

07

Экспериментальное определение положения потолка валентной зоны в α - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3

© М.А. Конюшенко, Е.О. Филатова, А.С. Конашук,
А.В. Нелюбов, А.С. Шулаков

Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: marinakony@yandex.ru

Поступило в Редакцию 6 мая 2015 г.

Представлено исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии энергетического распределения заполненных состояний валентной зоны и определение положения ее потолка в пленках α - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 , синтезированных методом молекулярного наслаивания (МН) на кремниевой подложке. Установлен сдвиг потолка валентной зоны γ - Al_2O_3 на 0.8 eV в сторону больших энергий связи по отношению к аморфному Al_2O_3 .

Главным направлением развития современной кремниевой технологии является уменьшение топологических размеров полупроводниковых элементов с целью достижения максимальной плотности упаковки, максимального быстродействия и минимальной потребляемой мощности. Долгое время ключевым подзатворным диэлектриком в МДП-транзисторах (металл-диэлектрик-полупроводник), составляющих основу интегральных микросхем, был термический оксид кремния SiO_2 . Принципиальным ограничением на пути его дальнейшего использования стала низкая диэлектрическая проницаемость SiO_2 ($\epsilon = 3.9$). Одним из перспективных претендентов на роль подзатворного диэлектрика в МДП-структурах оказался оксид алюминия Al_2O_3 , что обусловлено: 1) его относительно высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \approx 10$) и в то же время большой шириной запрещенной зоны ($E_g = 5.1\text{--}8.8$ eV) [1]; 2) термической стабильностью на границе с кремниевой подложкой [2]; 3) схожестью межфазовых границ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ и SiO_2/Si [3]; 4) существованием высоких потенциальных барьеров для электронов и дырок на границе диэлектрик/металл, которые определяют паразитные электронные и дырочные инжекционные токи [4].

Известно, что Al_2O_3 может существовать как в аморфном состоянии, так и в нескольких кристаллических модификациях. Все они отличаются соотношением тетраэдрических и октаэдрических координаций атомов металла [4]. Наиболее удобными для применения в технологии микроэлектроники являются аморфная фаза ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и γ -фаза ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Каждая модификация характеризуется своей величиной запрещенной зоны: для γ -фазы запрещенная зона лежит в пределах 7.1–8.7 eV [5], для аморфной фазы — 5.1–7.1 eV [5]. Стоит отметить, что величина запрещенной зоны зависит от метода синтеза. Метод молекулярного наслаивания (МН) позволяет получать аморфные пленки с запрещенной зоной 6.2 eV [6], в то время как пленки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы (CVD), имеют запрещенную зону 5.6 eV [7].

В настоящее время существуют противоречивые взгляды на механизм изменения запрещенной зоны при переходе от аморфной фазы к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Согласно работам [5,8], запрещенная зона изменяется преимущественно за счет подвижки дна зоны проводимости. Согласно расчетам, проведенным в [1], энергетическое положение дна зоны проводимости изменяется лишь на 0.5 eV, в то время как 80% изменений наблюдаются в подвижке потолка валентной зоны. В связи с этим целью данной работы стал сравнительный анализ энергетического распределения заполненных состояний и положения потолка валентной зоны в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Все измерения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводились в идентичных условиях, что позволяет предположить одинаковость вносимой ошибки при определении энергетического положения потолка валентной зоны в разных образцах.

Тонкие пленки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (12 nm) выращивались методом МН на кремниевой подложке Si(100) n -типа проводимости. Один цикл МН пленки Al_2O_3 состоял из двух реакций: в первой в качестве прекурсора использовался триметилалюминий ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$), а во второй — пары воды. Техника МН заключается в последовательном использовании самозавершающихся химических реакций газ–твердое тело [9]. Метод является поверхностно-контролируемым процессом, что позволяет выращивать слои веществ толщиной вплоть до монослоя, при этом пленки получаются однородными по составу и толщине [9]. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ был получен в результате термического отжига $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 1000°C в атмосфере O_2 в течение 60 с. Исследования методом

дифракции рентгеновских лучей подтвердили кристаллическую структуру пленок α - и γ - Al_2O_3 . Рентгенограммы образцов были получены в асимметричной геометрии скользящего падения. В качестве источника рентгеновских лучей использовалась рентгеновская трубка с медным анодом, измерения проводились на $\text{CuK}\alpha_1$ (0.154 nm).

Измерения валентной зоны пленок α - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 проводились методом РФЭС на спектрометре Thermo Scientific ESCALAB 250Xi X-ray. В качестве источника ионизирующего излучения использовалась рентгеновская трубка с излучением $\text{AlK}\alpha$ (1486.6 eV). Энергетическое разрешение было не хуже, чем 0.5 eV. Все спектры записывались при использовании компенсации подзарядки поверхности образца, при этом реперная линия углерода $\text{C}1s$ имела энергетическое положение 284.6 eV [10].

Первичный анализ обзорных фотоэлектронных спектров образцов показал наличие интенсивного пика углерода $\text{C}1s$ в спектрах всех образцов, что свидетельствует о сильном загрязнении поверхности исследуемых пленок. Поскольку фотоэлектронная спектроскопия является поверхностно чувствительным методом и для энергий фотонов 1500 eV глубина анализа не превышает 3 nm, поверхности всех образцов подвергались очистке методом травления ионами Ar^+ . Были подобраны режимы, обеспечивающие удаление загрязнений и в то же время не разрушающие структуру исследуемых пленок. Очистка поверхности проводилась при ускоряющем напряжении 200 V и малых скользящих углах падения ионов аргона ($\sim 30^\circ$).

