

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОТЖИГОВ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СОСТАВ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ И $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ ПО ДАННЫМ СИНХРОТРОННЫХ XANES ИССЛЕДОВАНИЙ

©2018 Д. А. Коюда¹, В. А. Терехов¹, А. В. Ершов², Е. В. Парина¹, А. К. Пислярук¹,
И. А. Карбанова², С. Ю. Турищев¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,

пр. Гагарина, 23, 603950 Нижний Новгород, Россия

e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 30.07.2018

Аннотация. В работе с использованием синхротронного метода спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения изучено влияние высокотемпературных отжигов в области температур от 500 до 1100 °С на изменение электронного строения и состава многослойных нанопериодических структур $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$. Наблюдаемые различия в тонкой структуре синхротронных спектров кремния объясняются различным окислением кремниевых нанослоев уже в исходных структурах. Показана возможность упорядочения в расположении атомов кремния слоев многослойных нанопериодических структур $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ при максимальной температуре отжига.

Ключевые слова: многослойные нанопериодические структуры, нанокристаллы, кремний, оксиды кремния, электронное строение, фазовый состав, синхротронное излучение, XANES.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/585>

ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия фотолюминесцентных свойств пористого кремния в видимой области спектра [1] при комнатной температуре изучение наноструктур на основе Si остается одним из активно развивающихся направлений современных экспериментальных и теоретических исследований. Несколько позже, чем для пористого кремния, светоизлучающие свойства также были продемонстрированы для массивов кремниевых наночастиц [2]. Эти открытия позволили считать системы, содержащие светоизлучающие наноструктуры на основе кремния, перспективными для создания приборов опто- и нанoeлектроники в рамках промышленной кремниевой технологии. Тем не менее, до настоящего времени остаются актуальными вопросы, связанные со стабильностью фазового состава и, как следствие, светоизлучающих свойств подобных систем. Чрезвычайно важной является необходимость осуществления эффективного кон-

троля размеров люминесцирующих частиц. Эта задача требует применения новых технологических подходов для формирования систем, содержащих нанокристаллы кремния (nc-Si).

Многослойные нанопериодические структуры (МНС) типа $a\text{-Si}/\text{диэлектрик}$ или $a\text{-SiO}_x/\text{диэлектрик}$ являются перспективными с точки зрения формирования наноразмерного кремния. Во-первых, в процессе высокотемпературного (1000–1100 °С) отжига за счет атомной диффузии, коалесценции и кристаллизации в нанослоях, содержащих кремний, могут формироваться области кристаллической фазы кремния, разделенные либо дефектами двойникования, либо прослойками широкозонного диэлектрика [2–5]. При этом nc-Si частицы могут быть упорядочены в направлении роста, а их размеры ограничены толщиной $a\text{-Si}$ (или $a\text{-SiO}_x$) нанослоев МНС. Во-вторых, вариация размеров формирующихся наночастиц кремния и возможность задания их количества изменением числа

кремнийсодержащих слоев в МНС позволяют регулировать спектральное положение и интенсивность люминесценции [2–5]. Третьей особенностью можно считать возможность изменения материала широкозонного диэлектрика, например SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 и т.д., что позволяет управлять величинами разрывов зон на гетерогранице Si (или *nc-Si*)/диэлектрик, а также регулировать эффективную величину диэлектрической проницаемости наноструктуры как оптической среды [5–7]. Ранее мы сообщали об образовании нанокластеров и нанокристаллов кремния в МНС типа $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [5–10]. В настоящей работе исследованы структуры, в которых в качестве широкозонного диэлектрика, разделяющего кремнийсодержащие слои, выступает ZrO_2 . Диоксид циркония является диэлектриком с высокой диэлектрической проницаемостью ($k = 25$), обладает высокой электрической прочностью (15–20 МВ/см), широкой запрещенной зоной (~ 5 эВ) и считается перспективным в разных приложениях полупроводниковой технологии [11].

Для исследования влияния высокотемпературного отжига многослойных наноструктур на их макросвойства принципиально важны знания об атомном и электронном строении, составе и структуре изучаемых нанообъектов. При этом важно использовать неразрушающие методы, чувствительные к составу и структуре поверхности и границ раздела образцов. К таковым относятся методы рентгеновской спектроскопии, в том числе использующие высокоинтенсивное синхротронное излучение, в частности спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES - X-ray absorption near edge structure), чувствительная к локальному окружению атомов заданного сорта (в нашем случае кремния). В наших предыдущих работах [8–10] была показана эффективность применения данного метода для диагностики формирования нанокристаллов *nc-Si* в подобных структурах.

В настоящей работе представлены результаты XANES исследования вблизи К-края рентгенов-

ского поглощения кремния в многослойных нанопериодических кремниевых структурах с ZrO_2 в качестве широкозонного диэлектрика, а именно – МНС $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных образцов использовались МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ и $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$, полученные последовательным осаждением соответствующих материалов методом испарения в вакууме. Подложками служили пластины кремния марки КЭФ-4.5 (100). Для получения МНС из нанослоев $a\text{-Si}$ и ZrO_2 был использован электронно-лучевой испаритель. Для второго типа структур, $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, ультратонкие слои $a\text{-SiO}_x$ получали резистивным испарением из танталовой эффузионной ячейки, а нанослой ZrO_2 – методом электронно-лучевого испарения. Детальную информацию по получению МНС можно найти в [12]. Параметры полученных МНС приведены в табл. 1.

После напыления образцы обоих типов МНС разделялись на чипы, которые были отожжены в интервале температур от 500 до 1100 °С в течение 30 мин в среде газообразного азота с целью изучения возможности формирования массивов нанокластеров (и/или нанокристаллов) кремния. Для системы $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ высокотемпературный отжиг должен приводить к реакции диспропорционирования $2\text{SiO}_x \rightarrow x\text{SiO}_2 + (2-x)\text{Si}$, коалесценции кремния в аморфные нанокластеры с последующей кристаллизацией [4, 7]. В кремниевых слоях МНС $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ под действием высоких температур можно ожидать эффекты локального атомного упорядочения и преобразование исходной аморфной структуры нанослоев $a\text{-Si}$ в систему, содержащую *nc-Si* [13].

