УДК 621.362

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ, ФАЗОВОЙ ЭВОЛЮЦИИ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЁНОК ZrO_2 С ПОМОЩЬЮ РАМАН-СПЕКТРОСКОПИИ

Абдурахимов Жавохир Тохирович,
базовый докторант Каршинского государственного университета
г. Карши, Республика Узбекистан
javohirabduraximovtohirovich@gmail.com
ORCID: 0009-0004-3893-4279 +998970150705
Бекпулатов Илхом Рустамович,
доцент Каршинского государственного университета, проректор по научной работе и инновациям, доктор физ-мат. наук (DSc)
г. Карши, Республика Узбекистан
bekpulatov.ir@qarshidu.uz
ORCID: 0000-0001-7955-3932
Игамов Бахром Джураевич,
старший научный сотрудник Конструкторского бюро и научно-технического центра опытного производства Академии наук Республики Узбекистан
кандидат физ-мат. наук, доцент
igamov_bd@mail.ru
ORCID: 0009-0005-6465-1384

Аннотация. *В работе изучено влияние термической обработки при 600, 900 и 1200 °C в кислородной и вакуумной средах на морфологию, фазовую эволюцию и колебательные свойства тонких плёнок ZrO_2. Повышение температуры усиливает диффузию, рост зёрен и структурную реорганизацию в соответствии с принципом минимизации свободной энергии. Отжиг в кислороде компенсирует вакансии кислорода, восстанавливает дальний порядок и повышает фазовую гомогенность, что подтверждается сужением и ростом интенсивности рамановских мод. Вакуумная обработка формирует нестехиометрическую фазу ZrO_{2-x}, увеличивает концентрацию дефектов и вызывает расширение и смещение рамановских пиков из-за усиления электрон–фононного взаимодействия. Таким образом, атмосфера термической обработки является ключевым параметром контроля структурных, оптических и диэлектрических свойств плёнок ZrO_2.*

Ключевые слова: *ZrO_2 тонкие плёнки, термическая обработка, вакуумная атмосфера, кислородная атмосфера, кислородные вакансии, рамановская спектроскопия.*

RAMAN SPEKTROSKOPIYASI YORDAMIDA ZrO_2 YUPQA PLYONKALARNING MORFOLOGIYASI, FAZAVIY EVOLYUTSIYASI VA OPTIK XUSUSIYATLARINI O‘RGANISH

Annotatsiya. *Ushbu ishda 600, 900 va 1200 °C haroratlarda kislorodli va vakuum muhitda amalga oshirilgan termik ishlovning ZrO_2 yupqa plyonkalarning morfologiyasi, fazaviy evolyutsiyasi va tebranish xususiyatlariga ta’siri o‘rganildi. Harorat ortishi diffuziya, kristalllar o‘sishi va strukturalarning qayta tashkil topishini kuchaytiradi, bu esa erkin energiyani minimallashtirish tamoyiliga mos keladi. Kislorodli muhitda amalga oshirilgan termik ishlov kislorod vakansiyalarini kompensatsiyalab, uzoq masofali kristall tartibini tiklaydi va fazaviy gomogenlikni oshiradi, bu Raman cho‘qqilarining torayishi va intensivlikning oshishi bilan tasdiqlanadi. Vakuum sharoitida esa nostoixiometrik ZrO_{2-x} faza hosil bo‘lib, defektlar zichligi ortadi, va Raman cho‘qqilari kengayib, past chastotaga siljiydi, bu elektron–fonon o‘zaro ta’sirining kuchayishi bilan izohlanadi. Shu bilan, termik ishlov muhiti ZrO_2 plyonkalarning struktura, optik va dielektrik xususiyatlarini boshqarishda asosiy parametr hisoblanadi.*

Kalit so‘zlar: *ZrO_2 yupqa plyonkalari, termik ishlov, vakuum muhiti, kislorodli muhit, kislorod vakansiyalari, Raman spektroskopiyasi.*

