



УДК 621.785.3

*А.П. ГАЙДУК, А.П. БУРМАКОВ, А.Н. ЛАРСЕН (ДАНИЯ), В.А. ЗАЙКОВ,  
Ж. ШЕВАЛЬЕ (ДАНИЯ), П.И. ГАЙДУК*

## **ЭВОЛЮЦИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА ПЕРЕСЫЩЕННЫХ СПЛАВОВ $\text{SiO}_2(\text{Ge})$ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТЖИГЕ**

We report on strong changes in composition of supersaturated  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  alloys during thermal treatment. Rutherford backscattering and transmission electron microscopy reveals sublimation of  $\text{SiO}$  and  $\text{GeO}$  oxides from  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  layers throughout the anneal process. The mechanism of oxides elimination strongly depends on the level of  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  alloy supersaturation and anneal temperature. It is demonstrated that  $\text{SiO}$  and  $\text{GeO}$  sublimation may cause open-volume defects like pores in alloy layers.

Пересыщенные твердые сплавы используются для создания структур микро- и наноэлектроники [1]. В связи с этим значительный интерес представляют слои  $\text{SiO}_2$ , легированные атомами Ge выше предельной концентрации их равновесной растворимости. Такие слои могут быть синтезированы с помощью различных методов: ионной имплантации [2-5], магнетронного распыления [2], химического осаждения из газовой фазы и др. Проведенные исследования показали, что при термическом распаде пересыщенных сплавов  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  происходит выделение избыточного Ge в преципитаты нанометровых размеров - нанокристаллы, или квантовые точки (КТ). При этом образуются структуры, обладающие практически важными оптическими и электронными характеристиками [2-5]. Так, было зарегистрировано существенное усиление фото- и электролюминесценции от слоев  $\text{SiO}_2$ , содержащих КТ Ge, что может быть использовано при создании оптоэлектронных схем [2, 4, 6].

Установлено [2-4], что оптоэлектронные свойства слоев  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  сильно зависят от размеров и концентрации нанокристаллов, а также характера их распределения в слое. Эти структурные характеристики, в свою очередь, определяются степенью пересыщения (композиционным составом) исходных сплавов  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  [2, 3]. В литературе достаточно подробно исследованы слои  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  с концентрацией Ge 0,1-5 ат. %. Можно ожидать, что дальнейшее увеличение содержания Ge в сплаве приведет к большей плотности распределения нанокристаллов в слоях  $\text{SiO}_2$ . В то же время при росте концентрации атомов Ge повышается вероятность образования легко сублимируемого оксида  $\text{GeO}$  [7-9], что может сопровождаться изменением состава слоев  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$ .

В настоящей работе исследована эволюция композиционного состава пересыщенных сплавов  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  в ходе их высокотемпературного отжига.

### **Материал и методика**

Для синтеза пересыщенных слоев  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  нами применялся метод реактивного магнетронного распыления [10], использование которого обусловлено его широкими возможностями в формировании слоев с контролируемым составом. Процесс напыления пленок  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  проводился в смеси газов  $\text{Ar}$  и  $\text{O}_2$  при их суммарном давлении в вакуумной камере, равном 0,3 Па, и управлялся с помощью контроллера расхода газов [10], что позволило достичь однородности