Экспериментальные рентгеновские спектры XANES вблизи К-краев поглощения кремния были получены на синхротроне SRC (Synchrotron Radiation Center) Университета Висконсин - Мэдисон, г. Стоутон, США. Для регистрации тонкой структуры спектров при энергиях квантов ~ 1840 эВ использовался канал вывода синхротронного излучения DCM (Double Crystal Monochromator), оснащенный уникальным двухкристалльным $\text{InSb}(111)/$

Таблица 1. Геометрические параметры исходных образцов МНС

[Table 1. Geometric parameters of the initial MNS samples]

Обозначение образцов (верхний слой подчеркнут) [Designation of samples (the top layer is underlined)]	Число слоев [Number of layers]	Толщина ZrO_2 , нм [The thickness of ZrO_2 , nm]	Толщина $a\text{-Si}$ ($a\text{-SiO}_x$), нм [The thickness of $a\text{-Si}$ ($a\text{-SiO}_x$), nm]	Общая толщина МНС, нм [Total thickness of MNS, nm]
<u>$a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$</u>	34	2	8	~ 190
<u>$a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$</u>	43	2	8	~ 230

SiO₂ (1010) монохроматором, позволяющим получить высокоразрешенные спектры в диапазоне энергий от 1600 до 3700 эВ [14, 15]. При регистрации Si K спектров XANES на канале DCM глубина анализа составляла ~ 65 нм [14, 16] при вакууме в экспериментальной камере ~ 10⁻⁸ Торр и аппаратном уширении ~ 1 эВ.

Согласно [17], спектр тонкой структуры края рентгеновского поглощения в мягкой области спектра можно получить путем регистрации полного квантового выхода электронов (TEY - total electron yield) внешнего рентгеновского фотоэффекта. Методически, в режиме TEY фото- и оже-электроны регистрируются при помощи канального умножителя либо, как в нашем случае, измеряется ток, возникающий при компенсации выхода электронов с поверхности образца.

В качестве эталонов использовали: пластину монокристаллического кремния, пленку аморфного кремния, слои термической пленки SiO₂ толщиной 20 нм, а также порошки диоксида кремния и силиката циркония.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для более точной интерпретации особенностей ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения кремния изучаемых МНС регистрация спектров XANES вблизи Si K краев проводилась в рамках одного синхротронного эксперимента совместно с регистрацией Si K XANES данных эталонных образцов. Распределение основных спектральных особенностей XANES Si K спектров для эталонных образцов кремния и его соединений (за исключением силиката циркония), использованных нами, хорошо известны и были неоднократно описаны, [14, 18–19]. В рамках проведенных исследований нами были зарегистрированы Si K спектры XANES для эталонов: монокристаллического кремния (*c*-Si) и аморфного кремния (*a*-Si), покрытых естественным SiO₂ толщиной ~ 2 нм; термически выращенной пленки SiO₂ толщиной 20 нм на пластине *c*-Si, порошков SiO₂ (производство Alfa Aesar) и силиката циркония ZrSiO₄ (Sigma Aldrich). Силикат циркония в качестве одного из эталонов выбран не случайно. В одной из предыдущих работ [6] при анализе эволюции МНС типа *a*-SiO_x/ZrO₂ было сделано предположение о возможном образовании ZrSiO₄ под действием ВТО, потому было бы логично предположить вероятное его формирование и в структурах типа *a*-Si/ZrO₂.

Главный пик К-края поглощения элементарного кремния в спектрах XANES (максимум А) со-

ответствует энергии ~ 1842 эВ, тогда как главный максимум К-края поглощения SiO₂ (максимум В) значительно сдвинут в сторону больших энергий до ~ 1848 эВ, что соответствует большей ширине запрещенной зоны SiO₂.

Наличие особенности В при 1848 эВ на всех спектрах XANES кристаллического и аморфного кремния вызвано присутствием естественного оксида на поверхности кремния во всех, без исключения, образцах. Для порошка диоксида кремния мы наблюдаем на К-спектре лишь максимум В (рис. 1), тогда как при толщине пленки в 20 нм хорошо наблюдаются пики поглощения подложки *c*-Si (максимум А) и SiO₂ (максимум В). Следующий максимум С при энергии налетающих фотонов ~ 1852 эВ характерен только для тонкой струк-

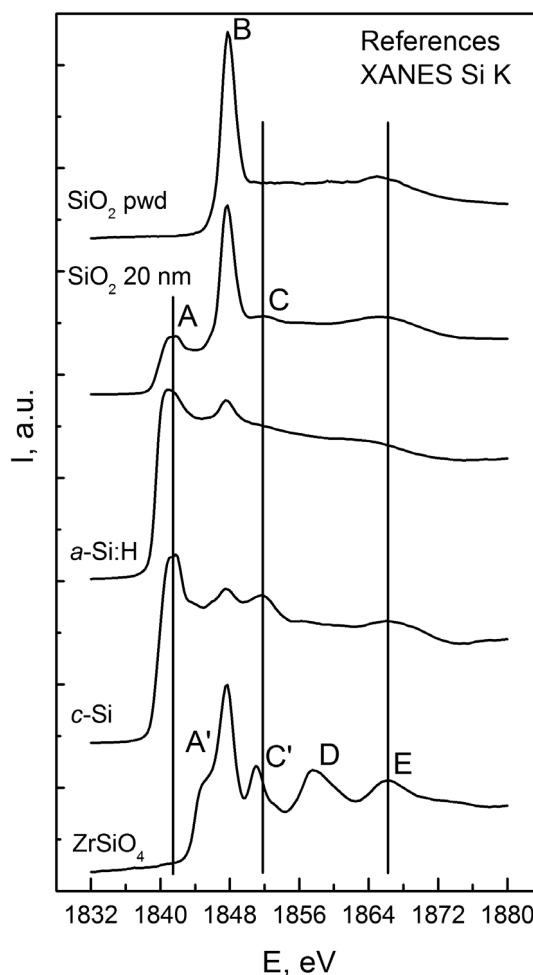


Рис. 1. Si K спектры XANES эталонных образцов: силиката циркония ZrSiO₄, *c*-Si, *a*-Si:H, 20 нм термической пленки и порошка SiO₂

[Fig. 1. XANES Si K spectra of the reference samples: zirconium silicate ZrSiO₄, *c*-Si, *a*-Si:H, 20 nm thermally grown SiO₂ film and SiO₂ powder]

туры поглощения кристаллического кремния *c*-Si и обусловлен многочастичным рассеянием на атомах упорядоченного кремния [19]. Таким образом, наличие указанных спектральных особенностей тонкой структуры Si K-спектра XANES позволяет однозначно разделить элементарный кремний и его диоксид SiO₂, более того, определить наличие локального порядка в структурной сетке атомов кремния анализируемого слоя поверхности.

