Рентгеновская и инфракрасная спектроскопия слоев, полученных совместным распылением разнесенных в пространстве источников SiO₂ и Si

© С.Н. Шамин[¶], В.Р. Галахов, В.И. Аксенова^{*}, А.Н. Карпов⁺, Н.Л. Шварц⁺, З.Ш. Яновицкая⁺, В.А. Володин⁺, И.В. Антонова⁺, Т.Б. Ежевская⁺, J. Jedrzejewski[×], E. Savir[×], I. Balberg[×]

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,

620041 Екатеринбург, Россия

* Уральская государственная юридическая академия,

⁺ Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,

630090 Новосибирск, Россия

× Racah Institute of Physics, Hebrew University,

91904 Jerusalem, Israel

(Получена 30 июля 2009 г. Принята к печати 10 сентября 2009 г.)

Методами ультрамягкой рентгеновской эмиссионной и инфракрасной спектроскопии исследована композитная структура Si/SiO₂, полученная напылением из источников Si и SiO₂ на кремниевую подложку. Разнесение источников на значительное расстояние (96 мм) позволило варьировать состав слоя вдоль образца в широких пределах, от почти чистого SiO₂ до Si. Рентгеновские эмиссионные $L_{2,3}$ -спектры диагностировали в полученных слоях аморфный кремний *a*-Si и оксид кремния SiO₂. Инфракрасные спектры показали в полученных слоях наличие нанокристаллов кремния. Определено изменение содержания Si/SiO₂ вдоль пластины и проведено сравнение данных, полученных упомянутыми выше методами, с результатами расчета состава слоя и измерения толщин слоев профилометром.

1. Введение

Композитные структуры Si/SiO2, содержащие после высокотемпературных отжигов нанокристаллы кремния, привлекают к себе внимание благодаря широкому спектру возможных применений для наноэлектроники (создание одноэлектронных транзисторов, работающих при комнатной температуре [1], оптоэлектронных устройств — светоизлучающих элементов на основе кремния, волноводов, солнечных элементов, лазеров [2-4], элементов памяти [5]). Одним из наиболее распространенных способов создания слоев с нанокристаллами является сораспыление кремния и оксида из двух источников, размещенных один над другим, с последующим отжигом напыленных слоев. Чтобы получить возможность управлять размерами и концентрацией нанокристаллов кремния (nc-Si), а следовательно, и параметрами фотолюминесценции или захвата заряда на nc-Si, нужно точно знать исходный состав слоя Si/SiO₂. В ряде случаев источники кремния и оксида размещают на некотором расстоянии друг от друга, что позволяет получать слои с переменным составом вдоль образца.

В данной работе слои Si/SiO₂ были получены распылением на кремниевую подложку Si и SiO₂ из двух соответствующих источников, разнесенных на расстояние 96 мм. Это позволяло варьировать концентрацию кремния в SiO₂ в полученных слоях от единиц почти до ста процентов. Для исследования состава слоев Si/SiO₂ в зависимости от координат мы применили методы ультрамягкой рентгеновской эмиссионной и инфракрасной спектроскопии. Использование рентгеновской спектроскопии для анализа нанокомпозитов основано на высокой чувствительности рентгеновских эмиссионных спектров к химической связи. Инфракрасная спектроскопия является традиционным способом анализа состава слоев Si/SiO₂. Для анализа структуры образцов использованы также спектры комбинационного рассеяния света. Кроме того, состав непосредственно был определен из измерений толщин раздельно напыленных слоев кремния и его диоксида, а также слоев Si/SiO₂.

2. Методика эксперимента

Слои Si/SiO₂ переменного состава получены магнетронным распылением (сораспылением) в аргоновой плазме двух источников: плавленого кварца и монокристаллического кремния [6]. Подложка специально не подогревалась. На рис. 1 показано взаимное распо-



Рис. 1. Взаимное расположение подложки и источников при получении слоев Si/SiO₂ (разрез по линии центров источников).