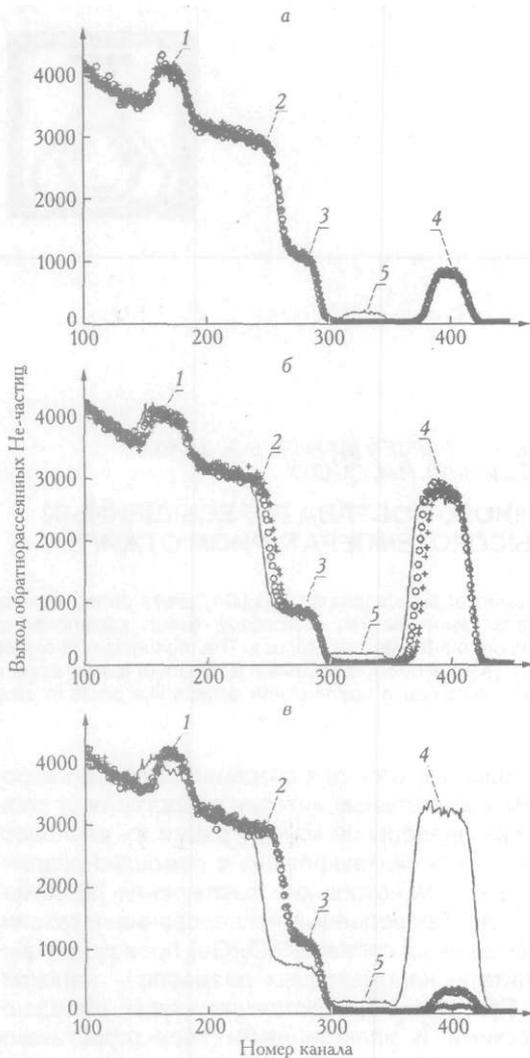


Рис. 1. Спектры РОР от исходных (—), а также от отожженных при температурах 700 °С (○) и 800 °С (+) сплавов  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  с концентрацией германия 5 ат. % (а), 17 ат. % (б) и 22 ат. % (в). Разрешение по энергии составляет 2,83 КэВ/канал.

Пики: 1 – кислорода, 2 – Si-подложки, 3 – Si-слоя  $\text{SiO}_2$ , 4 – Ge, 5 – Ar

страция рассеянных под углом 160° частиц осуществлялась кремниевым поверхностно-барьерным детектором. Разрешающая способность всего регистрирующего тракта составляла 114-14 КэВ. Указанные условия анализа определяли высокую воспроизводимость результатов РОР-исследований. Обработка спектров РОР осуществлялась с использованием стандартной программы XRUMP, входящей в графический пакет Genplot.

Микроструктура пленок и их фазовый состав анализировались методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и микродифракции с помощью высокоразрешающего микроскопа Philips CM20. Изучались изображения структуры, полученные в режимах светлого и темного полей.

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 а-в представлены спектры РОР от слоев  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  с различной концентрацией германия. Приведены спектры как для исходных пересыщенных слоев (без термической обработки), так и для структур, полученных после их отжига. Из рисунка следует, что вид спектров может существенно изменяться

композиционного состава слоев  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  по толщине. Для исследований были приготовлены сплавы  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  толщиной  $200 \pm 20$  нм с различной концентрацией германия: 5, 17 и 22 ат. %. Полученные слои являлись пересыщенными, поскольку предел равновесной растворимости Ge в  $\text{SiO}_2$  не превышает 1 ат. % [3, 11]. Содержание Ge в сплаве контролировалось путем использования составного распыляемого катода магнетрона с различным отношением площадей поверхности Si и Ge. Формирование слоев  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  проводилось на подложках (001) Si размером 1,5x1,5 см<sup>2</sup>. Поверхность подложек предварительно подвергалась очистке ионами  $\text{Ag}^+$  энергией 1 КэВ. Это привело к наличию в полученных структурах небольшого количества аргона (~2-3 ат. %), который, однако, полностью испарялся при нагревании образцов до температуры -700 °С (рис. 1 а-в). Перед отжигом образцы разрезались на кусочки размером ~7x7 мм<sup>2</sup>. Их термическая обработка проводилась в атмосфере сухого азота при температуре 700 и 800 °С на протяжении 20 мин. Некоторые образцы подвергались отжигу при температуре -1000 °С.

Композиционный состав полученных слоев исследовался методом резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов  $\text{He}^+$  энергией 1,5 МэВ. Диаметр анализирующего пучка составлял 1,0 мм, общая доза ионов при снятии одного спектра – 20÷25 мкКл. Реги-

при термической обработке слоев  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$ . Характер этих изменений сильно зависит от исходного содержания Ge, а также от температуры отжига. Согласно рис. 1 а наблюдались лишь минимальные отличия между спектрами от исходных и отожженных сплавов  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  с содержанием германия 5 ат. % в слое (в дальнейшем -  $\text{SiO}_2$  (5 % Ge)). В результате отжига выход POP от атомов германия, а также ширина пика Ge практически не изменяются, как и вид пиков кремния и кислорода. Эти результаты хорошо коррелируют с данными [2, 3] для слоев  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  с содержанием германия от 0,5 до 3 ат. %. Таким образом, отжиг пересыщенных сплавов  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  с концентрацией германия до 5 ат. % не ведет к заметному изменению их композиционного состава при исследованных температурах.