Наконец, нами был зарегистрирован спектр поглощения K края кремния для силиката циркония ZrSiO₄. В самом деле, при образовании переходного слоя в процессе формирования МНС участвуют атомы кремния, циркония и кислорода, что делает вполне вероятным образование этого соединения. На сегодняшний день литературные данные по XANES Si K краям для ZrSiO₄ неизвестны. Распределение особенностей тонкой структуры K-спектра XANES кремния для силиката циркония существенным образом отличается от данных, приведенных выше для структур “кремний-кислород”, и позволяет однозначно идентифици-

ровать наличие ZrSiO₄ в составе изучаемого образца по присутствию максимума D, свойственного только этому соединению. Наблюдаемая для силиката циркония спектральная особенность С' по своему энергетическому положению отличается от особенности С, присущей монокристаллическому кремнию, в котором атомы кремния по тетраэдру окружены такими же атомами Si. В случае же ортосиликата ZrSiO₄ атомы кремния по тетраэдру окружены атомами кислорода. Однако из-за малого различия в энергетическом положении максимумов С и С' идентификация принадлежности этого пика, вызванного эффектами многочастичного рассеяния на атомах кремния и потому обладающего малой интенсивностью, может быть затруднена. Отметим, что согласно [18], особенность А' может быть свойственна и субоксидам кремния, и наконец, особенность Е также проявляется для оксидов кремния (Рис. 1).

Перейдем к рассмотрению данных, зарегистрированных для изученных МНС. На рис. 2 представлены Si K спектры XANES образцов МНС типа *a*-Si/ZrO₂.

Для всех спектров, зарегистрированных для исходных и отожженных образцов, наблюдается характерный вид края поглощения в области энергий квантов ~ 1842 эВ, свидетельствующий о наличии элементарного кремния на глубине анализа до 65 нм [14, 16]. В исходном (неотожженном) образце относительная интенсивность этого края достаточно велика, что обусловлено наличием *a*-Si в качестве верхнего слоя для данного типа МНС. Далее, увеличение температуры отжига вплоть до 900 °С сопровождается плавным, но незначительным понижением вклада элементарного кремния в состав изученных МНС, что выражается в последовательном уменьшении относительной интенсивности особенности А (рис. 1) и в соответствующем росте вклада особенности диоксида кремния В. Таким образом, вклад электронных состояний элементарного кремния незначительно уменьшается до температуры модификации МНС 900 °С включительно, что сопровождается доокислением атомов кремния. При этом для всех образцов МНС *a*-Si/ZrO₂, кроме отожженного при максимальной температуре, не наблюдается особенности С (рис. 1), характерной для упорядочения в структурной сетке атомов кремния. Таким образом, вплоть до температуры отжига 900 °С не отмечается заметного упорядочения кремниевых атомов в слоях МНС, а наблюдаются лишь изменения общего вклада “элементарного” кремния

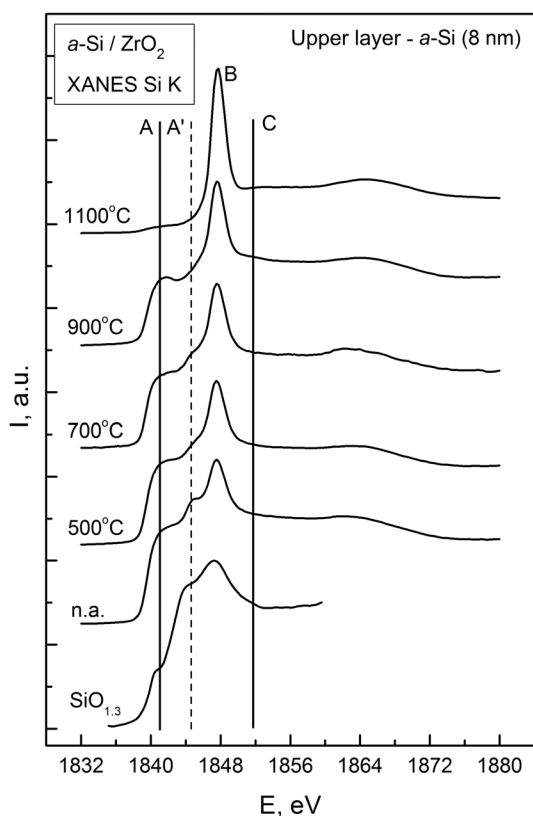


Рис. 2. Si K спектры XANES МНС типа *a*-Si/ZrO₂, отожженных в широком диапазоне температур, а также Si K спектр XANES SiO_{1,3} [18]

[Fig. 2. XANES Si K spectra of the *a*-Si/ZrO₂ MNS, annealed in the wide temperature range, and XANES Si K spectrum of SiO_{1,3} [18]]

в состав анализируемого слоя МНС в результате его окисления.

При максимальной температуре отжига наблюдается резкое падение интенсивности структуры края поглощения элементарного кремния (1842 эВ, рис. 2), и трансформация этого края в слабый «наплыв». Данный факт свидетельствует о том, что в пределах глубины зондирования элементарный кремний все еще присутствует даже после отжига при максимальной температуре, но в гораздо меньшем количестве, по сравнению с остальными образцами данной серии. Таким образом, энергетическое положение спектральных особенностей, наблюдаемых в спектрах МНС, отожженных вплоть до температуры 900 °С включительно, соответствует аморфной фазе кремния, его субоксидам и SiO_2 . Сопоставление с экспериментальными данными для эталонных образцов (рис. 1) позволяет заметить, в первую очередь по наличию доминирующей особенности В, что спектр квантового выхода для образца, отожженного при 1100 °С, максимально схож с Si K спектром XANES для порошка диоксида кремния (рис. 1). Это свидетельствует о том, что термический отжиг МНС при максимальной температуре приводит к существенным изменениям в глубоких слоях структур, приводящих, в основном, к образованию в них оксида кремния SiO_2 высокой плотности упаковки тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, свойственной термическим оксидам.

Далее, сопоставляя зарегистрированные спектры МНС (рис. 2) с данными эталонных образцов (рис. 1), необходимо отметить четко выраженную спектральную особенность А' при энергии фотонов ~ 1845 эВ в спектре неотожженного образца $a\text{-Si/ZrO}_2$. С ростом температуры отжига данная особенность трансформируется, переходя в наплыв, который становится едва заметным при достижении температуры отжига МНС в 900 °С. Изменения спектральной особенности А' в результате отжига мы не можем связать с образованием силиката циркония на гетерограницах МНС в силу отсутствия характерного для ZrSiO_4 экстремума D (рис. 1, нижний спектр) и считаем более вероятным вклад субоксидов кремния в электронно-энергетический спектр.