INVESTIGATION OF MORPHOLOGY, PHASE EVOLUTION, AND OPTICAL PROPERTIES OF ZrO_2 THIN FILMS USING RAMAN SPECTROSCOPY

Abstract. *This study investigates the effect of thermal treatment at 600, 900, and 1200 °C in oxygen and vacuum atmospheres on the morphology, phase evolution, and vibrational properties of ZrO_2 thin films.*

Increasing temperature enhances diffusion, grain growth, and structural reorganization in line with free energy minimization. Oxygen annealing compensates oxygen vacancies, restores long-range order, and improves phase homogeneity, evidenced by narrowing and intensifying Raman modes. Vacuum treatment forms a non-stoichiometric ZrO_{2-x} phase, increases defect concentration, and broadens and red-shifts Raman peaks due to enhanced electron–phonon interactions. Thus, the thermal treatment atmosphere is a key factor for controlling the structural, optical, and dielectric properties of ZrO_2 films.

Keywords: *ZrO_2 thin films, thermal treatment, vacuum atmosphere, oxygen atmosphere, oxygen vacancies, Raman spectroscopy.*

Введение. В последние годы значительно возрос научный и технологический интерес к систематическому изучению физико-химических свойств наноструктурированных композитных материалов. Особое внимание уделяется фазовой стабильности, морфологической эволюции и термоиндуцированным трансформациям металлических плёнок, интегрированных с полупроводниковыми подложками, что является одной из ключевых проблем современной нанофотоники, нано- и микроэлектроники, а также MOS-технологий. Взаимодействие циркония (Zr) с кремнием (Si) при повышенных температурах приводит к междиффузии и формированию силицидных фаз (Zr_5Si_3, ZrSi, $ZrSi_2$), отличающихся кристаллографической структурой, электропроводностью, термической стабильностью и устойчивостью к окислению. Фазовые превращения сопровождаются возникновением внутренних напряжений, изменением поверхностной энергии и ростом зёрен, что существенно влияет на морфологию поверхности и функциональные свойства материала[1-4].

Интерметаллические соединения системы Zr–Si характеризуются низким коэффициентом экстинкции (k) и показателем преломления (n), близким к единице, что обеспечивает высокую прозрачность при длине волны 13,5 нм и делает их перспективными для оптики экстремального ультрафиолета (EUV), включая pellicle и спектральные фильтры. В частности, $ZrSi_2$ демонстрирует высокую термомеханическую стабильность, высокий модуль Юнга и устойчивость к термической деформации, что подтверждает его потенциал для применения в EUV-сканерах. Однако возможности использования $ZrSi_2$ в качестве EUV-pellicle остаются недостаточно изученными[5-7].

В настоящей работе проведён комплексный анализ оптических констант $ZrSi_2$ с применением современных методов оптического моделирования с целью определения его пригодности для EUV-pellicle. На основе результатов моделирования и экспериментальных исследований тонкоплёночных образцов показано, что $ZrSi_2$ сочетает благоприятные оптические параметры, высокую термостойкость и механическую прочность[8-11]. Дополнительно рассмотрены фазовые превращения в системе Si–Zr и процессы окисления, приводящие к формированию многослойной структуры ZrO_2/SiO_2, обеспечивающей повышенную коррозионную стойкость в агрессивных средах. Раманова микроскопия использована как высокочувствительный инструмент для анализа фазовых границ, диффузионных процессов и морфологических изменений на микро- и наноуровне. Полученные результаты подтверждают, что $ZrSi_2$ является перспективным материалом для создания высокоэффективных EUV-pellicle и может способствовать развитию инновационных технологий в области наноэлектроники и нанофотоники.

Экспериментальная методика. Для синтеза тонких плёнок ZrO_2 в качестве подложек использовались кремниевые (Si) пластины p-типа с кристаллографической ориентацией (111), что обеспечивало оптимальное качество интерфейса и структурную стабильность покрытия. Для обеспечения повторяемости и морфологической однородности соблюдались оптимизированные параметры реактивного магнетронного распыления.