Отжиг сплавов  $\text{SiO}_2$  (17 % Ge) при температурах 700 и 800 °С, наоборот, сильно изменяет вид спектров (см. рис. 1 б). Прежде всего отметим заметное сужение пика Ge за счет смещения его низкоэнергетической границы в область высоких энергий. Аналогичные изменения происходят с пиками кремния и кислорода, что может быть следствием уменьшения толщины слоя  $\text{SiO}_2$  (17 % Ge) [12]. Одновременно с этим не обнаружено изменения выхода обратнорассеянных частиц от атомов слоя, что указывает на сохранение его композиционного состава (относительной концентрации атомов кремния, германия и кислорода) [12]. Из рис. 1 б видно, что при увеличении температуры отжига от 700 до 800 °С композиционный состав сплавов остается прежним, при этом их толщина заметно уменьшается. Таким образом, результаты исследований показывают, что при отжиге слоев  $\text{SiO}_2$  (17 % Ge) происходит удаление атомов Si, Ge и O с их поверхности.

Несколько иная ситуация зарегистрирована при высокотемпературном отжиге пересыщенных сплавов  $\text{SiO}_2$  (22 % Ge). Как видно из рис. 1 е, отжиг при температурах 700 и 800 °С приводит к резкому снижению выхода обратнорассеянных частиц от атомов германия, что указывает на уменьшение их концентрации в слое  $\text{SiO}_2$  (22 % Ge). Одновременное сужение пика германия свидетельствует об уменьшении при отжиге толщины слоя  $\text{SiO}_2$  (22 % Ge). Указанные особенности изменения спектров хорошо коррелируют с трансформацией пиков POP от кремния и кислорода, входящих в состав  $\text{SiO}_2$ . Так, в ходе отжига происходит уменьшение ширины пиков (см. рис. 1 в), увеличивается выход обратнорассеянных частиц от атомов Si и O, что свидетельствует об относительном повышении их концентрации в слое  $\text{SiO}_2$  (22 % Ge). Необходимо отметить заметное изменение композиционного состава сплавов  $\text{SiO}_2$  (22 % Ge) при повышенной температуры отжига от 700 до 800 °С. В частности, наблюдается резкое снижение выхода обратнорассеянных частиц от Ge при одновременном увеличении их выхода от атомов Si и O. Таким образом, результаты исследований показывают, что при отжиге слоев  $\text{SiO}_2$  (22 % Ge) происходит удаление атомов Si, Ge и O из всего объема.

На основании данных POP логично предположить, что процесс удаления атомов Si, Ge и O из слоя  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  при отжиге сопровождается формированием пористой структуры. Для проверки этого образцы сплава  $\text{SiO}_2$  (22 % Ge) были подвергнуты отжигу при 1000 °С в течение 50 мин и исследованы при помощи методов ПЭМ. Установлено, что расфокусированные ПЭМ-изображения, полученные от отожженных сплавов, в отличие от исходных (вставка на рис. 2), содержат малые (5-20 нм) неоднородности контраста (дефекты) округлой формы. Их концентрация в слоях составляла  $10_{11}+10_{12} \text{ см}^{-2}$ . Были проведены ПЭМ-исследования этих дефектов в двухлучевых условиях формирования изображения с большим отклонением от точных брэгговских условий. Выявлено, что округлые дефекты обладают низким контрастом при точной фокусировке. При недифракционной фокусировке дефекты более яркие относительно фона (рис. 2) и окружены кольцами Френеля, в то время как в условиях перефокусировки они имеют более темный, чем фон, контраст. В соответствии с критериями формирования ПЭМ-контраста [13, 14] эти структурные образования можно отнести к дефектам типа пустот (или пор) нанометровых размеров, а также уверенно исключить их принадлежность к преципитатам или каплям Ge, вкрапленным в  $\text{SiO}_2$ , поскольку