Ранее нами было показано [12], что поверхностные слои $a\text{-Si}$ даже в исходных МНС данного типа взаимодействовали с остаточным кислородом уже на этапе формирования и содержали субоксиды кремния SiO_x со значениями x менее 2. Анализ литературных данных позволил обнаружить Si K спектры XANES, зарегистрированные для пленок SiO_x с различной стехиометрией, полученных *in*

situ в сверхвысоком вакууме в той же экспериментальной камере, в которой затем происходила регистрация их спектров квантового выхода [18]. На рис. 2 вместе с исследуемыми МНС приведен Si K спектр XANES для $\text{SiO}_{1.3}$ (нижний спектр) [18], который по распределению относительной интенсивности основных особенностей электронно-энергетического спектра достаточно близок к данным, зарегистрированным нами для неотожженного образца МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$. Это наблюдение, а также постепенное исчезновение электронных состояний субоксида кремния с ростом температуры отжига ($h\nu \sim 1845$ эВ) подтверждает тот факт, что слои аморфного кремния, формирующие МНС, окисляются уже в процессе их образования и представляют собой субоксид SiO_x изначально со значением x , близким к 1. С увеличением температуры отжига аморфные нанослои субоксида кремния доокисляются, что приводит к плавному исчезновению особенности А' наряду с одновременным незначительным перераспределением относительных интенсивностей пиков А (элементарный кремний) и В (диоксид кремния).

Стоит отметить, что в предыдущей работе [12] при анализе Si $L_{2,3}$ спектров экспериментальных образцов исходные структуры МНС сопоставлялись нами с субоксидом кремния другой степени окисления (стехиометрии), а именно $\text{SiO}_{1.7}$. Данное расхождение может быть объяснено следующим образом. В МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$ верхний слой представляет собой аморфный кремний, покрытый естественным оксидом толщиной ~ 2 нм. Таким образом, в случае регистрации Si $L_{2,3}$ данных XANES в итоговый регистрируемый спектр с глубины информативного слоя ~ 5 нм свой вклад вносят SiO_2 и субоксид кремния толщиной ~ 3 нм со стехиометрией более низкого порядка, т.е. предположительно $\text{SiO}_{1.3}$.

С учетом значения глубины информативного слоя вклад в спектры XANES, представленные на рис. 2, вносят 7 бислоев МНС, большая часть которых должна быть защищена от естественного доокисления при хранении в лабораторных условиях. Однако максимальная температура отжига МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$ в 1100 °С приводит к фактически полному окислению атомов кремния в слое толщиной, равной глубине анализа в области К краев поглощения Si. Столь радикальное изменение тонкой структуры и, соответственно, физико-химического состояния кремниевых слоев, составляющих МНС, представляется возможным объяснить лишь трансформацией кремниевых слоев, то есть в процессе отжига появляется доступ кислорода из оста-

точной атмосферы и происходит образование диоксида кремния. Можно также допустить частичное окисление кремния в результате взаимодействия его с оксидом циркония ZrO_2 .

Перейдем к рассмотрению Si K спектров XANES МНС типа $a-SiO_x/ZrO_2$ (рис. 3). Спектр неотожженного образца так же, как и в случае МНС типа $a-Si/ZrO_2$, характеризуется наличием спектральной особенности А' при энергии ~ 1845 эВ, относимой нами к субоксидам кремния. Однако в отличие от предыдущего случая, она выражена не так явно. Тем не менее, так же, как и в спектрах МНС с нанослоями аморфного кремния, ее присутствие надежно прослеживается в тонкой структуре зарегистрированных спектров вплоть до температуры отжига в $700^\circ C$ включительно. Сопоставление данных тонкой структуры XANES К краев, полученных для изучаемых МНС со спектрами оксидов кремния, представленными в [18], позволяет сделать вывод, что данная спектральная особенность в районе 1845 эВ действительно соответствует су-

боксиду кремния, который в случае МНС данного типа по стехиометрии близок к $SiO_{1.7}$.

Также стоит отметить, что для данного типа МНС отмечается наличие структуры при 1842 эВ, обусловленной элементарным кремнием, образующимся в результате распада SiO на SiO_2 и Si , но количество кремния заметно меньше, чем в предыдущих структурах с нанослоями $a-Si$. Но при отжиге количество элементарного кремния быстро спадает. В то же время особенность А (рис. 3) в значительной степени теряет свою интенсивность, по сравнению с динамикой ее понижения при росте температур отжига от исходного образца до $900^\circ C$. При этом особенность субоксида кремния А' для образца, отожженного при $1100^\circ C$, однозначно не детектируется. Такое перераспределение относительных интенсивностей А, А' и В позволяет сделать предположение о доокислении кремнийсодержащих слоев в МНС $a-SiO_x/ZrO_2$ при отжиге с максимальной температурой. Однако более плавное изменение относительной интенсивности особенности А с ростом температуры для этого типа МНС не позволяет говорить о резком изменении (вплоть до возможного разрушения) структуры МНС типа $a-SiO_x/ZrO_2$ в отличие от МНС типа $a-Si/ZrO_2$. По нашему мнению, доокисление МНС $a-SiO_x/ZrO_2$ при $1100^\circ C$ может быть связано с завершённым диспропорционированием SiO_x , приводящим к образованию нанокристаллов Si , окруженных межслоем SiO_2 . В то же время понижение интенсивности особенности А при максимальной температуре отжига может быть связано с доступом атмосферного кислорода к верхнему нанослою SiO_x и его трансформацией в SiO_2 . При этом в остальных кремнийсодержащих нанослоях нанокристаллы кремния сохраняются (особенности А и С, рис. 3). С учетом того, что глубина зондирования XANES для К краев кремния составляет ~ 65 нм, таких слоев будет не менее шести.