Подложки подвергались многоступенчатой химической очистке: ультразвуковая обработка в ацетоне и этаноле по 10 мин, промывка деионизированной водой, последующая обработка в растворе RCA-1 ($NH_4OH:H_2O_2:H_2O$ = 1:1:5) при 75–80 °C в течение 10 мин и повторная промывка. Для частичного удаления естественного SiO_2 и увеличения поверхностной энергии применяли 1–2 % HF в течение 60 с, с последующей сушкой в потоке азота и хранением в чистой среде до загрузки в вакуумную камеру. Данный комплекс процедур обеспечивал однородную нуклеацию и плотный рост ZrO_2.

Плёнки ZrO_2 осаждали методом реактивного DC-магнетронного распыления на установке UVN-75R при давлении (3–6) мТорр и частичной концентрации O_2 5–20 % от общего давления. Использовался металлический Zr (99,99 %) и рабочие газы Ar и O_2 высокой чистоты (≥99,999 %). Мощность распыления поддерживали в диапазоне 200–250 Вт, подложки размещали при комнатной

температуре с вращением, обеспечивая пространственную однородность плёнки толщиной ≤600 нм, измеренную спектроскопической эллипсометрией.

Часть плёнок подвергали термической обработке при 600, 900 и 1200 °C в воздухе и вакууме (повышение температуры 5 °C/мин, выдержка 60 мин, естественное охлаждение) для изучения кристаллизационной кинетики, морфологической эволюции и фазовых превращений. Состав и структура нанокристаллитов оценивались с помощью рамановской спектроскопии. Представленная методика позволяла комплексно и надёжно исследовать кристаллическую структуру, морфологическую эволюцию и фазовые изменения ZrO_2 плёнок толщиной ≤600 нм при различных условиях термической обработки.

Результаты и обсуждение. Морфология поверхности и микроструктурная эволюция тонких плёнок ZrO_2 после термической обработки при 600, 900 и 1200 °C в вакуумной и кислородной атмосферах были систематически исследованы методом рамановской микроскопии (рисунок 1). С увеличением температуры наблюдается поэтапная интенсификация процессов морфологической реорганизации поверхности, отражающая стремление системы к минимизации поверхностной энергии, усиление атомной диффузии и активацию кинетики кристаллизации.

При 600 °C (рисунок 1a) на поверхности покрытия формируются дискретные островковидные наноструктуры размером порядка 20–40 нм. Данная морфология соответствует начальному этапу кристаллизации — стадии нуклеации. При относительно низкой температуре подвижность атомов по поверхности ограничена, вследствие чего центры нуклеации развиваются преимущественно изолированно. В условиях кислородной атмосферы дополнительно активируется процесс окисления, сопровождающийся инкорпорацией атомов кислорода в кристаллическую решётку, что способствует начальной стадии упорядочения структуры.

При повышении температуры до 900 °C (рисунок 1b) средний размер зёрен существенно увеличивается и достигает 60–90 нм. Наблюдается выраженная коалесценция кристаллитов. В соответствии с законом Аррениуса коэффициент диффузии атомов экспоненциально возрастает с температурой, что приводит к активизации поверхностной и межзеренной диффузии. Стремясь к снижению полной свободной энергии, система инициирует объединение мелких кристаллитов в более крупные и термодинамически стабильные образования. Данный процесс сопровождается уменьшением энергии границ зёрен и повышением степени кристалличности плёнки.

При 1200 °C (рисунок 1c) средний размер зёрен достигает 120–180 нм, формируется выраженная крупнозернистая островковая морфология. На этой стадии доминирующим механизмом роста может являться процесс созревания по Оствальду, при котором мелкие кристаллиты с более высокой поверхностной энергией постепенно растворяются, а вещество перераспределяется в пользу более крупных и энергетически устойчивых зёрен. В кислородной среде активная инкорпорация кислорода и дальнейшее упорядочение кристаллической решётки дополнительно ускоряют рост зёрен. Усиление как поверхностной, так и объёмной диффузии приводит к формированию сегментированной, крупнозернистой и структурно более стабильной морфологии покрытия.