⁶²⁰⁰⁴¹ Екатеринбург, Россия

[¶] E-mail: shamin@ifmlrs.uran.ru

ложение источников и кремниевой подложки, которая находилась параллельно линии центров источников. Расстояние между центрами источников составляло 96 мм, а между их краями — 39 мм. Толщина напыленного слоя составляла около 500 нм.

Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры были измерены на ультрамягком рентгеновском спеткрометре с высоким пространственным ($\Delta S \approx 5$ мкм) и энергетическим ($\Delta E \approx 0.4$ эВ) разрешением [7]. Разложение рентгеновского излучения в спектр осуществлялось с помощью дифракционной решетки радиусом изгиба 2 м, имеющей 600 штрихов на мм. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 6 кВ при токе примерно 130 нА.

Исследования инфракрасного (ИК) поглощения проведены с помощью фурье-спектрометра (Infralum FT-801, "LUMEX-SIBERIA" Ltd. R&D and Production Company) с разрешением 1 см^{-1} и шириной пучка $2 \times 4 \text{ мм.}$

Толщины образцов в зависимости от координаты измерены с помощью профилометра Alpha-Step 200, Tencor Instruments, USA.

Для анализа структуры образцов использованы также данные комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС регистрировались при комнатной температуре при возбуждении Ar⁺-лазером ($\lambda = 514.5$ нм).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Рентгеновские эмиссионные Si L_{2.3}-спектры слоев Si/SiO₂

Рентгеновский эмиссионный Si L_{2,3}-спектр возникает благодаря переходу электронов с 3s- и 3d-уровней на



Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры кристаллического кремния (*c*-Si), аморфного кремния (*a*-Si) и диоксида кремния (SiO₂).

Физика и техника полупроводников, 2010, том 44, вып. 4



Рис. 3. Рентгеновские эмиссионные Si L_{2,3}-спектры слоев Si/SiO₂ в зависимости от положения относительно источников Si и SiO₂. За нуль принято положение центра кварцевого источника.

вакансии в 2*p*-уровне. Вследствие дипольных правил отбора Si L2.3-спектры отображают парциальные плотности 3s- и 3d-состояний, локализованных на атомах кремния. На рис. 2 показаны рентгеновские эмиссионные Si L_{2,3}-спектры кристаллического кремния (c-Si), аморфного кремния (a-Si) и диоксида кремния (SiO_2) . Характерная особенность Si L2.3-спектров SiO2 при энергии фотонов ~ 77 эВ определяется атомоподобными О 2s-состояниями, проявляющимися в Si L_{2.3}-спектрах благодаря гибридизации Si 3s- и О 2s-состояний. Подполосы при 91 и 95 эВ отображают Si 3s-состояния, гибридизованные с О 2*p*-состояниями. Форма рентгеновской Si L2.3-полосы чувствительна не только к химической связи с другими элементами, но и к структурному состоянию кремния, существенно различаясь для аморфного и кристаллического кремния.

На рис. 3 приведены рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры слоев Si/SiO₂, полученные при энергиях

возбуждения 6 эВ. Для этой энергии глубина генерации рентгеновских лучей соответствует примерно 500 нм. Как следует из рис. 3, спектры, полученные от точек образца, находившихся вблизи источника SiO₂, подобны спектрам диоксида кремния SiO₂. Спектры, полученные от точек образца, находившихся вблизи источника Si, близки к спектру аморфного кремния *a*-Si. При перемещении вдоль точек осажденных слоев Si/SiO₂ форма спектра меняется, представляя собой комбинацию спектров SiO₂ и *a*-Si.

