Рентгеновская рефлектометрия и фотоэлектронная спектроскопия сверхрешеток с нанокристаллами кремния

Д. М. Жигунов[+1)], И. А. Каменских[+], А. М. Лебедев[*], Р. Г. Чумаков[*], Ю. А. Логачев[+], С. Н. Якунин[*], П. К. Кашкаров[+*]

[+]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991 Москва, Россия

[*]Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 сентября 2017 г.

После переработки 21 сентября 2017 г.

В работе исследованы структурные свойства и особенности химического состава многослойных тонких пленок SiO_xN_y/SiO_2, SiO_xN_y/Si_3N_4 и SiN_x/Si_3N_4 с ультратонкими (1–1.5 нм) барьерными слоями SiO_2 или Si_3N_4. Пленки были получены методом плазмохимического осаждения из газовой фазы и отожжены при температуре 1150 °C для формирования нанокристаллов кремния в обогащенных кремнием слоях SiO_xN_y или SiN_x номинальной толщиной 5 нм. Период сверхрешеток в исследуемых образцах был оценен методом рентгеновской рефлектометрии. Фазовый состав сверхрешеток был исследован методом рентгеноэлектронной спектроскопии с использованием разложения фотоэлектронных спектров Si 2p-, N 1s- и O 1s-уровней на компоненты, соответствующие различным зарядовым состояниям атомов.

DOI: 10.7868/S0370274X17200073

Введение. Кремниевые нанокристаллы представляют существенный интерес как с практической, так и с фундаментальной точек зрения. С момента получения и исследования пористого кремния стало очевидно, что уменьшение размеров кремниевых кристаллитов до единиц нанометров приводит к возможности получения интенсивной фотолюминесценции кремния при комнатной температуре вследствие квантового размерного эффекта [1, 2]. Это переводит кремний как основной материал полупроводниковой микроэлектроники в разряд светоизлучающих материалов, результатом чего является возможность создания лазера на основе кремния. Одним из перспективных кандидатов на роль активной среды такого лазера являются многослойные структуры, в которых слои с кремниевыми нанокристаллами чередуются с барьерными слоями, что позволяет прецизионно контролировать размер нанокристаллов и, в конечном счете, управлять их оптическими свойствами [3].

Наибольшее число исследований в данной области посвящено нанокристаллам кремния в матрице диоксида кремния, получаемых, в частности, в процессе отжига многослойных структур SiO_x/SiO_2. В то же время для эффективной интеграции с существующими планарными кремниевыми технологиями структуры с кремниевыми нанокристаллами должны обладать высокой электропроводностью, что невыполнимо при использовании диэлектрической матрицы SiO_2. Для преодоления данного ограничения предлагается использовать более узкозонные матрицы, такие как оксинитрид и нитрид кремния. Целью настоящей работы является сравнительное исследование многослойных тонких пленок SiO_xN_y/SiO_2, SiO_xN_y/Si_3N_4 и SiN_x/Si_3N_4 для выяснения их структурных особенностей, фазового состава, а также определения типов межатомных связей.

Эксперимент и полученные результаты. Исследуемые тонкие пленки наносились методом плазмохимического осаждения из газовой фазы на подложки монокристаллического кремния n-типа с ориентацией (100).Для получения обогащенных кремнием слоев SiO_xN_y ($x \approx 0.93$, $y \approx 0.23$) и стехиометрических барьерных слоев SiO_2 использовалась газовая смесь $SiH_4/N_2O/Ar$ с различным отношением потоков газов $[SiH_4]/[N_2O]$. Для получения обогащенных кремнием слоев SiN_x ($x \approx 0.8$) и стехиометрических барьерных слоев Si_3N_4 использовалась газовая смесь $SiH_4/NH_3/N_2$ с различным отношением потоков газов $[SiH_4]/[NH_3]$. Исходная толщина слоев SiO_xN_y и SiN_x составляла 5 нм, в то время как исходная толщина барьерных слоев SiO_2 и Si_3N_4 была 1 и 1.5 нм, соответственно.