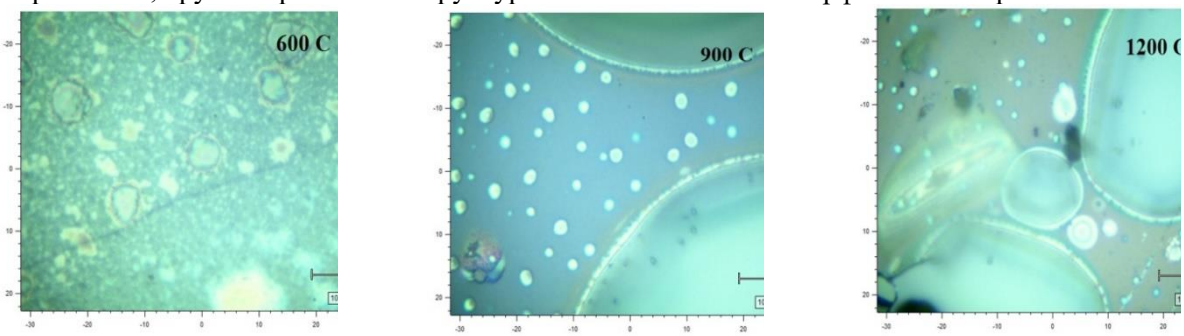


Рисунок 1. Раман-спектры тонкой плёнки ZrO_2

В целом морфологическая эволюция тонких плёнок ZrO_2 определяется диффузионной кинетикой и стремлением системы к термодинамической минимизации свободной энергии. С увеличением температуры наблюдаются рост зёрен и повышение степени кристаллического упорядочения, что существенно влияет на оптические, механические и диэлектрические свойства материала. Высокотемпературная обработка в кислородной атмосфере способствует улучшению морфологической стабильности и кристаллического качества плёнок.

Раманоспектроскопический анализ после отжига при 600, 900 и 1200 °C в кислородной среде позволил проследить эволюцию фазового состояния и дефектной структуры. Кислород компенсирует

вакансии, снижает зарядовую несбалансированность и восстанавливает дальний порядок, что проявляется в сужении FWHM и увеличении интенсивности рамановских линий.

При 600 °C формируются мелкие кристаллиты (~20–40 нм), при которых тетрагональная фаза кинетически стабилизируется вследствие высокого вклада поверхностной энергии. В спектре фиксируются характерные TO- и LO-моды тетрагональной фазы, а узкие пики указывают на низкую дефектность.

При 900 °C ускорение диффузии приводит к укрупнению зёрен и снижению плотности границ. Тетрагональная фаза сохраняется, а рост интенсивности и дальнейшее сужение линий свидетельствуют об улучшении кристаллического качества и усилении диэлектрического отклика.

При 1200 °C в процессе охлаждения реализуется термодинамически устойчивое моноклинное состояние. Появление характерных мод моноклинной фазы подтверждает переход t → m. Сохранение TO–LO разделения указывает на стабильность электростатических взаимодействий в решётке.

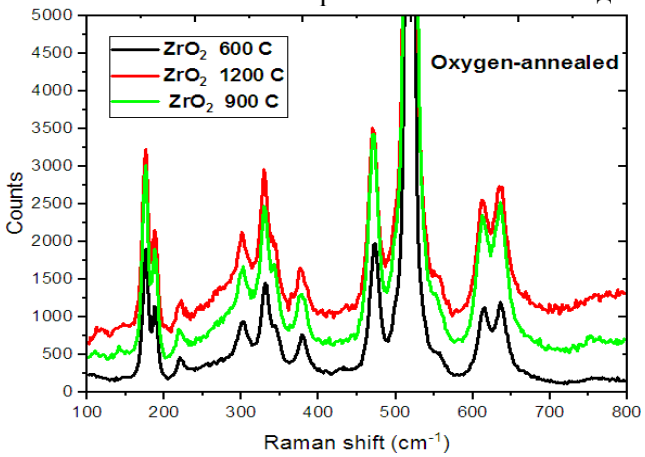


Рисунок 2. Пики Рамана тонкой плёнки ZrO_2

В целом высокотемпературная термическая обработка в кислородной атмосфере стабилизирует кристаллическую решётку тонких плёнок ZrO_2, снижает концентрацию дефектов и повышает фазовую гомогенность, что приводит к существенному улучшению оптических, диэлектрических и механических свойств материала.