3.2. Инфракрасные спектры слоев Si/SiO₂

На рис. 4 представлены инфракрасные (ИК) спектры пропускания для образца с напыленным слоем Si/SiO₂ без дополнительного отжига. На ИК спектрах, измеренных на напыленных слоях Si/SiO₂, основной пик наблюдается при 1063 см⁻¹, как и в термически выращенном окисле. Примерно до середины пластины ИК спектры слоев Si/SiO₂ похожи на спектры SiO₂, положение пика слабо смещается в сторону низких частот в диапазоне 1068–1047 см⁻¹. И только при d > 50 мм (d — расстояние от проекции середины кварцевого источника до образца) с ростом концентрации избыточного кремния происходит значительный сдвиг пика и изменение его



Рис. 4. Инфракрасные спектры пропускания слоев SiO₂, содержащих избыточный кремний при значениях расстояния от центра кварцевой мишени d, мм: 1 - 10, 2 - 20, 3 - 30, 4 - 40, 5 - 60, 6 - 70, 7 - 90. Вертикальные линии соответствуют положениям пиков на кривых 1 и 7.



Рис. 5. Экспериментальные и расчетные зависимости изменения состава слоя от расстояния *d*, отсчитываемого от центра кварцевой мишени: *1* — расчетная кривая; *2* — результаты, полученные методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии; *3* — данные, полученные методом измерения ИК поглощения; *4* — состав, определенный из данных измерения толщин слоев профилометром.

формы. На кривых 5–7 (рис. 4) заметен также маленький пик при 1107 см⁻¹, типичный для межузельного кислорода в кристаллическом кремнии [8]. Известно, что метод определения состава слоя Si/SiO₂ основан на зависимости положения полосы поглощения в ИК спектрах в области 1100 (SiO₂)–980 (SiO)–943 см⁻¹ (Si) [9–11]. Данная полоса связана с валентными колебаниями мостикового кислорода (растягивающая мода Si–O–Si). Связи Si–Si при этом не регистрируются. Если использовать известные литературные данные [9–11] для диапазона 1100–980 см⁻¹ и линейную аппроксимацию зависимости положения пика от концентрации избыточного кремния, то можно получить данные по составу слоя для разных точек образца по положению главного пика ИК поглощения. Результат представлен на рис. 5 (кривая 3).

3.3. Определение состава слоев слоя по измерению толщин

Для определения состава напыленных слоев Si/SiO₂ было выполнено также раздельное напыление кремния и диоксида на различные подложки. Затем с помощью профилометра проводилось измерение толщин этих слоев h_{Si} и h_{SiO_2} , а также слоя Si/SiO₂ h_{SiO_x} в зависимости от расстояния до одного из источников. Оказалось, что h_{SiO_x} больше суммы h_{Si} и h_{SiO_2} для всех расстояний, что может быть связано с изменением электрического поля у каждого из источников при включении второго источника и активизацией распыления обоих. Представляя результирующую толщину слоя Si/SiO₂ как линейную комбинацию толщин слоев кремния и диокисда

$$h_{\mathrm{SiO}_x} = ah_{\mathrm{Si}} + bh_{\mathrm{SiO}_2}$$

и подбирая коэффициенты a и b для совпадения с экспериментальной кривой для Si/SiO₂, находим a = 1.08 и b = 1.27. Результаты определения состава слоя, полученные таким образом, представлены на рис. 5 (кривая 4).

3.4. Комбинационное рассеяние света в напыленных слоях Si/SiO₂

На рис. 6 представлены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) образца Si/SiO2, измеренные в точке *d* = 70 мм. На спектре видны два пика, связанных с нанокристаллами (517 см⁻¹) и аморфным кремнием $(480 \,\mathrm{cm}^{-1})$. Эксперименты проводились на слоях, напыленных на подложку из плавленного кварца. В монокристаллическом кварце известна линия $514 \,\mathrm{cm}^{-1}$ [12], самая близкая линия к 517 см⁻¹, наблюдаемая в наших спектрах. В плавленном кварце она отсутствует [12]. Это позволяет утверждать, что обнаруженный пик с максимумом 517 см⁻¹ связан именно с нанокристаллами в пленке Si/SiO2. Интенсивность пиков аморфного и нанокристаллического кремния не велика. Но их присутствие на спектре демонстрирует, что после напыления и без дополнительного отжига произошло частичное выделение фазы кремния в виде аморфных включений кремния, и даже в виде нанокристаллов. Следует отметить, что количество кремния в нанокристаллах не превышает 10% от кремния в аморфных включениях.