Таким образом, каждый из трех изготовленных образцов SiO_xN_y/SiO_2, SiO_xN_y/Si_3N_4 и SiN_x/Si_3N_4 состоял из кремниевой подложки с нанесенной тон-

[1)]e-mail: dmzhigunov@physics.msu.ru

кой пленкой, содержащей 20 пар слоев различного состава, а также покровного слоя SiO_2 толщиной 10 нм, выполняющего защитную функцию.

После изготовления образцы подвергали термическому отжигу при температуре 1150 °C в атмосфере азота в течение 1 ч для формирования нанокристаллов кремния в соответствующих обогащенных кремнием слоях вследствие процесса фазового разделения [3–5]. Более детальная информация о методике изготовления исследуемых тонких пленок содержится в работах [4–6].

Рентгеноэлектронные спектры были получены на модуле ЭСХА синхротронной станции НаноФЭС (Курчатовский источник синхротронного излучения, НИЦ "Курчатовский институт") при возбуждении излучением Al-K_α (энергия квантов 1486.61 эВ). Распыление образцов производилось бомбардировкой ионами Ar^+ с энергией 1.5 кэВ.

Экспериментальные измерения методом рентгеновской рефлектометрии выполняли на лабораторном дифрактометре Rigaku Smartlab с вращающимся анодом. В измерениях использовано характеристическое медное излучение с длиной волны 0.154 нм. Коллимацию и монохроматизацию первичного излучения осуществляли с помощью комбинированной схемы с параболическим зеркалом и двухкратным монохроматором. Измерения зеркальной компоненты рассеяния проводились точечным детектором в режиме θ-2θ сканирования.

На рис. 1 представлены экспериментальные угловые зависимости коэффициента зеркального отражения исследуемых образцов, отличающихся между собой составом либо барьерных (пара SiO_xN_y/SiO_2 и SiO_xN_y/Si_3N_4), либо обогащенных кремнием слоев (пара SiO_xN_y/Si_3N_4 и SiN_x/SiO_2). Для всех кривых характерна достаточно яркая интерференционная картина, состоящая из трех типов осцилляций.

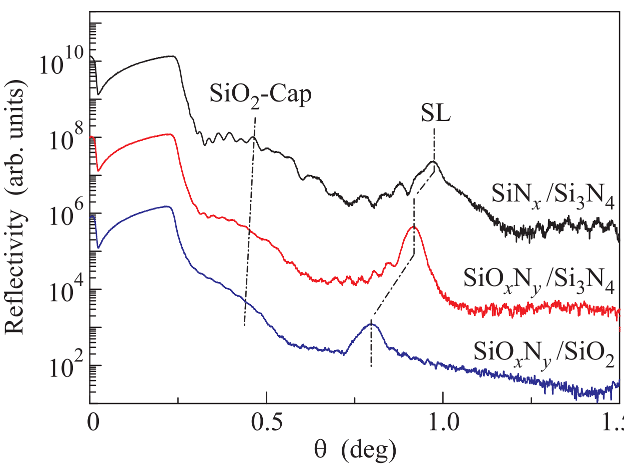

Рис. 1. (Цветной онлайн) Экспериментальные угловые зависимости коэффициента зеркального отражения исследуемых образцов

Высокочастотная осцилляция связана с интерференцией волн, отраженных поверхностью и нижним интерфейсом с подложкой, и характеризует полную толщину всей слоистой системы. Низкочастотная осцилляция (SiO_2-Cap) связана с наличием на поверхности структуры защитного слоя SiO_2. Кроме того, на кривых присутствуют пики, связанные с периодической частью многослойных структур (SL). Каждую пару слоев, составляющую периодическую многослойную структуру, можно рассматривать как элементарную ячейку искусственно созданной решетки (сверхрешетки). Тогда наблюдаемые SL-пики могут однозначно интерпретироваться как дифракционные пики первого порядка от 20-парной периодической структуры, а их угловое положение определяется суммарной толщиной пары слоев, составляющих период. Период можно определить, используя закон Брэгга. Так, для образца SiO_xN_y/SiO_2 период структуры составил 5.5 ± 0.1 нм, для образца SiO_xN_y/Si_3N_4 – 4.8 ± 0.1 нм, а для SiN_x/Si_3N_4 – 4.5 ± 0.1 нм.