Морфология поверхности плёнок ZrO_2 после термической обработки при 600, 900 и 1200 °C в вакуумной среде была проанализирована методом рамановской микроскопии (рисунок 3). С повышением температуры наблюдается последовательная интенсификация процессов структурной реорганизации поверхности, что обусловлено термодинамической стабилизацией системы и активацией диффузионных механизмов.

При 600 °C (рисунок 3a) поверхность характеризуется относительной гладкостью, низкой шероховатостью и наличием мелких точечных структур, соответствующих центрам нуклеации. Ограниченная подвижность атомов по поверхности препятствует достижению состояния с минимальной свободной энергией. Наблюдаемая морфология отражает начальную стадию кристаллизации и формирует предпосылки для последующего роста кристаллитов при более высоких температурах.

При 900 °C (рисунок 3b) отмечается существенное увеличение размеров и плотности зёрен. В соответствии с законом Аррениуса экспоненциальный рост коэффициента диффузии активирует поверхностную и объёмную диффузию, что приводит к коалесценции мелких нуклеационных центров и интенсификации роста зёрен. Данный процесс обусловлен стремлением системы к минимизации полной свободной энергии за счёт уменьшения энергии межзеренных границ. В результате усиливается структурная связность и гомогенизация кристаллической решётки.

При 1200 °C (рисунок 3c) наблюдается выраженное укрупнение зёрен и повышение степени морфологической сегментации. При высоких температурах возрастает концентрация кислородных вакансий, усиливается атомная миграция и активизируются процессы перекристаллизации. На данном этапе вероятным доминирующим механизмом является созревание по Оствальду, при котором мелкие кристаллиты с высокой поверхностной энергией постепенно растворяются, а материал перераспределяется в пользу более крупных зёрен. В вакуумной среде частичная десорбция кислорода изменяет поверхностную энергию и концентрацию дефектов, что дополнительно влияет на кинетику роста зёрен.

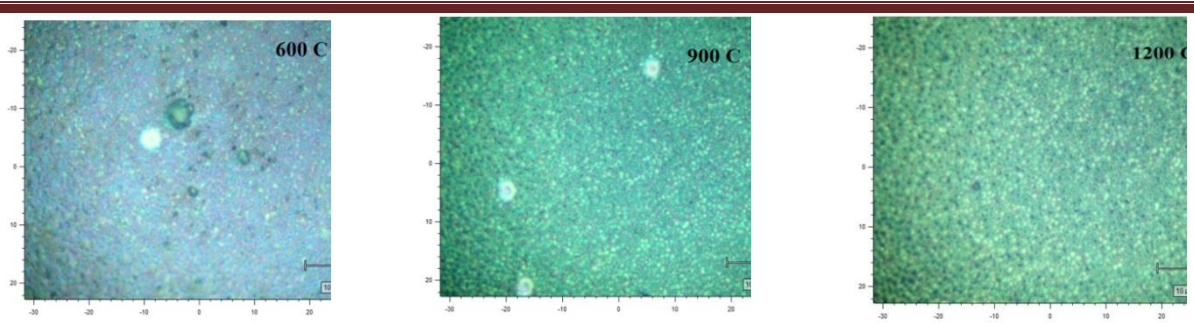


Рисунок 3. Раман-спектры тонкой плёнки ZrO_2

В целом высокотемпературная термическая обработка в вакуумной среде интенсифицирует рост зёрен и усиливает процессы структурной реорганизации в тонких плёнках ZrO_2. Наблюдаемая морфологическая эволюция обусловлена фундаментальными физическими механизмами, включая поверхностную и объёмную диффузию, образование вакансий, коалесценцию кристаллитов и минимизацию свободной энергии системы. В результате существенно модифицируются оптические и электрические свойства материала, что имеет принципиальное значение для управления функциональными параметрами высокотемпературных оптоэлектронных и диэлектрических устройств.