3.5. Расчет состава слоя Si/SiO₂

Толщина слоя, осажденного на малой площадке подложки, вычислялась путем численного интегрирования потоков вещества, распыляемого мишенью в направлении этой площадки. Считалось, что происходит полное осаждение вещества, достигшего подложки, поток вещества от источника не меняется со временем, и поэтому толщина полученного слоя линейно растет со временем. Для приведенной на рис. 1 геометрии расположения мишеней и подложки были проведены расчеты состава осажденных слоев в зависимости от координаты на подложке путем численного интегрирования потоков, приходящих на подложку с распыляемых участков мишеней, по формуле

$$j(\rho, \alpha) = J_0 \iint f(R) \cos^2 \theta (2\pi R^2)^{-1} r dr d\phi, \quad (1)$$

где ρ и α — полярные координаты на подложке; r и ϕ — полярные координаты в плоскости мишени; θ — угол, под которым видна малая площадка подложки с данной площадки источника; R — расстояние между этими площадками; f(R) — функция распыления: $f(R) = \exp(-aR)$; a — константа, определяемая условиями распыления; J_0 — поток вещества из мишени. Более подробно расчет изложен в [13]. Состав может быть оценен с помощью измерений толщины слоев, осажденных раздельно при тех же условиях, что и совместно осажденный слой. Затем, пользуясь толщинами слоев в каждой точке образца, можно определить состав как величину объемных процентов содержания избыточного кремния C_{Si} в слое SiO₂.

Толщина осажденного слоя определялась методом эллипсометрии. Эти данные использовались для определения функции распыления источников, используемых при вычислениях. Подгоночными параметрами выражения (1) являются J_0 и *а* при определении f(R). Эти величины определялись из зависимостей толщины отдельно осажденных слоев от координат. Из совмещения расчетных кривых с экспериментальными для отдельно осажденных слоев было найдено:

$$a(\text{SiO}_2) = 2.18 \cdot 10^{-2} \text{ Mm}^{-1};$$
 $a(\text{Si}) = 3.33 \cdot 10^{-2} \text{ Mm}^{-1};$
 $J_0(\text{SiO}_2) = 1.56 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1} \text{ cm}^{-2};$ $J_0(\text{Si}) = 7.9 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1} \text{ cm}^{-2}.$

На рис. 5 приведена расчетная кривая (кривая 1) содержания избыточного кремния в матрице SiO₂, получаемая при совместном распылении двух источников с использованием определенных выше параметров. Расстояние d отсчитывается от проекции середины кварцевого источника на образец.

4. Сравнение результатов, полученных разными методами

Состав слоев Si/SiO₂ оценен также из анализа рентгеновских эмиссионных Si $L_{2,3}$ -спектров, показанных на



рис. 3. Результаты приведены на рис. 5 (кривая 2). При анализе предполагалось, что спектры слоев Si/SiO₂ являются аддитивными, т.е. их можно представить как комбинацию спектров аморфного кремния и диоксида кремния. Для полученного разложения брались соответствующие площади под кривыми для SiO₂ и *a*-Si, исходя из которых и вычислялись концентрации компонентов.

Сравнение данных, полученных методом рентгеновской эмиссии, с расчетной кривой показывает, что для составов Si/SiO₂ до $\sim 30\%$ наблюдается хорошее согласие, а при более высоких концентрациях кремния содержание кремния несколько завышено (здесь и далее приводятся значения составов слоя исходя из расчетной кривой). Причина связана со сложностями разложения суммарного спектра на два: спектры аморфного кремния и оксида. Спектр SiO₂ менее различим на фоне спектра аморфного Si, что приводит к существенной погрешности в определении состава слоя. Из результатов, полученных данным методом, следует, что кремний находится в основном в аморфном состоянии. Нанокристаллы, найденные по данным КРС в образцах без дополнительного отжига, не обнаружены методом рентгеновской эмиссии даже при высоком содержании избыточного кремния.

При анализе состава методом ИК спектроскопии оказалось, что для составов до $\sim 30\%$ для Si/SiO₂ наблюдается хорошее согласие с расчетом и данными, полученными методом рентгеновской эмиссии, а при более высоких составах содержание избыточного кремния занижается. Причина заключается в частичном разделении фаз даже без дополнительного отжига. Известна зависимость положения пика на ИК спектрах для составов Si/SiO₂ до \sim 50% [9–11,14]. Для более высокого содержания кремния данных практически нет (рис. 7). Во всех случаях в работах [9-11] состав напыленного слоя считался известным из геометрии расположения источников и подложки, и найденное положение пика на ИК спектрах приписывалось расчетному составу. На рис. 7 представлены для сравнения зависимости положения пика на ИК спектрах от состава слоя по результатам наших измерений в аналогичном приближении. Мы предположили, что состав слоя соответствует расчетной кривой, и нанесли на рисунок положение пиков на ИК спектрах для расчетных составов. Видно, что бо́льшая часть точек достаточно хорошо укладываются на прямую. Из-за частичного разложения нанокомпозитного слоя на аморфный (нанокристаллический) кремний и оксид, которое, согласно данным КРС, имеет место при высоком содержании кремния, по ИК спектрам определено низкое значение содержания кремния по сравнению с расчетными в этом диапазоне составов.

В целом сравнение результатов определения состава слоя разными методами показывает, что каждая методика дает заметное отклонение от расчетных значений в том или ином диапазоне составов. Причина заключается



Рис. 7. Зависимость положения пика на инфракрасных спектрах пропускания слоев SiO₂, содержащих избыточный кремний в составе слоя (величина x в SiO_x): 1 — по данным работы [9], 2 — [10], 3 — [11], 4 — данная работа.

в особенностях каждой методики при измерении разных параметров нанокомпозитного слоя. Нужно также отметить, что, согласно данным работы [15] (по результатам вторичной ионной масс-спектроскопии), полученным для слоев, созданных по той же технологии, заметных отклонений от расчетного состава слоя не наблюдалось, но экспериментальная зависимость определения состава слоя в работе [15] не приводится. Метод ИК спектроскопии дает высокую погрешность определения состава в области d = 40-60 мм (состав ~ 30-80%). Измеренная методом ИК спектроскопии концентрация кремния в Si/SiO₂ значительно занижена. С другой стороны, для d > 50 мм концентрация кремния, оцененная из рентгеновских эмиссионных спектров, оказалась завышенной.

5. Заключение

Получены нанокомпозитные слои путем одновременного распыления кремния и оксида SiO₂. Методы инфракрасной и рентгеновской спектроскопии применены для аттестации полученных слоев. Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры диагностировали в полученных слоях аморфный кремний (*a*-Si) и оксид кремния (SiO₂), относительные концентрации которых зависели от близости к соответствующему источнику. По инфракрасным (ИК) спектрам в полученных слоях установлено также наличие нанокристаллов кремния. Измеренные методами рентгеновской и ИК спектроскопии концентрации Si в Si/SiO₂ находятся в хорошем согласии с оценочными расчетами и результатами определения составов из данных измерения толщин профилометром.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 06-02-72003 и 07-02-00540).

Список литературы

- A. Dutta, S. Oda, Y. Fu, M. Willander. Jpn. J. Appl. Phys., 39, 4647 (2000).
- [2] M. Dovrat, Y. Goshen, J. Jedrzejewski, I. Balberg, A. Sa'ar. Phys. Rev. B, 69, 155 311 (2004).
- [3] G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E.-C. Cho, C.-W. Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, T. Trupke, B. Richards, A. Shalav, Kuo-lung Lin. Thin Sol. Films, **511**, 654 (2006).
- [4] L. Dal Negro, M. Cazzanelli, L. Pavesi, S. Ossicini, D. Passifici, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona. Appl. Phys. Lett., 82, 4636 (2003).
- [5] S. Tiwari, F. Rana, K. Chan, H. Hanafi, C. Wei, D. Buchanan. IEEE Int. Electron. Dev. Meeting Tech. Dig., 5, 521 (1995).
- [6] I. Balberg, E. Savir, J. Jedrzejewski, A.G. Nassiopoulou, S. Gardelis. Phys. Rev. B, 75, 235 329 (2007).
- [7] E.Z. Kurmaev, V.V. Fedorenko, S.N. Shamin, A.V. Postnikov, G. Wiech, Younsoo Kim. Physica Srcipta, **T41**, 288 (1992).
- [8] A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, A. Stella. J. Appl. Phys., 77, 4169 (1995).
- [9] M. Nakamura, Y. Mochizuki, K. Usami, Y. Itoh, T. Nozaki. Sol. St. Commun., 50, 1079 (1984).
- [10] P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky. J. Vac. Sci. Technol. A, 4, 689 (1986).
- [11] А.Л. Шабалов, М.С. Фельдман. Неорг. матер., **25**, 1491 (1989).
- [12] L. Nasdala, B. Wopenka, C.L. Lengauer. American Mineralogist, 89, 912 (2004).
- [13] А.Н. Карпов, Д.В. Марин, В.А. Володин, J. Jedrzejewski, Г.А. Качурин, Е. Savir, Н.Л. Шварц, З.Ш. Яновицкая, I. Balberg, Y. Goldstein. ФТП, 42, 753 (2008).
- [14] В.А. Данько, И.З. Индутный, В.С. Лысенко, И.Ю. Майданчук, В.И. Минько, А.Н. Назаров, А.С. Ткаченко, П.Е. Шепелявый. ФТП, **39**, 1139 (2005).
- [15] L. Khomenkova, N. Korsunska, T. Stara, Ye. Venger, C. Sada, E. Trave, Y. Goldstein, J. Jedrzejewski, E. Savir. Thin Sol. Films, 515, 6749 (2007).

Редактор Т.А. Полянская

X-ray and infrared spectroscopies of layers fabricated by co-sputtering of spaced SiO₂ and Si targets

S.N. Shamin, V.R. Galakhov, V.I. Aksenova*, A.N. Karpov⁺, N.L. Shvartz⁺, Z.Sh. Yanovitskaya⁺, V.A. Volodin⁺, I.V. Antonova⁺, T.B. Ezhevskaya⁺, J. Jedrzejewski[×], E. Savir[×], I. Balberg[×]

Institute of Metal Physics,

Ural Division of Russian Academy of Sciences,

620041 Yekaterinburg, Russia

* Ural State Law Academy,

62041 Yekaterinburg, Russia ⁺ Institute of Semiconductor Physics,

Siberian Division of Russian Academy of Sciences,

630090 Novosibirsk, Russia × Racah Institute of Physics, Hebrew University,

Hadan Institute of Flysics, Hebrew Onlyers

91904 Jerusalem, Israel

Abstract Composition structure Si/SiO₂ fabricated by sputtering from Si and SiO₂ targets in a silicon substrate has been studied by means of ultrasoft X-ray emission and infrared spectroscopies. Arrangement of the targets for a distance of 96 mm from each other allowed to vary the layer composition along the sample from nearly pure SiO₂ to Si. X-ray emission Si $L_{2,3}$ spectra showed in amorphous *a*-Si and silicon oxides SiO₂ in the obtained layers. Infrared spectra indicate on silicon nanocrystals. The variation of Si/SiO₂ content along the plate in the obtained layers was determined. The comparison of data obtained by the over mentioned methods with results of the calculation of the layer composition and of the measurements of thicknesses of the layers with hepl of a profilometer.