Наконец, сопоставляя полученные результаты с данными для эталонов (рис. 1), отметим отсутствие следов образования силикатов в МНС с межслоями $a-SiO_x$. Также стоит отметить, что согласно результатам, полученным при изучении влияния температурного отжига на взаимодействие кремниевого слоя с ZrO_2 [20], в структурах типа $a-Si/ZrO_2$ вероятно образование силицида циркония при температуре в $1100^\circ C$. В случае МНС $a-Si/ZrO_2$ присутствие силицида безусловно требует отдельного подтверждения, однако оно вполне обосновано. В первых, в МНС типа $a-Si/ZrO_2$ количество доступных для образования $ZrSi_2$ атомов кремния, не свя-

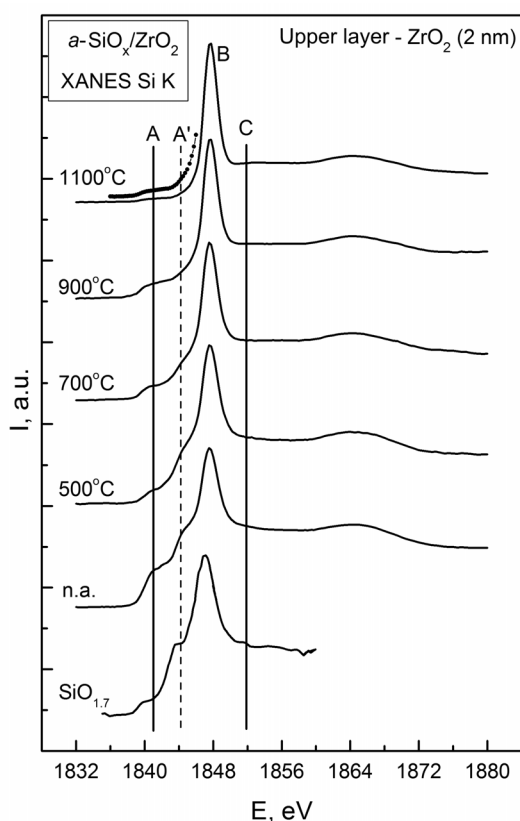


Рис. 3. Si K спектры XANES МНС типа $a-SiO_x/ZrO_2$, отожженных в широком диапазоне температур, а также Si K спектр XANES $SiO_{1.7}$ [18]

[Fig. 3. XANES Si K spectra of the $a-SiO_x/ZrO_2$ MNS, annealed in the wide temperature range, and XANES Si K spectrum of $SiO_{1.7}$ [18]

занных с атомами кислорода, выше, по сравнению с МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, на что указывает относительная интенсивность особенности А (рис. 2). Во-вторых, существенная трансформация МНС типа $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ вплоть до возможного разрушения при максимальной температуре отжига увеличивает вероятность образования силицидов. Однако к настоящему моменту авторам не известны опубликованные Si K спектры XANES силицидов циркония и

особенности распределения их тонкой структуры. Остается предположить, исходя из поведения таких соединений, как Ni_2Si [21], что формирование силицидов может приводить к уширению особенности А. Несмотря на то, что вследствие различного рода трансформаций изучаемых МНС, отожженных при 1100°C , интенсивность основного кремниевого максимума А существенно занижается, на рис. 4 (вставка слева) приведено наложение кра-

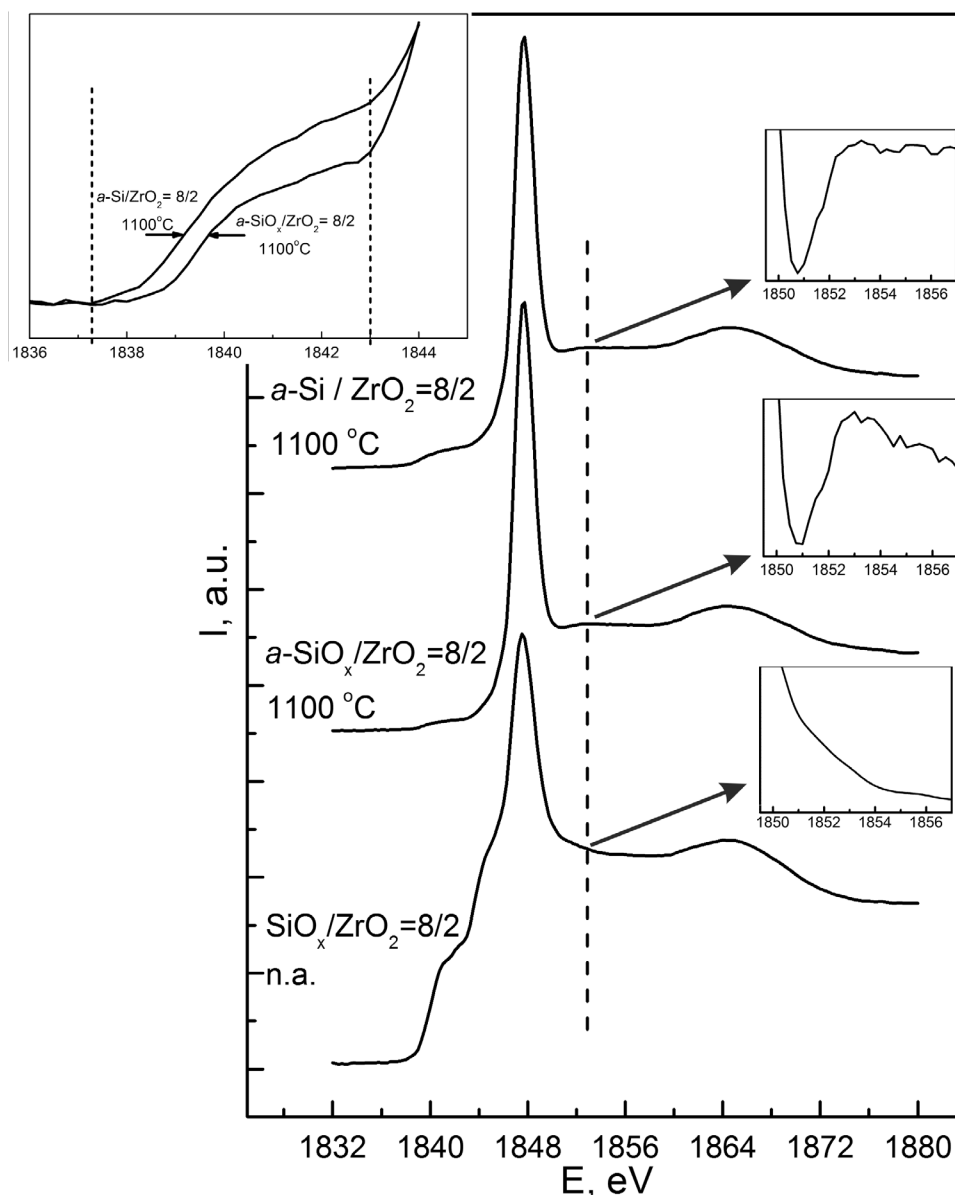


Рис. 4. Si K спектры XANES МНС типа $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, отожженных при максимальной температуре в 1100°C , а также исходного образца $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$. Вставка слева: положение края поглощения элементарного кремния для МНС, отожженных при максимальной температуре, в увеличенном масштабе. Вставки справа:

положения особенности кристаллического кремния для этих же МНС в увеличенном масштабе

[**Fig. 4.** XANES Si K spectra of the $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ and $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ MNS, annealed at a maximum temperature of 1100°C , as well as the initial $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ MNS sample. Left insert: the position of elementary silicon absorption edges for MNS, annealed at maximum temperature, enlarged scale. Inserts on the right: positions of the crystalline silicon feature for the same MNS, enlarged scale]

ев поглощения элементарного кремния в области 1838 - 1844 эВ. Заметно, что положение края А для МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$ претерпевает сдвиг, соответствующий уширению этой особенности, что косвенно может свидетельствовать в пользу предположения об образовании силицида циркония.