Термическая обработка при 600, 900 и 1200 °C в вакуумных условиях приводит к развитию кислородной недостаточности и формированию нестехиометрической фазы ZrO_{2-x}. Отсутствие окислительной атмосферы при высоких температурах ускоряет диффузионный выход кислорода из кристаллической решётки и увеличивает концентрацию кислородных вакансий ($V_O^{\bullet\bullet}$). Эти дефекты вызывают локальное нарушение симметрии решётки, формирование внутренних напряжений и перераспределение зарядовой плотности, что существенно отражается на частотном положении, ширине и интенсивности рамановских линий.

При 600 °C наблюдается начальная стадия деоксигенации. Поперечные оптические (TO) моды в диапазонах 140–150 и 260–270 $см^{-1}$ расширяются и уменьшаются по интенсивности. Аналогичное поведение характерно для продольных оптических (LO) мод в областях 450–470 и 600–620 $см^{-1}$. Смещение пиков на 3–5 $см^{-1}$ в сторону низких частот (red shift) связано с ослаблением связей Zr–O и микромасштабным расширением кристаллической решётки. На данном этапе доминирует ближний порядок при формировании начального уровня дефектности (рис. 4).

При 900 °C в соответствии с законом Аррениуса значительно усиливается диффузия кислорода и возрастает плотность вакансий. Полуширина (FWHM) TO- и LO-мод увеличивается, а их интенсивность снижается. Расширение TO-мод указывает на снижение степени ближнего порядка, тогда как red shift LO-мод отражает возникновение локальных напряжений и процессов зарядовой компенсации. Кислородные вакансии формируют донорные электронные уровни, усиливая электрон-фононное взаимодействие и повышая интенсивность фононного рассеяния.

При 1200 °C достигается максимальная степень деоксигенации и нестехиометрической эволюции. Значения FWHM для TO- и LO-мод достигают максимума, интенсивность существенно падает, а отдельные пики становятся менее различимыми. Смещение до 8–10 $см^{-1}$ в сторону низких частот свидетельствует о значительном ослаблении связей Zr–O, увеличении параметров решётки и модификации локального электростатического поля. Усиление электрон-фононного взаимодействия, расширение мод и снижение интенсивности отражают нарушение дальнего кристаллического порядка, уменьшение степени ближнего упорядочения и формирование нестехиометрических n-тип полупроводниковых свойств.

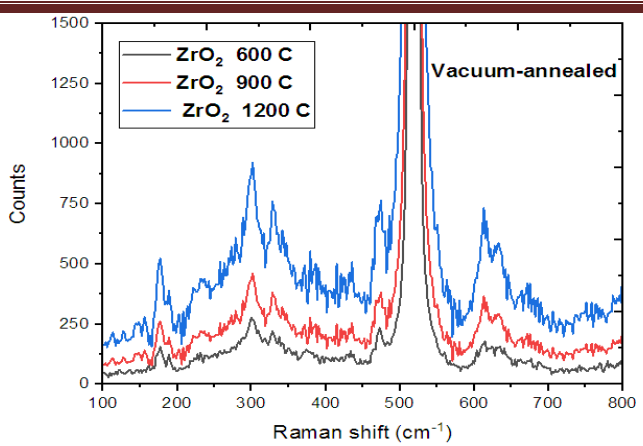


Рисунок 4. Пики Рамана тонкой плёнки ZrO_2.

Высокотемпературная термическая обработка в вакууме усиливает формирование нестехиометрической фазы ZrO_{2-x} за счёт роста локальных дефектов, вакансий и преобладания ближнего порядка. Это приводит к модификации фононного рассеяния, электрон–фононного взаимодействия, а также оптических и электрических свойств. Смещение TO- и LO-мод к низким частотам, расширение пиков и снижение интенсивности отражают уменьшение кристаллического совершенства и формирование n-тип полупроводниковых свойств. Раман-спектроскопия демонстрирует высокую чувствительность к влиянию кислородных вакансий на структурные и электронные характеристики плёнок ZrO_{2-x}.

Выводы. Термическая обработка при 600–1200 °C существенно влияет на морфологию, фазовое состояние и дефектную структуру тонких плёнок ZrO_2. Повышение температуры интенсифицирует диффузионные процессы и рост зёрен, обеспечивая термодинамическую стабилизацию структуры.

Отжиг в кислородной атмосфере способствует компенсации кислородных вакансий, восстановлению дальнего порядка и повышению фазовой гомогенности, что приводит к улучшению оптических и диэлектрических свойств. Вакуумная обработка, напротив, вызывает формирование нестехиометрической фазы ZrO_{2-x}, увеличение концентрации дефектов и усиление электрон–фононного взаимодействия, сопровождающееся расширением и red shift рамановских мод.

Таким образом, атмосфера термической обработки является ключевым фактором управления структурными и функциональными характеристиками плёнок ZrO_2 для высокотемпературных диэлектрических и оптоэлектронных применений.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Xie, H.; Wu, Q.; Xu, L.; Zhang, L.; Liu, G.; Dong, C. Nitrogen-doped amorphous oxide semiconductor thin film transistors with double-stacked channel layers. Appl. Surf. Sci. 2016, 387, 237–243. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.116.

2. Gao, Y.; Li, X.; Chen, L.; Shi, J.; Sun, X.W.; Zhang, J. High mobility solution-processed hafnium indium zinc oxide TFT with an Al-doped ZrO2 gate dielectric. IEEE Electron. Device Lett. 2014, 35, 554–556. https://doi.org/10.1109/LED.2014.2310120.

3. Peng, J.; Sheng, C.; Shi, J.; Li, X.; Zhang, J. High-k titanium–aluminum oxide dielectric films prepared by inorganic–organic hybrid solution. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2014, 71, 458–463. https://doi.org/10.1007/s10971-014-3400-y .

4. Yang, W.; Song, K.; Jung, Y.; Jeong, S.; Moon, J. Solution-deposited Zr-doped AlOx gate dielectrics enabling high-performance flexible transparent thin film transistors. J. Mater. Chem. C 2013, 1, 4275–4282.

5. Saha, J.K.; Billah, M.M.; Bukke, R.N.; Kim, Y.G.; Mude, N.N.; Siddik, A.B.; Islam, M.; Do, Y.; Choi, M.; Jang, J. Highly stable, nanocrystalline, ZnO thin-film transistor by spray pyrolysis using high-K dielectric. IEEE Trans. Electron. Devices 2020, 67, 1021–1026.

6. B.D. Igamov, I.R. Bekpulatov,. Correlation between thickness-dependent morphology, phase structure, and vibrational properties of TiO_2 thin fims deposited via DC magnetron sputtering: A multi-technique characterization approach\\Next Materials 9 (2025) 101354. https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2025.101354.

7. Zhu, M.; Chen. Microstructure and electrical properties of Al2O3–ZrO2 composite films for gate dielectric applications. Thin Solid Films 2005, 476, 312–316.

8. B.D. Igamov,. ZrO_2 magnetron growth method and investigation of thin film growth // AIP Conf. Proc. 3119, 020003 (2024). https://doi.org/10.1063/5.0214889.

9. B.D. Igamov , I.R. Bekpulatov , A.I. Kamardin , J.T. Abdurahimov , A.M. Normamatov , F.Sh Kodirova , Gunel Imanova.|Investigation of the formation mechanisms, crystallographic evolution and microstructural characteristics of the $ZrSi_2$ phase on the Si(111) surface\\Next Materials 9 (2025) 101331. https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2025.101331.

10.B.D. Igamov,. Study of the temperature dependence of the electrophysical and crystal structure of a thin coating of manganese silicide// Materials Today Communications 50(2026)114628. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2026.114628.

11.I.R. Bekpulatov, B.D. Igamov,.Study of the electrophysical properties of high-manganese silicide (Mn_4Si_7) thin films and their temperature dependence// Journal Ceramics International (2025).02.093. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.02.093.