

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР $a\text{-Si/ZrO}_2$ И $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА

©2018 С. Ю. Турищев¹, Д. А. Коюда¹, А. В. Ершов², Ю. А. Вайнер³, Т. В. Куликова¹,
Б. Л. Агапов¹, Е. Н. Зинченко¹, М. В. Гречкина¹, Д. С. Усольцева¹, В. А. Терехов¹

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

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
просп. Гагарина, 23, 603950 Нижний Новгород, Россия

³Институт физики микроструктур РАН, ул. Академическая, 7, 603950 Нижний Новгород, Россия
e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 27.06.2018

Аннотация. Представлены результаты исследований методами растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и рентгеновской дифракции многослойных нанопериодических структур (МНС) $a\text{-Si/ZrO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ после напыления и подвергнутых термическому отжигу при температуре 1100 °С. Для МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ обнаружено сравнительно более эффективное образование нанокристаллов кремния под действием высокотемпературного отжига. Стимулированная отжигом модификация структуры МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$ выражается в образовании неоднородностей с размерами ~ 100 нм и характеризуется активным взаимодействием компонент МНС с формированием тонкого слоя силицида циркония ZrSi_2 . Структурные исследования не показали наличия индуцированным отжигом фазы циркона в $a\text{-Si/ZrO}_2$ наноструктурах.

Ключевые слова: многослойные нанопериодические структуры, нанокристаллы, кремний, оксиды кремния, фазовый состав, рентгеновская дифракция, атомно-силовая микроскопия, растровая электронная микроскопия.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/586>

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении нескольких десятилетий изучение кремниевых наноструктур является одним из важных направлений физики низкоразмерных полупроводников. Нанокремний востребован, прежде всего, как перспективный материал интегральной оптоэлектроники, хорошо совместимый с масштабными техпроцессами кремниевой электроники. Привлекательность низкоразмерного кремния состоит в проявлении квантово-размерных эффектов и снятии проблемы слабой излучательной способности, обусловленной «непрямой» запрещенной зоной объемного кремния. Неоднократно уже было показано, что кремниевые наночастицы обладают размерозависимой интенсивной люминесценцией в видимой и ближней ИК-областях спектра при комнатной температуре [1–5].

В настоящее время применяется ряд эффективных физических и химических подходов к получению нанокремния: пористый, нитевидный кремний

[6–7], массивы нанокристаллов Si в широкозонных матрицах [8–9], нанопорошки кремния и его соединений [10–11]. Получение массивов нанокристаллов кремния в диэлектрике путем высокотемпературного отжига многослойных нанопериодических структур (МНС) $a\text{-Si}$ (или $a\text{-SiO}_x$)/диэлектрик можно отнести к перспективным в силу свойственных подходу возможности контролируемой вариации размеров и плотности наночастиц, направленного зонного инжиниринга (вариацией материала диэлектрика) и высокой совместимости с современным КМОП-техпроцессом [1, 12–14].

Хорошо известны исследования МНС $a\text{-Si/SiO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ (см., например, [13] и ссылки в ней) показавшие, что после отжига при температурах 1000–1100 °С структуры обладают интенсивной фото- и электролюминесценцией в области 700–1000 нм при комнатной температуре, связанной

с излучательными переходами в нанокристаллах кремния (НК Si). Было показано, что размеры НК могут задаваться исходной толщиной кремнийсодержащих слоев МНС. Предпринимались попытки замены слоев SiO_2 МНС на диэлектрик с большей проницаемостью (в частности, ZrO_2) для вариации величин разрывов зон гетерограницы Si/диэлектрик и эффективной диэлектрической проницаемости [1]. Эти попытки встретили трудности, связанные с химическим взаимодействием материалов МНС при столь высоких температурах отжига. Так, в работах [14–15], сравнительное изучение люминесцентных свойств отожженных МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ показало, что первые не являются излучающими, в отличие от вторых, по предположению из-за взаимодействия компонент и образования межсоединений силицидного и/или силикатного типа. Экспериментальные данные указывали на утонение слоев кремния за счет химической “деградации” границы, вызывающей трудности контроля размеров НК Si, вплоть до их исчезновения. На возможность образования промежуточных соединений кремний-цирконий-кислород в МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ при высоких температурах отжига указывали данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [13], которые дополнительно свидетельствовали о кристаллизации и наноструктурировании исходных нанослоев диоксида циркония после отжига при 1100°C . В нашей предыдущей работе [16] по результатам синхротронных XANES исследований поверхностных нанослоев МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, отожженных в области температур $500\text{--}1100^\circ\text{C}$ нами не обнаружены следы присутствия ZrSiO_4 . С другой стороны, нами было сделано предположение о возможном частичном разрушении МНС под действием высокотемпературных отжигов при 1100°C [16]. Это предположение находится в хорошем согласии с результатами работы [17], в которой было изучено влияние высокотемпературного отжига на межфазное взаимодействие между диоксидом циркония и кремниевым слоем и показано, что в структурах, содержащих слои аморфного кремния, при температурах в 1100°C вероятно образование силицида циркония.