Для выделения наиболее «эффективного» типа МНС, с точки зрения образования нанокристаллов кремния, сопоставим на рис. 4 спектры квантового выхода для обоих типов МНС, отожженных при 1100 °С, и сравним их со спектром исходной МНС. В спектре МНС типа $a\text{-Si/ZrO}_2$, отожженной при 1100 °С, появляется дополнительная особенность при энергии ~ 1852 эВ. Сопоставление с данными эталонных образцов (рис. 1) и результатами, полученным ранее для других типов МНС [22], позволяет сделать вывод о том, что наличие особенности С указывает на возможное формирование нанокристаллов кремния в слоях $a\text{-Si}$ МНС, отожженных при 1100 °С. Это не противоречит предположению о возможной существенной трансформации, вплоть до разрушения, структуры МНС [12], так как даже в этом случае упорядочение во взаимном расположении атомов кремния в образце может приводить к образованию nc-Si как результат высокотемпературного отжига субоксидов кремния [23, 24], однако без ограничивающего размеры nc-Si воздействия межслоев оксида циркония. Для МНС типа $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, модифицированных при максимальной температуре отжига, также наблюдаются существенные изменения в тонкой структуре К спектров XANES кремния. Наблюдается (рис. 4) слабое присутствие спектральной особенности при энергии ~ 1852 эВ, указывающее на возможное образование нанокристаллов кремния в глубоких (~ 65 нм) слоях $a\text{-SiO}_x$ изучаемых МНС.

Анализируя относительные интенсивности спектральных особенностей трех спектров при энергии ~ 1852 эВ (рис. 4, вставка), можно заключить, что данный максимум более явно выражен в случае образца $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$. Это указывает на то, что в слоях $a\text{-SiO}_x$ происходит образование нанокристаллов кремния при высокотемпературном отжиге. Этот результат полностью согласуется с данными, полученными авторами [5] по спектрам фотолюминесценции таких МНС. Менее выраженная особенность С все же детектируется в Si К XANES спектрах МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$ (рис. 4), поэтому атомам кремния здесь может быть свойственно определенное локальное упорядочение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синхротронным методом спектроскопии рентгеновского поглощения вблизи К краев кремния проведено изучение многослойных нанопериодических структур $a\text{-Si/ZrO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, в которых толщина кремнийсодержащих слоев составляла 8 нм, в то время как слои диоксида циркония имели толщину 2 нм. Глубина зондирования метода XANES при регистрации К краев поглощения кремния в 65 нм позволила изучить специфику локального окружения атомов Si в пределах не менее семи бислоев.

Показано, что уже исходные неотожженные многослойные нанопериодические структуры обоих типов в кремнийсодержащих слоях содержат элементарный кремний и субоксид кремния с различной степенью окисления, менее 2. Согласно данным, полученным методом XANES для исследуемых МНС, последовательное повышение температуры отжига при заданных условиях от 500 до 900 °С приводит к сохранению элементарного кремния, но с неупорядоченной структурой, без образования нанокристаллов. Отжиг при температуре 1100 °С улучшает порядок во взаимном расположении атомов кремния и приводит к образованию нанокристаллов. По данным синхротронных исследований ближней тонкой структуры К краев рентгеновского поглощения кремния в МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, отожженных при 500–1100 °С, особенностей тонкой структуры характерных для фазы силиката ZrSiO_4 обнаружено не было. Более того, для МНС типа $a\text{-Si/ZrO}_2$ под действием отжига при 1100 °С получены косвенные свидетельства формирования силицида циркония.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2017–2019 гг. – проект № 16.8158.2017/8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Canham L. T. // *Appl. Phys. Lett.*, 1990, vol. 57, № 10, p. 1046. DOI: 10.1063/1.103561
2. Pavesi L., Turan R. *Silicon Nanocrystals*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinhei, 2010, 652 p. DOI: 10.1002/9783527629954
3. Grom G. F., Lockwood D. J., McCaffrey J. P., Labbé H. J., Fauchet P. M., White Jr. B., Deiner J., Kovalev D., Koch F., Tsybeskov L. // *Nature*, 2000, vol. 407, p. 358. DOI: 10.1038/35030062
4. Zacharias M., Heitmann J., Scholz R., Kahler U., Schmidt M., Bläsing J. // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, №. 4, p. 661. DOI: 10.1063/1.1433906