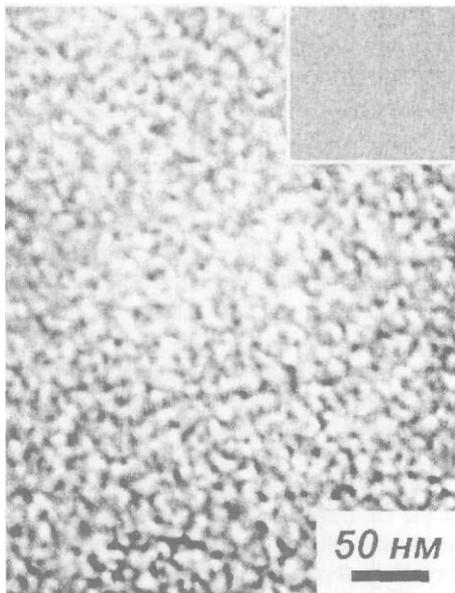


Рис. 2. Светлопольная ПЭМ-микрофотография сплава  $\text{SiO}_2(22\% \text{ Ge})$  после 50 мин отжига при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , полученная в условиях недофокусировки. На вставке - ПЭМ-изображение этого сплава перед отжигом. Масштаб на микрофотографии и вставке одинаков

нию оксидов  $\text{SiO}$  и  $\text{GeO}$ , не известен, и поэтому термодинамическое обоснование возможности протекания указанной реакции затруднено. Вместе с тем мы предполагаем, что в результате сублимации оксидов  $\text{SiO}$  и  $\text{GeO}$  при отжиге реакция будет протекать практически необратимо в сторону их образования. Это, в частности, подтверждается результатами, полученными в настоящей работе (отжиг сплавов с 22 ат. %  $\text{Ge}$  при  $800\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Как следует из приведенных результатов, удаление оксидов  $\text{SiO}$  и  $\text{GeO}$  из сплавов  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  с концентрацией германия 17-22 ат. % может приводить к значительным изменениям их толщины и композиционного состава. Мы полагаем, что существенное влияние на характер подобных изменений оказывает механизм сублимации  $\text{SiO}$  и  $\text{GeO}$  из сплавов. По-видимому, в зависимости от композиционного состава слоев  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  возможны два механизма удаления оксидов  $\text{SiO}$  и  $\text{GeO}$ : их сублимация с поверхности сплавов либо выделение в объеме сплавов в пузыри (пустоты) нанометровых размеров. В общем случае формирование пузырей требует, как минимум, пересыщения слоя газообразными оксидами  $\text{SiO}$  и (или)  $\text{GeO}$ , а также выполнения энергетических критериев зародышеобразования пузырей. Необходимо отметить, что только пузыри сверхкритических размеров стабильны и могут увеличиваться, тогда как пузыри, размер которых менее критического, уменьшаются и исчезают [15]. По всей вероятности, в сплавах  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  с концентрацией  $\text{Ge}$  17 % и ниже энергетический критерий формирования пузырей не выполняется и испарение  $\text{SiO}$  и  $\text{GeO}$  происходит лишь с поверхности образцов. Напротив, при повышении концентрации  $\text{Ge}$  до 22 % пересыщение сплава  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  газообразными  $\text{SiO}$  и  $\text{GeO}$  становится достаточным для того, чтобы пузыри могли достигать сверхкритического размера и формироваться внутри слоя  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$ . Можно предположить, что в дальнейшем происходит их перекрывание, в результате чего образуются поры и микротрещины, достигающие поверхности слоя  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$ .

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности сильного изменения состава пересыщенных сплавов  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  при высокотемпературном отжиге, который может приводить к сублимации оксидов  $\text{GeO}$  и  $\text{SiO}$  из слоев  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$ . Обнаружено влияние композиционного состава сплавов и условий отжига на характер удаления  $\text{GeO}$  и  $\text{SiO}$ .

на ПЭМ-изображениях отсутствуют характерные для кристаллических или аморфных преципитатов, состоящих из более тяжелых атомов примеси ( $\text{Ge}$  в  $\text{SiO}_2$ ), особенности - полосы Муара, черно-белый контраст в двухлучевых условиях формирования ПЭМ-изображений и др.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об удалении атомов германия, кремния и кислорода из сплавов  $\text{SiO}_2(17\% \text{ Ge})$  и  $\text{SiO}_2(22\% \text{ Ge})$  при их отжиге. Мы полагаем, что возможной причиной этого может быть сублимация из сплавов летучих оксидов  $\text{SiO}$  и  $\text{GeO}$  [7-9]. Согласно данным [7, 8] этот процесс может протекать в пересыщенных слоях  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  при температурах выше  $500\text{ }^\circ\text{C}$ :



Приведенное уравнение реакции является схемой, описывающей процесс удаления летучих  $\text{SiO}$  и  $\text{GeO}$  из сплавов  $\text{SiO}_2(\text{Ge})$  при отжиге. Реальный механизм реакций, приводящих к образова-

Работа выполнялась при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований НАН Беларуси (проект Ф03МС-027). Авторы выражают благодарность профессору Е.А. Стрельцову за критические замечания при обсуждении работы.

1. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Под ред. Дж.М. Поута, Г. Фоти, Д.К. Джекобсона. М., 1987.
2. Rebohle L., Von Borany J., Frob H., Skorupa W. //Appl. Phys. B. 2000. Vol. 71. P. 131.
3. Fukuda H., Sakuma S., Yamada T. et al.//J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90. P. 3524.
4. Bonafos C., Garrido B., Lopez M. et al.//Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. P. 3962.
5. Gebel T., Rebohle L., Skorupa W. et al.//Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. P. 2575.
6. Ba 11 P.//Nature. 2001. Vol. 409. P. 974.
7. Shklyayev A.A., Ichikawa M. //Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. P. 1432.
8. Kolobkov A.V., Shklyayev A.A., Oyanagi H. et al.// Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 68. P. 2563.
9. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г.В. Самсонова. М., 1978.
10. Бурмаков А.П., Игнатенко И.И., Короткое К.В., Черный В. Е. //Физика и химия обработки материалов. 2002. № 4. С. 71.
11. Paine D.C., Caragianis C., Schwartzman A. F. //J. Appl. Phys. 1991. Vol. 70. P. 5076.
12. Ion Beam Handbook for Material Analysis. Academic Press / J.W. Mayer, E. Rimini (eds.). New York, 1977.
13. Хирш П., Хови А., Николсон Р. и др.//Электронная микроскопия тонких кристаллов. М., 1968.
14. Томас Г., Гориндж М. Дж.//Просвечивающая электронная микроскопия материалов. М., 1983.
15. Любов Б.Я.// Кинетическая теория фазовых превращений. М., 1969.

Поступила в редакцию 28.09.2004.

*Алексей Петрович Гайдук* - студент 2-го курса химического факультета.  
*Александр Пантелеевич Бурмаков* - кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники.  
*Арне Н. Ларсен* - профессор физики Института физики и астрономии Орхусского университета (Дания).  
*Валерий Александрович Зайков* - старший научный сотрудник кафедры физической электроники.  
*Жак Шевалье* - инженер Института физики и астрономии Орхусского университета (Дания).  
*Петр Иванович Гайдук* - кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники.

УДК 543.061.063.21.54+546.656.657.659.661.662.666.668

*Н.Н. КОСТЮК*

## ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ СЕМИ РЗЭ МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

It had studied the possibility of the separation for five rare earth elements (nitrates of the three valence praseodymium, neodymium, samarium, europium, gadolinium, erbium and ytterbium) by paper chromatography. The impregnation of chromatography paper by ammonium nitrate had given most successful results. The acetone-ether mixture with the hydrogen rhodanide acid (1 %) was as the eluent. It was shown that some literature methods for separation of rare earth elements by paper chromatography don't give announce results.

Одним из наиболее простых и эффективных методов разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) является бумажная хроматография [1, 2]. Последние 30-40 лет она находится «в тени» ионообменных методов разделения. Вместе с тем хроматография на бумаге смесей редкоземельных элементов дает хорошие результаты благодаря обстоятельному выбору экстракционных систем, предварительной обработке бумаги, определению оптимальных условий для получения хроматограмм и т. д. [1]. Реализация процесса бумажной хроматографии отличается простотой и доступностью аппаратного оформления, а также низкой стоимостью, что является весьма важным обстоятельством. Все это в сочетании с эффективностью и делает бумажную хроматографию незаменимой при контроле качественного состава смесей РЗ-металлов, которые необходимы при разработке химико-аналитических и спектральных методик анализа [3-5]. Интерес к ряду описанных в литературе способов разделения