Таким образом, информация о возможных трансформациях состава и структуры переходных слоев и МНС в целом является необходимой, в том числе для оценки негативного эффекта в проявлении фотолюминесцентных свойств данных объектов. В нашей работе было изучено влияние высокотемпературного отжига на морфологию, струк-

туру и состав МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ с целью проведения анализа потенциального межслоевого взаимодействия в изучаемых структурах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных образцов использовались МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ и $a\text{-Si/ZrO}_2$, полученные путем последовательного осаждения соответствующих материалов методом испарения в вакууме. Для получения МНС из нанослоев $a\text{-Si}$ и ZrO_2 был использован электронно-лучевой испаритель. Для второго типа структур – из пленок субоксида кремния и ZrO_2 ($a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$) ультратонкие пленки $a\text{-SiO}_x$ получали резистивным испарением из танталовой ячейки Кнудсена, а нанослой ZrO_2 – методом электронно-лучевого испарения. В качестве исходных материалов для испарения использовались: кремний КЭФ-1/0.1-60, холоднопрессованные таблетки ZrO_2 , а также гранулированный SiO (кремний II оксид, марки х.ч.).

Напыление МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$ и $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ осуществлялось при давлении остаточной атмосферы равном $2 \cdot 10^{-4}$ Па. Подложками служили пластины кремния марки КЭФ-4.5 (100), предварительно обрабатывались по стандартной жидкостной методике удаления естественного слоя SiO_2 . В процессе напыления температура подложек составляла $200 \pm 10^\circ\text{C}$.

Измерения периодов МНС осуществлялись на малоугловом рентгеновском дифрактометре (МРД) PANalitical x'PertPRO, оснащенный четырехкристальным монохроматором с пятиосевым гониометром. Измерения проводились в режиме $\theta - 2\theta$ -сканирования на линии $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0.154$ нм). Значение периода МНС находилось по угловому положению максимумов дифракции на сверхрешетке и рассчитывалось по формуле Вульфа–Брэгга. Диапазон измеряемых углов составлял $0.1\text{--}2^\circ$ с шагом 0.003° . Общее число слоев в системах $a\text{-Si/ZrO}_2$ равнялось 34 (17 периодов). Первым на подложку напыляли нанослой ZrO_2 , последним – $a\text{-Si}$. Суммарная толщина МНС была около 190 нм. Для систем $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ общее число слоев равнялось 43 (21.5 периодов), первый и последний нанослой были из ZrO_2 . Суммарная толщина МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ была около 230 нм.

Для обоих типов в процессе напыления МНС толщина слоев выдерживалась одинаковой и составила: для нанослоев $\text{ZrO}_2 \sim 2$ нм, а для слоев $a\text{-Si}$ и $a\text{-SiO}_x \sim 8$ нм. Оба типа МНС были подвергнуты термическому отжигу при температуре 1100°C в течение 30 мин в атмосфере осушенного азота.

Структурные исследования образцов методами электронной и атомно-силовой микроскопии, а также рентгено-дифракционные эксперименты проводились с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета. Морфология поверхности образцов изучалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JEOL JCM 6380 LV в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) поверхности исходных и отожженных образцов проводилась в полуконтактной моде на сканирующем зондовом микроскопе NT-MDT SOLVER P47 Pro с использованием композитных поликремниевых кантилеверов HA_NC Etalon с радиусом закругления зонда 10 нм на резонансных частотах 145 и 232 кГц. Эксперименты по рентгеновской дифракции проводили с использованием рентгеновского дифрактометра высокого разрешения Empyrean фирмы "PANalytical B.V." в диапазоне углов дифракции 2θ от 10° до 67° с абсолютной погрешностью по угловому положению дифракционных экстремумов $\pm 0.025^\circ$ с шагом сканирования 0.026° . Высокая чувствительность обеспечивалась гибридным монохроматором Йохансона Ge{111} на первичном пучке, позволяющим получать $\text{CuK}_{\alpha 1}$ излучение, и быстродействующим сканирующим

линейным детектором PIXcel^{1D} с суммированием интенсивности в ряд пикселей при отношении пик/фон свыше 10^7 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований морфологии поверхности МНС методом РЭМ представлены на рис. 1. Увеличение в 50000 для исходных структур и для МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, отожженной при 1100°C , не позволило обнаружить какие-либо морфологические особенности (рис. 1a, b, c). Объекты, имеющиеся на изображениях рис. 1a, b, c являются элементами загрязнения, присутствующими на поверхности после хранения образцов в лабораторных условиях, и использованными для фокусировки. В то же время морфология поверхности МНС типа $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ после отжига при 1100°C испытывает заметную трансформацию. Представляется возможным отметить образование квазисферических неоднородностей диаметром порядка 100 нм (рис. 1d), что примерно на порядок превышает толщину бислоя аморфный кремний-диоксид циркония. Указанные неоднородности отмечаются как обособленными, так и связанными друг с другом. В последнем случае размер образований может достигать значений, сопоставимых с толщиной всей многослойной структуры.