5. Ершов А. В., Тетельбаум Д. И., Чугров И. А., Машин А. И., Михайлов А. Н., Нежданов А. В., Ершов А. А., Карабанова И. А. // *ФТП*, 2011, т. 45, № 6, с. 747. DOI: 10.1134/S1063782611060108
6. Ершов А. В., Павлов Д. А., Грачев Д. А., Бобров А. И., Карабанова И. А., Чугров И. А., Тетельбаум Д. И. // *ФТП*, 2014, т. 48, № 1, с. 44. DOI: 10.1134/S1063782614010114
7. Ершов А. В., Чугров И. А., Тетельбаум Д. И., Машин А. И., Павлов Д. А., Нежданов А. В., Бобров А. И., Грачев Д. А. // *ФТП*, 2013, т. 47, № 4, с. 460. DOI: 10.1134/S1063782613040064
8. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Koyuda D. A., Pankov K. N., Domashevskaya E. P., Ershov A. V., Chugrov I. A., Mashin A. I. // *Surface and Interface Analysis*, 2012, vol. 44, № 8, p. 1182. DOI: 10.1002/sia.4868
9. Турищев С. Ю., Терехов В. А., Коюда Д. А., Панков К. Н., Ершов А. В., Грачев Д. А., Машин А. И., Домашевская Э. П. // *ФТП*, 2013, т. 47, № 10, с. 1327. DOI: 10.1134/S106378261310028X
10. Турищев С. Ю., Терехов В. А., Коюда Д. А., Спиринов Д. Е., Паринаева Е. В., Нестеров Д. Н., Грачев Д. А., Карабанова И. А., Ершов А. В., Машин А. И., Домашевская Э. П. // *ФТП*, 2015, т. 49, № 3, с. 421. DOI: 10.1134/S1063782615030227
11. Wilk G. D., Wallace R. M., Anthony J. M. // *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 89, № 10, p. 5243. DOI: 10.1063/1.1361065
12. Турищев С. Ю., Коюда Д. А., Терехов В. А., Паринаева Е. В., Нестеров Д. Н., Грачев Д. А., Карабанова И. А., Ершов А. В., Машин А. И., Домашевская Э. П. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 4, с. 558. DOI: 10.17308/kcmf.2016.18/166
13. Sullivan B. T., Lockwood D. J., Labbe H. J., Lu Z.-H. // *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 69, № 21, p. 3149. DOI: 10.1063/1.116811
14. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. // *Appl. Surf. Science*, 1996, vol. 99, № 4, p. 303. DOI: 10.1016/0169-4332(96)00454-0
15. Манякин М. Д., Курганский С. И., Дубровский О. И., Чувенкова О. А., Домашевская Э. П., Турищев С. Ю. // *ФТТ*, 2016, т. 58, № 12, с. 2294. DOI: 10.1134/S1063783416120192
16. Erbil A., Cargill III G. S., Frahm R., Boehme R. F. // *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 37, № 5, p. 2450. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.2450
17. Румш М. А., Лукирский А. П., Щемелев В. Н. // *Известия АН СССР. Серия физическая*, 1961, т. 25, № 8, с. 1060.
18. Barranco A., Yubero F., Espinys J. P., Groening P., González-Elipe A. R. // *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 97, № 11, p. 113714. DOI: 10.1063/1.1927278
19. Bianconi A., Di Cicco A., Pavel N. V., Benfatto M., Marcelli A., Natoli C.R., Pianetta P., Woicik J. // *Phys. Rev. B*, 1987, vol. 36, № 12, p. 6426. DOI: 10.1103/PhysRevB.36.6426
20. Gribelyuk M. A., Callegari A., Gusev E. P., Copel M., Buchanan D. A. // *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 92, № 3, p. 1232. DOI: 10.1063/1.1486036
21. Турищев С. Ю., Паринаева Е. В., Коюда Д. А., Спиринов Д. Е., Нестеров Д. Н., Романцов Р. В., Федотова Ю. А., Стрельцов Е. А., Малашенко Н. В., Федотов А. К. // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*, 2016, т. 19, № 1, с. 50. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-1-50-58
22. Турищев С. Ю., Терехов В. А., Коюда Д. А., Ершов А. В., Машин А. И., Паринаева Е. В., Нестеров Д. Н., Грачев Д. А., Карабанова И. А., Домашевская Э. П. // *ФТП*, 2017, т. 51, № 3, с. 363. DOI: 10.1134/S1063782617030241
23. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Pankov K. N., Zanin I. E., Domashevskaya E. P., Tetelbaum D. I., Mikhailov A. N., Belov A. I., Nikolichev D. E., Zubkov S. Yu. // *Surface and Interface Analysis*, 2010, vol. 42, № 6–7, p. 891. DOI: 10.1002/sia.3338
24. Terekhov V. A., Tetelbaum D. I., Spirin D. E., Pankov K. N., Mikhailov A. N., Belov A. I., Ershov A. V., Turishchev S. Yu. // *J. Synchrotron Rad.*, 2014, vol. 21, № 1, p. 209. DOI: 10.1107/S1600577513030026

HIGH TEMPERATURE ANNEALING INFLUENCE ON STRUCTURE AND COMPOSITION OF a -Si/ZrO₂ AND a -SiO_x/ZrO₂ MULTILAYERED NANOPERIODICAL STRUCTURES BY SYNCHROTRON XANES INVESTIGATIONS

©2018 D. A. Koyuda¹, V. A. Terekhov¹, A. V. Ershov², E. V. Parinova¹, A. K. Pisliaruk¹, I. A. Karabanova², S. Yu. Turishchev¹

¹Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia

²Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 23 Gagarina pr., 603950 Nizhny Novgorod, Russia
e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

Received 30.07.2018

Abstract. With the use of high brilliance synchrotron radiation the composition and structure of a -Si/ZrO₂ and a -SiO_x/ZrO₂ multilayered nanoperiodical structures subjected to high temperature annealing were investigated. Each ZrO₂ layers thickness was 2 nm while for a -Si or a -SiO_x layers thickness was 8 nm with total number of layers 34 (a -Si/ZrO₂) and 43 (a -SiO_x/ZrO₂). Annealing was performed for 30 minutes at temperatures from 500 °C to 1100 °C. X-ray absorption near edge structure spectroscopy technique was applied for detecting information about local partial density of free electronic states in conduction band relative to K core level of silicon with probing depth of about 65 nm. This technique is very sensitive to the local surrounding of given atoms (silicon in our case). It was shown that initial (not annealed) structures of both types contained elementary silicon and different silicon suboxides with oxidation degree less than 2. Annealing in 500 °C - 900 °C temperature range resulted in elementary silicon appearance in multilayered nanoperiodical structures but without silicon nanocrystals formation. Annealing at 1100 °C led to increasing of ordering in silicon atoms relative positions. Synchrotron X-rays absorption near edge fine structures relative intensity distribution did not reveal spectral features that are specific for ZrSiO₄ silicates formation. Moreover the indirect evidence of zirconium silicide ZrSi₂ formation for a -Si/ZrO₂ multilayered nanoperiodical structures was observed after their annealing at 1100 °C.

Keywords: multilayer nano periodal structures, nanocrystals, silicon, silicon oxides, electronic structure, phase composition, synchrotron radiation, XANES.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/585>

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was supported by the Ministry of Education and Science of Russia within the framework of the state task for higher education organizations in science for 2017–2019. Project No. 16.8158.2017/8.9.