Такое различие в периоде структуры при схожих технологических толщинах может быть обусловлено эффектом сжатия слоев нитрида кремния в процессе высокотемпературного отжига [4]. Соответственно, данный эффект проявляется наиболее сильно для многослойной пленки, полностью состоящей из нитрида кремния (образец SiN_x/Si_3N_4), для которой разность между ожидаемым и измеренным значениями периода сверхрешетки максимальна и составляет порядка 30 %.

Амплитуда первого дифракционного пика связана с оптическим контрастом материалов, составляющих период многослойной структуры. Для рентгеновского излучения длиной волны 0.154 нм оптические константы слоев связаны в основном с электронной плотностью, в свою очередь, определяемой химическим составом слоев. Ожидаемый наибольший контраст и наибольшая амплитуда дифракционного пика наблюдается для образца SiO_xN_y/Si_3N_4, у которого электронная плотность составляющих слоев может различаться как $0.699 \div 0.805\,\bar{e}/\text{Å}^3$ для SiO_xN_y и $1.033\,\bar{e}/\text{Å}^3$ для Si_3N_4. Наименьший контраст характерен для образца SiO_xN_y/SiO_2, у которого различие в электронной плотности слоев определяется только стехиометрией оксинитрида кремния SiO_xN_y.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) позволяет получить подробную информацию об элементном и химическом составе исследуемых образцов. Спектры исходных образцов до бомбардировки ионами Ar^+ содержали только характерные пики фотоэлектронов, полученных при ионизации внутренних электронных оболочек атомов кремния (Si 2p) и кислорода (O 1s), составляющих защитный слой SiO_2.

Для установления состава непосредственно исследуемых сверхрешеток SiO_xN_y/SiO_2, SiO_xN_y/Si_3N_4 и SiN_x/Si_3N_4 применялась обработка поверхности образцов пучком ионов Ar^+, необходимая как для удаления возможных загрязнений, так и для стравливания защитного слоя SiO_2. В процессе ионного травления верхнего слоя наблюдалась модификация пиков Si 2p и O 1s, а также появление новой компоненты спектра, связанной с фотоэлектронами, вырванными с внутренней 1s-оболочки атомов азота, входящих в состав всех исследуемых сверхрешеток. Соответственно, момент полного удаления защитного слоя SiO_2 определялся по отсутствию дальнейших изменений в спектрах, наблюдаемых при промежуточных временах обработки. Одновременно для образца SiN_x/Si_3N_4 критерием завершения ионного травления защитного слоя служило исчезновение в фотоэлектронном спектре O 1s-пика.

На рис. 2 представлены фотоэлектронные спектры исследуемых образцов в области энергий ионизации 2p-уровней кремния, а также их разложение

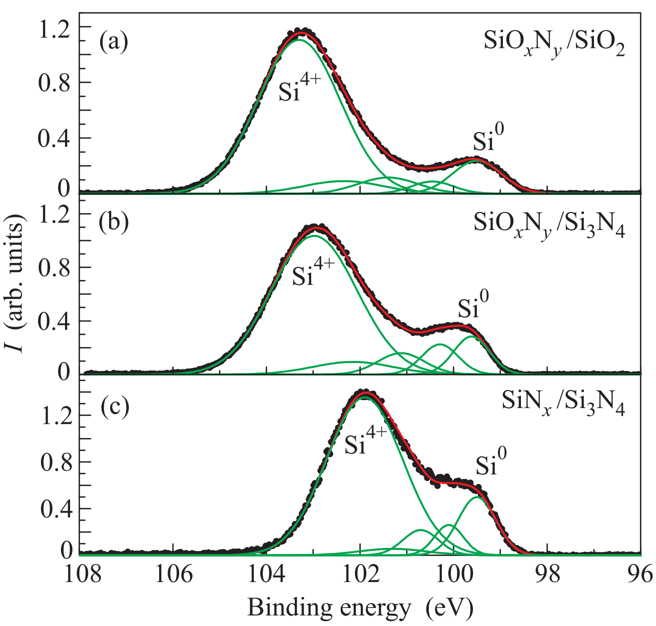

Рис. 2. (Цветной онлайн) Рентгеновские фотоэлектронные спектры исследуемых образцов в области энергий Si 2p-уровней и их разложение на составляющие компоненты

на компоненты с использованием функций Гаусса. В спектрах наблюдаются основной и побочный максимумы, соответствующие двум доминирующим химическим состояниям кремния, что указывает на присутствие двух основных фаз кремния в исследуемых образцах. Пик атомного кремния Si^0, наблюдаемый обычно вблизи энергии 99.3–99.7 эВ, характеризует наличие кластеров кремния (в нашем случае нанокристаллов, как показано в работе [7]), в то время как наиболее высокоэнергетический пик (в районе 101.7–103.6 эВ) соответствует Si^{4+}-состоянию кремния в стехиометрической матрице SiO_2 или Si_3N_4 [8, 9]. Отсутствие глубокого провала в спектре между Si^0- и Si^{4+}-пиками (наблюдаемого, например, в работе [10]) указывает на наличие соединений кремния с промежуточными зарядовыми состояниями (Si^{1+}, Si^{2+}, Si^{3+}), что требует включения дополнительных пиков при разложении фотоэлектронных спектров на компоненты [9]. Промежуточные зарядовые состояния соответствуют кремнию на границах раздела слоев в многослойной структуре, границам нанокристаллов Si и окружающей матрицы, а также связанным с кремнием дефектам.

Из сравнения представленных на рис. 2 фотоэлектронных спектров следует, что положение пика Si^0 остается практически неизменным для различных образцов и составляет около 99.5–99.6 эВ. В то же время положение пиков Si^{4+} существенно зависит от типа образца и возрастает от 101.9 эВ для полностью нитридной сверхрешетки SiN_x/Si_3N_4 (см. рис. 2c) до 103.3 эВ для образца SiO_xN_y/SiO_2 (см. рис. 2a). Таким образом, химический сдвиг – разница между энергиями связи Si^0- и Si^{4+}-состояний – увеличивается от 2.4 до 3.8 эВ соответственно, составляя в промежуточном случае 3.4 эВ (образец SiO_xN_y/Si_3N_4). Подобный рост химического сдвига при переходе от полностью нитридной к преимущественно оксидной матрице может быть объяснен более высоким значением электроотрицательности кислорода (3.44) по сравнению с азотом (3.04).

Важно отметить хорошее согласие положений Si^0- и Si^{4+}-пиков с известными из литературы данными [11, 12]. В частности, отсутствие в случае сверхрешетки SiN_x/Si_3N_4 существенного сдвига пика Si^{4+} относительно соответствующего реперного положения для структуры Si_3N_4 (101.8 эВ [13]) указывает на отсутствие, либо крайне низкую степень окисления образцов в процессе отжига, по-видимому, благодаря защитному слою SiO_2.

Используя приведенное на рис. 2c многокомпонентное разложение экспериментальных фотоэлектронных спектров, можно оценить элементный состав исследуемой сверхрешетки SiN_x/Si_3N_4, т.е. соотношение y атомов азота и кремния в эффективно анализируемом слое SiN_y в предположении наличия связи атомов азота только с атомами кремния (отсутствие N–N связей), согласно следующей формуле [12]:

$$Y = \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{Si}} = \frac{\frac{1}{3}\sum_{m=1}^{4} m\mathrm{Si}^{m+}}{\sum_{m=0}^{4} \mathrm{Si}^{m+}},$$

где коэффициенты Si^{m+} отражают долю каждой из компонент разложения (пропорциональную площади под кривой).

Полученное таким образом значение $y = 1.06$ хорошо согласуется с ожидаемой из технологических параметров величиной $y = 1.05$, рассчитанной для пары слоев $SiN_{0.8}/Si_3N_4$ с учетом их различных толщин. Это соответствие с одной стороны подтверждает корректность используемого разложения фотоэлектронных спектров, а с другой – указывает на сравнимую с периодом сверхрешетки эффективную глубину отбора аналитической информации для используемого метода РФЭС. Действительно, при использованных энергиях фотонов глубина выхода фотоэлектронов для подобных структур (например, SiO_2) обычно не превышает 5 нм, что совпадает со средним периодом сверхрешеток, полученным выше методом рефлектометрии. Стоит отметить также заметный рост вклада Si^0-компоненты (соответствующей нанокристаллам кремния) в фотоэлектронном спектре образца SiN_x/Si_3N_4 по сравнению с двумя другими исследуемыми сверхрешетками, что указывает на максимальную долю нанокристаллической фазы Si в образце этого типа. Последнее, по-видимому, обусловлено большей долей избыточного кремния в слоях $SiN_{0.8}$ по сравнению со слоями $SiO_{0.93}N_{0.23}$, используемыми при изготовлении соответствующих многослойных структур.

На рис. 3 представлены фотоэлектронные спектры исследуемых сверхрешеток в области энергий N 1s-уровней и их разложение на компоненты с использованием функций Гаусса. Наблюдаемые для сверхрешеток SiN_x/Si_3N_4 и SiO_xN_y/Si_3N_4 полосы N 1s имеют слабо асимметричную форму и могут быть хорошо аппроксимированы двумя гауссовыми пиками с максимумами, спектральное положение которых отмечено на рисунке. Основной максимум с энергией 397.8 эВ для образца SiN_x/Si_3N_4 (см. рис. 3a) в точности соответствует состоянию азота N^{3-} в структуре Si_3N_4 [13]. Таким образом, структура матрицы, в которую заключены нанокристаллы кремния после отжига сверхрешетки SiN_x/Si_3N_4, является близкой к Si_3N_4, что указывает на достаточно полное разделение фаз в слоях нестехиометрического нитрида кремния SiN_x. В то же время более высокоэнергетический пик около 399 эВ обусловлен, по-видимому, Si-N связями на границе между нанокристаллами и окружающей матрицей. Для сверхрешетки SiO_xN_y/Si_3N_4 (см. рис. 3b) главный и побочный максимумы оказываются сдвинуты в сторону бóльших энергий, что может объясняться перераспределением электронной плотности из-за присутствия кислорода в слоях оксинитрида кремния, а также наличием вклада от N–O связей (например, $(Si\text{-})_2N\text{–}O$ с энергией около 399.7 эВ [14]).

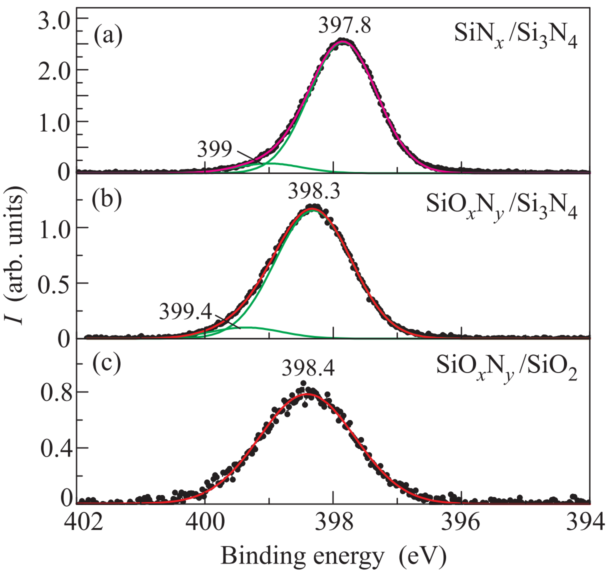

Рис. 3. (Цветной онлайн) Рентгеновские фотоэлектронные спектры исследуемых образцов в области энергий N 1s-уровней и их разложение на составляющие компоненты

Наконец, фотоэлектронный спектр образца SiO_xN_y/SiO_2 имеет полностью симметричную форму и может быть аппроксимирован одной гауссовой функцией с максимумом около 398.4 эВ (см. рис. 3c), соответствующим состояниям азота в модифицированном оксинитриде кремния $SiO_{x1}N_{y1}$, окружающем нанокристаллы Si после высокотемпературного отжига. Сравнение N 1s-пиков для всех трех образцов показывает закономерное уменьшение их интенсивности по мере перехода от полностью нитридной SiN_x/Si_3N_4 сверхрешетки к преимущественно оксидной SiO_xN_y/SiO_2 структуре с относительно малым содержанием азота.

На рис. 4 представлены фотоэлектронные спектры исследуемых SiO_xN_y/SiO_2 и SiO_xN_y/Si_3N_4 сверхрешеток в области энергий O 1s-уровней, а также их разложение на компоненты с использова-

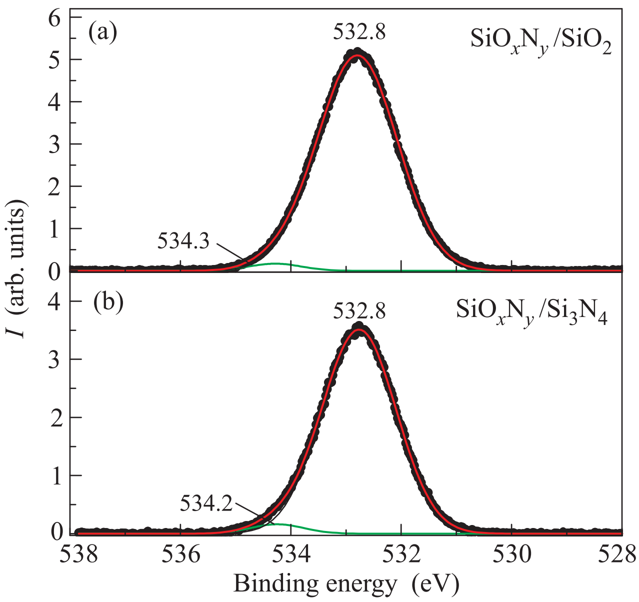

Рис. 4. (Цветной онлайн) Рентгеновские фотоэлектронные спектры исследуемых SiO_xN_y/SiO_2 и SiO_xN_y/Si_3N_4 сверхрешеток в области энергий O 1s-уровней и их разложение на составляющие компоненты

нием функций Гаусса. Наблюдаемые пики имеют практически симметричную форму с главным максимумом около 532.8 эВ, положение которого совпадает с известной из литературы энергией O 1s-фотоэлектронов в SiO_2 [13], и побочным максимумом в районе 534.2–534.3 эВ. Последний может быть обусловлен как Si–O, так и N–O связями в нестехиометрическом оксинитриде кремния. Тем не менее, из сопоставления интегральных интенсивностей соответствующих компонент разложения можно заключить, что вклад таких связей незначителен и основной структурной единицей в отожженном оксинитриде кремния $SiO_{x1}N_{y1}$ являются, как и в случае диоксида кремния, кремний-кислородные тетраэдры SiO_4. Это соответствует исходной информации о структуре слоев оксинитрида кремния ($SiO_{0.93}N_{0.23}$), согласно которой относительная доля азота в них мала.

Заключение. В работе методами рентгеновской рефлектометрии и фотоэлектронной спектроскопии исследованы сверхрешетки SiO_xN_y/SiO_2, SiO_xN_y/Si_3N_4 и SiN_x/Si_3N_4, отожженные при 1150 °C с целью создания массивов нанокристаллов кремния в обогащенных кремнием слоях SiO_xN_y и SiN_x. Измеренные угловые зависимости коэффициента зеркального отражения рентгеновских лучей указывают на существенное уменьшение периода сверхрешеток SiO_xN_y/Si_3N_4 и SiN_x/Si_3N_4 по сравнению с технологическими толщинами, что обусловлено, по-видимому, термически индуцированным эффектом сжатия слоев нитрида кремния. Разложение экспериментальных фотоэлектронных спектров на компоненты позволило определить фазовый состав и выделить основные атомные конфигурации для исследуемых образцов. Спектральное положение Si^{4+} 2p- и N^{3-} 1s-компонент для образца SiN_x/Si_3N_4 указывает на отсутствие заметного окисления образцов в процессе отжига. Формирование нанокристаллов кремния во всех исследуемых структурах подтверждается наблюдением Si^0-пика в фотоэлектронных спектрах Si 2p-уровня. В случае сверхрешетки SiN_x/Si_3N_4 методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии был оценен элементный состав, а также показано, что доля нанокристаллической фазы является максимальной по сравнению со сверхрешетками других типов. Последний факт наряду с наименьшей шириной запрещенной зоны нитрида кремния по сравнению с оксидом и оксинитридом позволяет рассматривать сверхрешетки SiN_x/Si_3N_4 как наиболее перспективные (среди всех исследованных в настоящей работе) для создания полупроводниковых лазеров с электрической накачкой на основе нанокристаллов кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение RFMEFI61614X0006). Авторы выражают благодарность Лаборатории нанотехнологий технического факультета Университета Альберта–Людвига, г. Фрайбург (Германия) за предоставленное оборудование для изготовления экспериментальных образцов.

1. L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
2. В. А. Кульбачинский, *Двумерные, одномерные, нульмерные структуры и сверхрешетки*, Физ. фак. МГУ, М. (1998).
3. D. M. Zhigunov, A. Sarikov, Yu. M. Chesnokov, A. L. Vasiliev, N. Zakharov, and P. K. Kashkarov, Appl. Phys. Lett. **108**, 223102 (2016).
4. A. Zelenina, S. A. Dyakov, D. Hiller, S. Gutsch, V. Trouillet, M. Bruns, S. Mirabella, P. Löper, L. López-Conesa, J. López-Vidrier, S. Estradé, F. Peiró, B. Garrido, J. Bläsing, A. Krost, D. M. Zhigunov, and M. Zacharias, J. Appl. Phys. **114**, 184311 (2013).
5. A. M. Hartel, D. Hiller, S. Gutsch, P. Löper, S. Estradé, F. Peiró, B. Garrido, and M. Zacharias, Thin Solid Films **520**, 121 (2011).
6. A. Zelenina, A. Sarikov, S. Gutsch, N.D. Zakharov, P. Werner, A. Reichert, Ch. Weiss, and M. Zacharias, J. Appl. Phys. **117**, 175303 (2015).

7. D. M. Zhigunov, M. N. Martyshov, P. A. Forsh, I. A. Kamenskikh, S. N. Yakunin, and P. K. Kashkarov, Phys. Status Solidi A **214**(10), 1700040 (2017).
8. M. Molinari, H. Rinnert, M. Vergnat, and P. Weisbecker, Mater. Sci. Eng. B **101**, 186 (2003).
9. X. J. Hao, E.-C. Cho, G. Scardera, E. Bellet-Amalric, D. Bellet, Y. S. Shen, S. Huang, Y. D. Huang, G. Conibeer, and M. A. Green, Thin Solid Films. **517**, 5646 (2009).
10. X. Zeng, W. Liao, G. Wen, X. Wen, and W. Zheng, J. Appl. Phys. **115**, 154314 (2014).
11. A. Thøgersen, S. Diplas, J. Mayandi, T. Finstad, A. Olsen, J. F. Watts, M. Mitome, and Y. Bando, J. Appl. Phys. **103**, 024308 (2008).
12. J. Barbé, K. Makasheva, S. Perraud, M. Carrada, and B. Despax, J. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 255302 (2014).
13. A. Rodriguez-Gómez, L. Escobar-Alarcón, R. Serna, F. Cabello, E. Haro-Poniatowski, A. Garcia-Valenzuela, and J. C. Alonso, J. Appl. Phys. **20**, 145305 (2016).
14. J. R. Shallenberger, D. A. Cole, and S. W. Novak, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 1086 (1999).