Столь существенная реконструкция поверхности по нашему мнению коррелирует с результа-

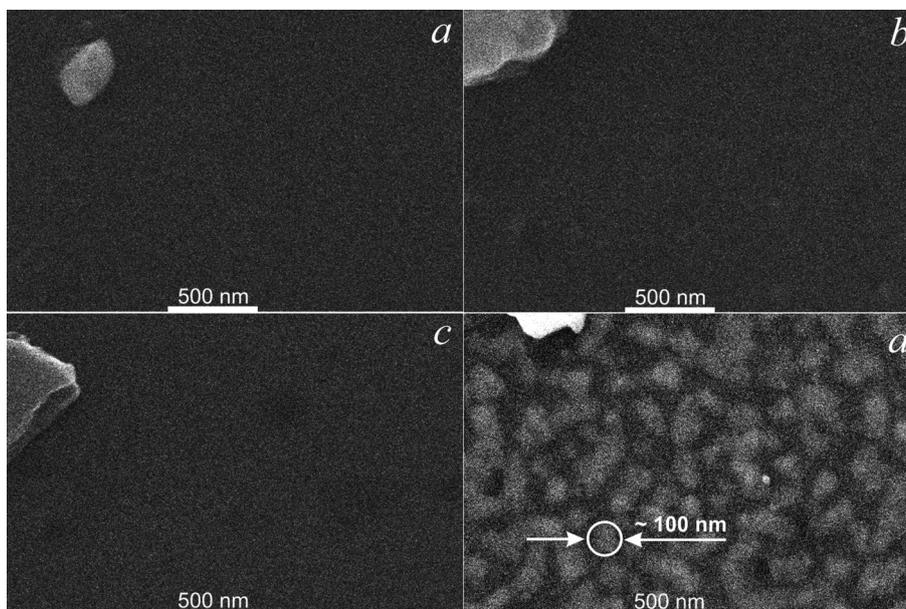


Рис. 1. РЭМ изображения морфологии поверхности МНС, полученные при увеличении $\times 50000$: a) исходная МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$; b) МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, отожжённая при 1100°C ; c) исходная МНС $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$; d) МНС $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$, отожжённая при 1100°C

[**Fig. 1.** SEM images of the MNS surface morphology. Magnification $\times 50000$: a) the initial MNS $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$; b) $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ MNS, annealed at 1100°C ; c) the initial MNS $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$; d) $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ MNS, annealed at 1100°C]

тами, полученными для МНС типа $a\text{-Si/ZrO}_2$ с использованием синхротронного метода спектроскопии ближней тонкой структуры $L_{2,3}$ края рентгеновского поглощения кремния [16]. Получасовой отжиг МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$ при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается не только трансформацией физико-химического состояния нанослоев МНС, но и изменением морфологии с образованием квазисферических неоднородностей диаметром более чем на порядок превышающим толщину бислоя. Отметим, что согласно [16], исходные, а также отожженные при температурах менее $1100\text{ }^\circ\text{C}$ МНС этого типа содержат в заметном количестве субоксиды кремния [16], и только после отжига при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается полное окисление поверхностных слоев до SiO_2 [16]. Этот факт, совместно с результатами РЭМ (рис. 1*d*), может указывать на появление доступа атмосферного кислорода в результате вероятного нарушения (разрушения) в регулярном чередовании слоев, составляющих МНС.

Для подтверждения морфологических изменений было проведено изучение рельефа поверхности методом атомно-силовой микроскопии, результаты которого приведены на рис. 2. Согласно АСМ данным поверхность МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ (рис. 2*a*) имеет зернистый рельеф, с размером неоднородностей $\sim 20\text{ нм}$. Отжиг структур при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ не приводит к изменению размеров зерна (рис. 2*b*). Средняя высота зерен в процессе термического отжига также не претерпевает изменений и составляет $\sim 4\text{ нм}$. Исходный (неотожженный) образец МНС типа $a\text{-Si/ZrO}_2$ имеет сравнительно большее зерно размером $\sim 50\text{ нм}$, при средней высоте для неотожженной структуры $\sim 2\text{ нм}$ (рис. 2*c*).

Высокотемпературный отжиг МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$ при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию неоднородностей существенно большего размера, согласно АСМ (рис. 2*d*), что подтверждает результаты, полученные методом РЭМ. Представляется возможным выделить квазисферические образования, в

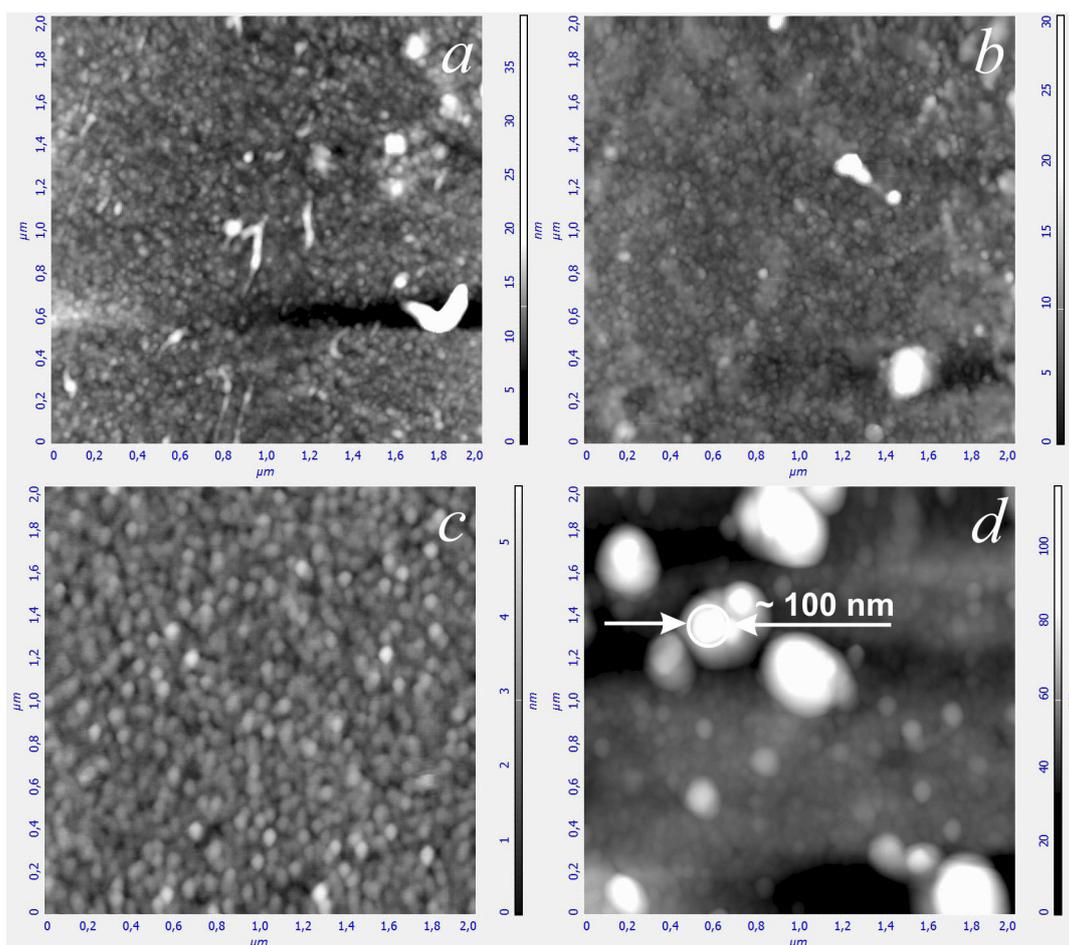


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности исследованных МНС: *a*) исходная МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$; *b*) МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, отожжённая при $1100\text{ }^\circ\text{C}$; *c*) исходная МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$; *d*) МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$, отожжённая при $1100\text{ }^\circ\text{C}$
[Fig. 2. AFM images of the MNS surface: *a*) the initial MNS $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$; *b*) $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ MNS, annealed at $1100\text{ }^\circ\text{C}$; *c*) the initial MNS $a\text{-Si/ZrO}_2$; *d*) $a\text{-Si/ZrO}_2$ MNS, annealed at $1100\text{ }^\circ\text{C}$]

том числе размерами ~ 100 нм, что на качественном уровне совпадает с результатами электронной микроскопии. Средняя высота этих образований может составлять ~ 10 нм, что сравнимо с толщиной бислоя МНС. Отметим, что наличие не только отдельно расположенных крупных образований, но и их совокупностей наблюдалось и в данных РЭМ (рис. 1d и 2d). Отличия в распределении таких неоднородностей и их размере в целом объяснимы тем, что в поле зрения микроскопа оказался другой участок поверхности образца. Наконец, помимо участков поверхности с крупными морфологическими элементами с размерами, превышающими 100 нм, наблюдаются “сохранившиеся” участки поверхности с размером зерна, не отличающимся от исходной МНС типа $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$. Разница в размерах зерен по данным АСМ от 10 нм для $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ до 50 нм для $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ вызвана качественным отличием в типе верхнего слоя. В случае МНС $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ верхним нанослоем, задающим рельеф структуры в целом, является 8 нм слой $a\text{-Si}$, который на самом деле представляет собой субоксид кремния по данным [16], а 2 нм оксида циркония находятся под кремниевым нанослоем, не оказывая влияния на рельеф. В МНС типа $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ верхним нанослоем являлся оксид циркония толщиной в 2 нм,

под которым находился существенно более толстый 8 нм слой $a\text{-SiO}_x$. Такая структура образца приводит к наблюдаемому уменьшению в размере зерна при прохождении кантилевером элементов рельефа. Приведенная оценка подтверждается тем, что высота зерна поверхности МНС типа $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ составляет ~ 4 нм, что в два раза больше, чем для МНС типа $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$.

На рис. 3 приведены данные по составу и структуре МНС. Основной рефлекс при $2\theta = 32.940^\circ$ соответствует отражению от подложки из монокристаллического кремния согласно данным International Centre for Diffraction Data (ICDD) [18]. Исходные МНС обоих типов, а также отожженный при 1100°C образец МНС типа $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, не имеют иных рефлексов, что указывает на отсутствие таких особенностей в структуре, которые в МНС приводили бы к заметному для используемого метода упорядочению в сетке атомов. Возможно, суммарная толщина слоев МНС, составляющая ~ 200 нм, и содержит нанокристаллы кремния, однако наиболее интенсивные отражения от атомных плоскостей не детектируются методом рентгеновской дифракции, несмотря на высокую чувствительность использованного прибора, либо совпадают с основным рефлексом подложки кристал-

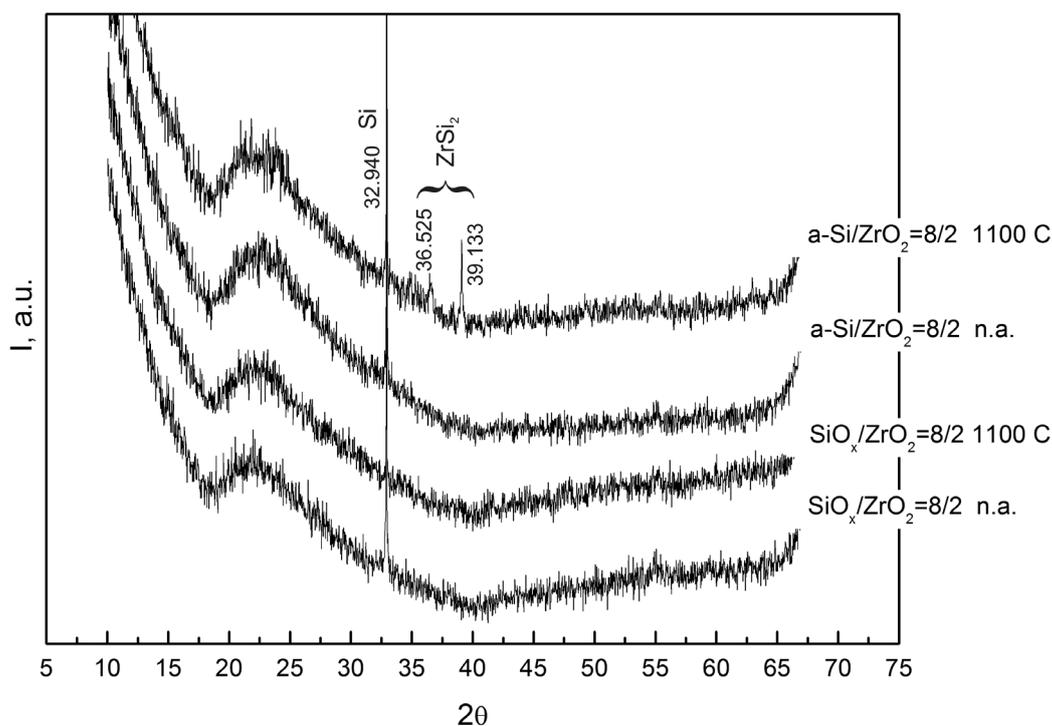


Рис. 3. Обзорные дифрактограммы исследованных МНС (снизу вверх): исходная МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$; МНС $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$, отожжённая при 1100°C ; исходная МНС $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$; МНС $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$, отожжённая при 1100°C
[Fig. 3. The survey X-ray diffraction patterns taken from MNS under study (from bottom to top): the initial $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ MNS; $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ MNS, annealed at 1100°C ; initial $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ MNS; $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ MNS, annealed at 1100°C]

лического кремния. Для МНС типа $a\text{-Si/ZrO}_2$, которая была подвергнута отжигу при $1100\text{ }^\circ\text{C}$, отмечается два заметных отражения при $2\theta = 36.525^\circ$ и $2\theta = 39.133^\circ$. Этим отражениям согласно условию Вульфа-Брэггов соответствуют межплоскостные расстояния 2.46 и 2.30 Å. Проведенный детальный анализ базы данных ICDD позволил обнаружить, что основным по интенсивности рефлексом ($2\theta = 39.133^\circ$) является отражение плоскости (131) орторомбического силицида циркония ZrSi_2 , а рефлекс при $2\theta = 36.525^\circ$ является отражением от плоскости (060) [19–21].

При столь существенной деформации слоистой структуры МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$ (рис. 1d и 2d) на границе раздела нанослоев кремния (или согласно данным [16] – слоев субоксида кремния) и оксида циркония, в результате высокотемпературного отжига может происходить обменная реакция $3\text{Si} + \text{ZrO}_2 (\uparrow\text{T}) \rightarrow \text{ZrSi}_2 + \text{SiO}_2$, при этом на границах раздела возникает силицид циркония, а возможность образования нанокристаллов элементарного кремния уменьшается. В случае структур с оксидными слоями $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ для взаимодействия кремния с ZrO_2 необходимо сначала восстановить в достаточном количестве Si из SiO_2 , поэтому реакция образования силицида нами не наблюдается. Возможное разрушение слоистой структуры МНС (в том числе локальное - в пределах обнаруженных особенностей рельефа поверхности) может делать процесс формирования и кристаллизации силицида более вероятным. Таким образом, сопоставляя данные РЭМ и АСМ, подтверждающие существенные морфологические изменения поверхности МНС типа $a\text{-Si/ZrO}_2$ после получасового отжига при $1100\text{ }^\circ\text{C}$, с данными рентгеновской дифракции, представляется возможным отметить формирование силицида циркония в виде сверхтонкого кристаллизованного слоя при деформации МНС.

ВЫВОДЫ

Методами растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и рентгеновской дифракции проведены исследования многослойных нанопериодических структур двух типов: $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ и $a\text{-Si/ZrO}_2$. Поверхность МНС имеет зернистый рельеф сопоставимой морфологии и размерных характеристик без существенной зависимости от порядка чередования слоев и их состава. Получасовой высокотемпературный отжиг при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ МНС типа $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ не приводит к трансформации поверхности. При той же температуре отжига в МНС типа $a\text{-Si/ZrO}_2$ наблюдаются

существенные изменения морфологии поверхности: образование неоднородностей с минимальным размером свыше 100 нм и высотой, превышающей толщину бислоя. Методом рентгеновской дифракции показано присутствие тонкого слоя силицида циркония ZrSi_2 в составе МНС $a\text{-Si/ZrO}_2$ в результате химического взаимодействия кремния с оксидом циркония под действием высокотемпературного отжига.

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. Авторы выражают признательность И.А. Карабановой за методическую помощь в получении исследуемых образцов. Результаты исследований были получены с использованием ресурсов центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pavesi L., Turan R. *Silicon Nanocrystals*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinhei, 2010, 652 p. DOI: 10.1002/9783527629954
2. 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
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. Ledoux G., Gong J., Huisken F., Guillois O., Reynaud C. // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, № 25, p. 4834. DOI: 10.1063/1.1485302
6. Sivakov V. A., Voigt F., Berger A., Bauer G., Christiansen S. H. // *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 82, p. 125446. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.125446
7. Турищев С. Ю., Терехов В. А., Нестеров Д. Н., Колтыгина К. Г., Парина Е. В., Коюда Д. А., Schleuseper A., Sivakov V., Домашевская Э. П. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 1, с. 130.
8. Mangolini L., Thimsen E., Kortshagen U. // *Nanoleters*, 2005, vol. 5, № 4, p. 655. DOI: 10.1021/nl050066y
9. 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

10. Ledoux G., Guillois O., Porterat D., Reynaud C., Huisken F., Kohn B., Paillard V. // *I. Phys. Rev. B*, 2000, vol. 62, p. 15942. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.15942
11. Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Turishchev S. Yu., Pankov K. N., Volodin V. A., Efremov M. D., Marin D. V., Cherkov A. G., Goryainov S. V., Korchagin A. I., Cherepov V. V., Lavrukhin A. V., Fadeev S. N., Salimov R. A., Bardakhanov S. P. // *Journal of Materials Science and Engineering B*, 2008, vol. 147, № 2–3, p. 222. DOI: 10.1016/j.mseb.2007.08.014
12. 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
13. 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
14. Ершов А. В., Тетельбаум Д. И., Чугров И. А., Белов А. И., Васильев В. К., Ершов А. А., Карабанова И. А., Машин А. И., Михайлов А. Н., Нежданов А. В. // *Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского*, 2010, № 1, с. 37.
15. Ершов А. В., Чугров И. А., Тетельбаум Д. И., Андреев С. С., Белов А. И., Вайнер Ю. А., Ершов А. А., Карабанова И. А., Машин А. И., Михайлов А. Н. // *Физика твердого тела. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*, 2009, № 4, с. 45.
16. Турищев С. Ю., Коюда Д. А., Терехов В. А., Паринаова 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.
17. Gribelyuk M. A., Callegari A., Gusev E. P., Coppel M., Buchanan D. A. // *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 92, № 3, p. 1232. DOI: 10.1063/1.1486036
18. JCPDS-ICDD, 2016, PDF-2 database, 12 Campus Blvd, Newton Square, PA 19073, USA, card N 05-0565.
19. JCPDS-ICDD, 2016, PDF-2 database, 12 Campus Blvd, Newton Square, PA 19073, USA, card N 32-1499.
20. JCPDS-ICDD, 2016, PDF-2 database, 12 Campus Blvd, Newton Square, PA 19073, USA, card N 74-1053.
21. JCPDS-ICDD, 2016, PDF-2 database, 12 Campus Blvd, Newton Square, PA 19073, USA, card N 72-1272.

STRUCTURE AND COMPOSITION EVOLUTION a -Si/ZrO₂ AND a -SiO_x/ZrO₂ MULTILAYERED NANOPERIODICAL STRUCTURES UNDER HIGH TEMPERATURE ANNEAL

© 2018 S. Yu. Turishchev¹, D. A. Koyuda¹, A. V. Ershov², Yu. A. Vainer³, T. V. Kulikova¹, B. L. Agapov¹, E. N. Zinchenko¹, M. V. Grechkina¹, D. S. Usoltseva¹, V. A. Terekhov¹

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

²Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 23 Gagarina pr., 603950 Nizhny Novgorod, Russia

³Institute for Physics of Microstructures, RAS, 7 Akademicheskaya str, Nizhny Novgorod, Russia
e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Received 27.06.2018

Abstract. With the use of scanning electron microscopy, atomic force microscopy and X-ray diffraction the morphology, composition and structure evolution of a -Si/ZrO₂ and a -SiO_x/ZrO₂ multilayered nanopperiodical 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 -SiO/ZrO₂) and 43 (a -SiO_x/ZrO₂). Annealing was performed for 30 minutes at temperature of 1100 °C. Multilayered nanopperiodical structures have grainy relief with comparable morphology and size characteristics without noticeable dependence on layers interleaving sequence and their composition. 30 minutes anneal at 1100 °C for a -SiO_x/ZrO₂ multilayered nanopperiodical structures did not transform their surface. Under the same temperature for a -Si/ZrO₂ multilayered nanopperiodical structures we observed noticeable changes in samples surface morphology as irregularities formation with 100 nm width and height that exceeds bilayer thickness. By X-ray diffraction technique the presence of thin ZrSi₂ silicide layer is demonstrated in a -Si/ZrO₂ structures as the result of silicon chemical interaction with zirconium dioxide under high temperature treatment of nanopperiodical multilayers.

Keywords: multilayer nanoperiodal structures, nanocrystals, silicon, silicon oxides, phase composition, X-ray diffraction, atomic force microscopy, scanning electron microscopy.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/586>

ACKNOWLEDGMENTS

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. Authors are grateful for I. A. Karabanova for methodical help in samples formation. The investigations results were obtained using resources of the Voronezh state university center for collective use of scientific equipment.

REFERENCES

1. Pavese L., Turan R. *Silicon Nanocrystals*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinhei, 2010, 652 p. DOI: 10.1002/9783527629954
2. 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
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, no. 4, p. 661. DOI: 10.1063/1.1433906
5. Ledoux G., Gong J., Huisken F., Guillois O., Reynaud C. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, no. 25, p. 4834. DOI: 10.1063/1.1485302
6. Sivakov V. A., Voigt F., Berger A., Bauer G., Christiansen S. H. *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 82, p. 125446. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.125446
7. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Nesterov D. N., Kolygina K. G., Spirin D. E., Parinova E. V., Koyuda D. A., Schleusener A., Sivakov V., Domashevskaya E. P. *Condensed Matter And Interphases*, 2016, vol. 18, no. 1, p. 130. (in Russ.)
8. Mangolini L., Thimsen E., Kortshagen U. *Nanoleters*, 2005, vol. 5, no. 4, p. 655. DOI: 10.1021/nl050066y
9. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Pankov K. N., Zanin I. E., Domashevskaya E. P., Tetelbaum D. I., Mikhailov A. N., Belov A. I., Nikolichiev D. E., Zubkov S. Yu. *Surface and Interface Analysis*, 2010, vol. 42, no. 6–7, p. 891. DOI: 10.1002/sia.3338
10. Ledoux G., Guillois O., Porterat D., Reynaud C., Huisken F., Kohn B., Paillard V. // *I. Phys. Rev. B*, 2000, vol. 62, p. 15942. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.15942
11. Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Turishchev S. Yu., Pankov K. N., Volodin V. A., Efremov M. D., Marin D. V., Cherkov A. G., Goryainov S. V., Korchagin A. I., Cherepkov V. V., Lavrukhin A. V., Fadeev S. N., Salimov R. A., Bardakhanov S. P. *Journal of Materials Science and Engineering B*, 2008, vol. 147, no. 2–3, p. 222. DOI: 10.1016/j.jmseb.2007.08.014
12. 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
13. 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
14. Ershov A. V., Tetelbaum D. I., Chugrov I. A., Belov A. I., Vasiliev V. K., Ershov A. A., Karabanova I. A., Mashin A. I., Mikhaylov A. N., Nezhdanov A. V. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo [Bulletin of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod]*, 2010, no. 1, p. 37. (In Russ.)
15. Ershov A. V., Chugrov I. A., Tetelbaum D. I., Andreev S. S., Belov A. I., Vainer Yu. A., Ershov A. A., Karabanova I. A., Mashin A. I., Mikhailov A. N. *Fizika tverdogo tela. Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N. I. Lobachevskogo [Physics of the Solid State. Bulletin of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod]*, 2009, no. 4, p. 45. (In Russ.)
16. 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. (In Russ.)
17. Gribelyuk M. A., Callegari A., Gusev E. P., Copel M., Buchanan D. A. *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 92, no. 3, p. 1232. DOI: 10.1063/1.1486036
18. JCPDS-ICDD, 2016, PDF-2 database, 12 Campus Blvd, Newton Square, PA 19073, USA, card N 05-0565.
19. JCPDS-ICDD, 2016, PDF-2 database, 12 Campus Blvd, Newton Square, PA 19073, USA, card N 32-1499.
20. JCPDS-ICDD, 2016, PDF-2 database, 12 Campus Blvd, Newton Square, PA 19073, USA, card N 74-1053.
21. JCPDS-ICDD, 2016, PDF-2 database, 12 Campus Blvd, Newton Square, PA 19073, USA, card N 72-1272.

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

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

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

Вайнер Юлий Аркадьевич – инженер-технолог, Институт физики микроструктур РАН, тел.: +7(831) 4385313, e-mail: vainer@ipm.sci-nnov.ru

Куликова Татьяна Валентиновна – к. ф.-м. н., инженер, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7(908) 1445155, e-mail: kaimt@mail.ru

Агапов Борис Львович – к. ф.-м. н., Центр коллективного пользования научным оборудованием, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2281160, e-mail: b.agapov2010@yandex.ru

Зинченко Елена Николаевна – инженер, Центр коллективного пользования научным оборудованием, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2281160, e-mail: zinchenko@vsu.ru

Гречкина Маргарита Владимировна – ведущий электроник, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208633, e-mail: grechkina_m@mail.ru

Усолцева Дарья Сергеевна – к. ф.-м. н., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: usolceva_ds@mail.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

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

Dmitry A. Koyuda – Researcher, Joint Laboratory “Electronic Structure of Solids”, Voronezh State University; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: koyuda@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; тел.: +7(831) 4623306, e-mail: ershov@phys.unn.ru

Ulii A. Vainer – Engineer-Technologist, Institute for Physics of Microstructures, RAS, тел.: (831) 4385313, e-mail: vainer@ipm.sci-nnov.ru

Tatiana V. Kulikova – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Engineer, Physics of Semiconductors and Microelectronics Department, Voronezh State University; тел.: +7(908)1445155, e-mail: kaimt@mail.ru

Boris L. Agapov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Center for Collective Use of Scientific Equipment, Voronezh State University; тел.: +7(473) 2281160, e-mail: b.agapov2010@yandex.ru

Elena N. Zinchenko – Engineer, Center for Collective Use of Scientific Equipment, Voronezh State University; тел.: +7(473) 2281160, e-mail: zinchenko@vsu.ru

Margarita V. Grechkina – Leading Electronic, Physics of Semiconductors and Microelectronics Department, Voronezh State University; тел.: +7 (473) 2208633, e-mail: grechkina_m@mail.ru

Daria S. Usoltseva – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: usolceva_ds@mail.ru

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