REFERENCES

1. Canham L. T. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, vol. 57, no. 10, p. 1046. DOI: 10.1063/1.103561
2. Pavesi L., Turan R. *Silicon Nanocrystals*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinhei, 2010, 652 p. DOI: 10.1002/9783527629954
3. Grom G. F., Lockwood D. J., McCaffrey J. P., Labbé H. J., Fauchet P. M., White Jr. B., Deiner J., Kovalev D., Koch F., Tsybeskov L. *Nature*, 2000, vol. 407, p. 358. DOI: 10.1038/35030062
4. Zacharias M., Heitmann J., Scholz R., Kahler U., Schmidt M., Blasing J. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, no. 4, p. 661. DOI: 10.1063/1.1433906
5. Ershov A. V., Tetelbaum D. I., Chugrov I. A., Mashin A. I., Mikhaylov A. N., Nezhdanov A. V., Ershov A. A., Karabanova I. A. *Semiconductors*, 2011, vol. 45, no. 6, p. 731. DOI: 10.1134/S1063782611060108
6. Ershov A. V., Pavlov D. A., Grachev D. A., Bobrov A. I., Karabanova I. A., Chugrov I. A., Tetelbaum D. I. *Semiconductors*, 2014, vol. 48, no. 1, p. 42. DOI: 10.1134/S1063782614010114
7. Ershov A. V., Chugrov I. A., Tetelbaum D. I., Mashin A. I., Pavlov D. A., Nezhdanov A. V., Bobrov A. I., Grachev D. A. *Semiconductors*, 2013, vol. 47, no. 4, p. 481. DOI: 10.1134/S1063782613040064
8. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Koyuda D. A., Pankov K. N., Domashevskaya E. P., Ershov A. V., Chu-

- grov I. A., Mashin A. I. *Surface and Interface Analysis*, 2012, vol. 44, no. 8, p. 1182. DOI: 10.1002/sia.4868
9. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Koyuda D. A., Pankov K. N., Ershov A. V., Grachev D. A., Mashin A. I., Domashevskaya E. P. *Semiconductors*, 2013, vol. 47, no. 10, p. 1316. DOI: 10.1134/S106378261310028X
10. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Koyuda D. A., Spirin D. E., Parinova E. V., Nesterov D. N., Grachev D. A., Karabanova I. A., Ershov A. V., Mashin A. I., Domashevskaya E. P. *Semiconductors*, 2015, vol. 49, no. 3, p. 409. DOI: 10.1134/S1063782615030227
11. Wilk G. D., Wallace R. M., Anthony J. M. *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 89, no. 10, p. 5243. DOI: 10.1063/1.1361065
12. Turishchev S. Yu., Koyuda D. A., Terekhov V. A., Parinova E. V., Nesterov D. N., Grachev D. A., Karabanova I. A., Ershov A. V., Mashin A. I., Domashevskaya E. P. *Condensed Matter And Interphases*, 2016, vol. 18, no. 4, p. 558 DOI: 10.17308/kcmf.2016.18/166 (In Russ.)
13. Sullivan B. T., Lockwood D. J., Labbe H. J., Lu Z.-H. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 69, no. 21, p. 3149. DOI: 10.1063/1.116811
14. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. *Appl. Surf. Science*, 1996, vol. 99, no. 4, p. 303. DOI: 10.1016/0169-4332(96)00454-0
15. Manyakin M. D., Kurganskii S. I., Dubrovskii O. I., Chuvenkova O. A., Domashevskaya E. P., Turishchev S. Yu. *Physics of the Solid State*, 2016, vol. 58, no. 12, p. 2379. DOI: 10.1134/S1063783416120192
16. Erbil A., Cargill III G. S., Frahm R., Boehme R. F. *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 37, no. 5, p. 2450. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.2450
17. Rumsh M. A., Lukirskii A. P., Shchemelev V. N. *Izvestiya AN SSSR. Seriya fizicheskaya*, 1961, vol. 25, no. 8, p. 1060. (in Russ.)
18. Barranco A., Yubero F., Espinys J. P., Groening P., González-Elipe A. R. *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 97, no. 11, p. 113714. DOI: 10.1063/1.1927278
19. Bianconi A., Di Cicco A., Pavel N. V., Benfatto M., Marcelli A., Natoli C. R., Pianetta P., Woicik J. *Phys. Rev. B*, 1987, vol. 36, no. 12, p. 6426. DOI: 10.1103/PhysRevB.36.6426
20. Gribelyuk M. A., Callegari A., Gusev E. P., Coppel M., Buchanan D. A. *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 92, no. 3, p. 1232. DOI: 10.1063/1.1486036
21. Turishchev S. Yu., Parinova E. V., Koyuda D. A., Spirin D. E., Nesterov D. N., Romantsov R. V., Fedotova J. A., Streltsov E. A., Malashchonak M. V., Fedotov A. K. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki* [Materials of Electronics Engineering], 2016, vol. 19, no. 1, p. 50. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-1-50-58 (In Russ.)
22. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Koyuda D. A., Ershov A. V., Mashin A. I., Parinova E. V., Nesterov D. N., Grachev D. A., Karabanova I. A., Domashevskaya E. P. *Semiconductors*, 2017, vol. 51, no. 3, p. 349. DOI: 10.1134/S1063782617030241
23. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Pankov K. N., Zanin I. E., Domashevskaya E. P., Tetelbaum D. I., Mikhailov A. N., Belov A. I., Nikolichev D. E., Zubkov S. Yu. *Surface and Interface Analysis*, 2010, vol. 42, no. 6–7, p. 891. DOI: 10.1002/sia.3338
24. Terekhov V. A., Tetelbaum D. I., Spirin D. E., Pankov K. N., Mikhailov A. N., Belov A. I., Ershov A. V., Turishchev S. Yu. *J. Synchrotron Rad.*, 2014, vol. 21, no. 1, p. 209. DOI: 10.1107/S1600577513030026

Койуда Дмитрий Анатольевич – м. н. с., совместная лаборатории “Электронное строение твердого тела”, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

Терехов Владимир Андреевич – д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Ершов Алексей Валентинович – к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики полупроводников и оптоэлектроники, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского; тел.: +7(831) 4623306, e-mail: ershov@phys.unn.ru

Паринова Елена Владимировна – к. ф.-м. н., н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: parinova@phys.vsu.ru

Dmitry A. Koyuda – Researcher, Joint Laboratory “Electronic Structure of Solids”, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208363, e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

Vladimir A. Terekhov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Alexey V. Ershov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Department of Physics of Semiconductors and Optoelectronics, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod; tel.: +7(831) 4623306, e-mail: ershov@phys.unn.ru

Elena V. Parinova – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208363, e-mail: parinova@phys.vsu.ru

Александра Константиновна Пислярук – студентка, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: pisliaruk@phys.vsu.ru

Карабанова Ирина Алексеевна – вед. электроник, кафедра физики полупроводников и оптоэлектроники, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского; тел.: +7(831) 4623306, e-mail: karabanova@phys.unn.ru

Турищев Сергей Юрьевич – д. ф.-м. н., доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Alexandra K. Pisliaruk – Student, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208363, e-mail: pisliaruk@phys.vsu.ru

Irina A. Karabanova – Leading Electronic, Department of Physics of Semiconductors and Optoelectronics, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod; tel.: +7(831) 4623306, e-mail: karabanova@phys.unn.ru

Sergey Yu. Turishchev – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru