно на: http://www.srim.org. (дата обращения: 12.02.2010).

90. Термодинамика и кинетика диффузии в твёрдых телах / Б. С. Бокштейн,

С. З. Бокштейн, А. А. Жуховицкий. – М.: Металлургия, 1974. – 280 с.

91. Энергии разрыва химических связей. Потенциал ионизации и сродство к электрону. Справочник / В. И. Веденеев [и др.]. – М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1962. – 216 с.

92. Тонкие плёнки карбонитридов кремния и бора: синтез, исследование

состава и структуры / Н. И. Файнер, М. Л. Косинова, Ю. М. Румянцев // Российский Химический Журнал. – 2001. – Т. XLV, № 3. – С. 101-108. 93. Self-organized growth and optical emission of silicon-based nanoscale β -SiC quantum dots / X. L. Wu [и др.] // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94, № 8. – Р. 5247-5251.

94. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data For Use In X-Ray Photoelectron Spectroscopy / C. D. Wagner [и др.]; Ed. by G. E. Muilenberg. – Eden Prairie, Minnesota: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, 1979. – 190 p.

95. Investigations of the SiO_2/Si interface. I. Oxidation of a clean Si(100) surface using photoemission spectroscopy with synchrotron radiation / M. Nakazawa,

S. Kawase, H. Sekiyama // Journal of Applied Physics. – 1989. – Vol. 65, № 10. – P. 4014-4018.

96. Сравнительное исследование люминесцентных свойств многослойных нанопериодических структур a-Si/ZrO₂ и a-SiO_x/ZrO₂, подвергнутых высокотемпературному отжигу и гидрогенизации / А. В. Ершов [и др.] // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2009. – № 4. – С. 45-52.

97. High temperature stability in lanthanum and zirconia-based gate dielectrics / J.-P. Maria [и др.] // Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 90, № 7. – Р. 3476-3482.

98. Materials characterization of ZrO_2 –SiO₂ and HfO₂–SiO₂ binary oxides deposited by chemical solution deposition / D. A. Neumayer, E. Cartier // Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 90, No 4. – P. 1801-1808.