На рис. 1 приведены фотоэлектронные спектры $\text{C}1s$ и их разложения для α - Al_2O_3 до и после очистки поверхности пленки ионами аргона. Аналогичные спектры были получены для γ - Al_2O_3 пленки. Разложение спектров проводилось с помощью специального программного обеспечения Casa 2.3.15. Фон рассеянных электронов убирался с использованием функции Ширли, а компоненты разложения определялись как суммы функций Гаусса (70%) и Лоренца (30%). Как видно из рис. 1, фотоэлектронная линия $\text{C}1s$ может быть описана тремя симметричными пиками. Согласно [11], пики, наблюдаемые при энергиях связи 284.6, 285.6 и 289.4 eV, соответствуют связям $-\text{C}-\text{C}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{H}$. Видно, что после проведенного травления полностью избавиться от поверхностных загрязнений не удалось, но удалось существенно понизить их вклад. Фотоэлектронные спектры, записанные в области $\text{Ar}2p$ -линии, показали отсутствие аргона в

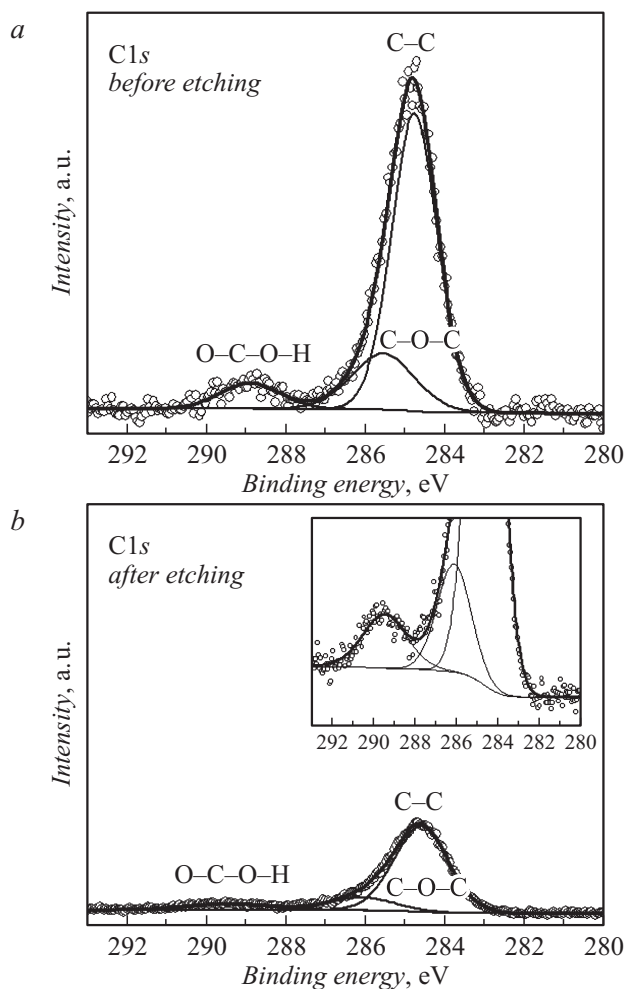


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры C1s и их разложение на составляющие для пленки α -Al₂O₃, измеренные до (a) и после (b) очистки поверхности пленки ионами Ar⁺ (масштаб одинаковый).

исследуемой структуре. В результате очистки поверхности контрастность линий $Al2p$ и $O1s$ возросла при сохранении их энергетического положения и полуширин на полувысоте. Это позволяет предположить, что очистка поверхности ионами аргона не изменила структуру пленки.

Согласно расчетам методом теории функционала плотности в работе [12,13], а также экспериментальным исследованиям РФЭС [14] валентная зона Al_2O_3 состоит из двух подзон, разделенных ионной щелью. Нижняя валентная подзона, расположенная в области энергий 20–28 eV, сформирована $2s$ -орбиталями кислорода с примесью $3s$ -, $3p$ -орбиталей алюминия. Верхняя валентная подзона, расположенная в области энергий 3–14 eV, сформирована $2p$ -орбиталями кислорода с примесью $3s$ -, $3p$ -, $3d$ -орбиталей алюминия. Поскольку данная работа нацелена на определение положения потолка валентной зоны аморфной и гамма-фаз Al_2O_3 , далее будут рассмотрены только спектры верхней валентной подзоны.

На рис. 2 приведены фотоэлектронные спектры верхней валентной подзоны $\alpha-Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$ пленок, измеренные до и после травления ионами Ar^+ . Видно, что формы верхней валентной подзоны до и после травления различаются в спектрах обеих пленок. После травления спектры становятся более структурированными: наблюдается отчетливое разделение деталей структуры A и B . Кроме того, исчезает деталь структуры α в области энергий ~ 13 –16 eV. Естественно связать данную деталь с присутствием загрязнений на поверхности пленок. Данное предположение хорошо согласуется с результатами исследований в работе [15], где показано, что дополнительная структура, появляющаяся в области 5–8 и 13–15 eV, связана с загрязнениями на поверхности пленки.

Обратимся к рассмотрению спектров верхней валентной подзоны $\alpha-Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$ после травления. В спектрах обеих пленок четко выделяются полосы A и B , энергетическое положение и интенсивность которых зависят от кристаллической фазы пленки. Согласно расчетам [16], вершина валентной зоны (низкоэнергетическая полоса A) сформирована преимущественно несвязывающими $2p_\pi$ -состояниями кислорода. Полоса B , характеризующая большей энергией связи, отображает связывающие $2p_\sigma$ -состояния кислорода, смешанные с $3s$ -, $3p$ -, $3d$ -состояниями алюминия, находящегося в октаэдрических положениях. $2p_\sigma$ -состояния кислорода, смешанные с $3s$ -, $3p$ -, $3d$ -состояниями алюминия, находящегося в тетраэдрических положениях,

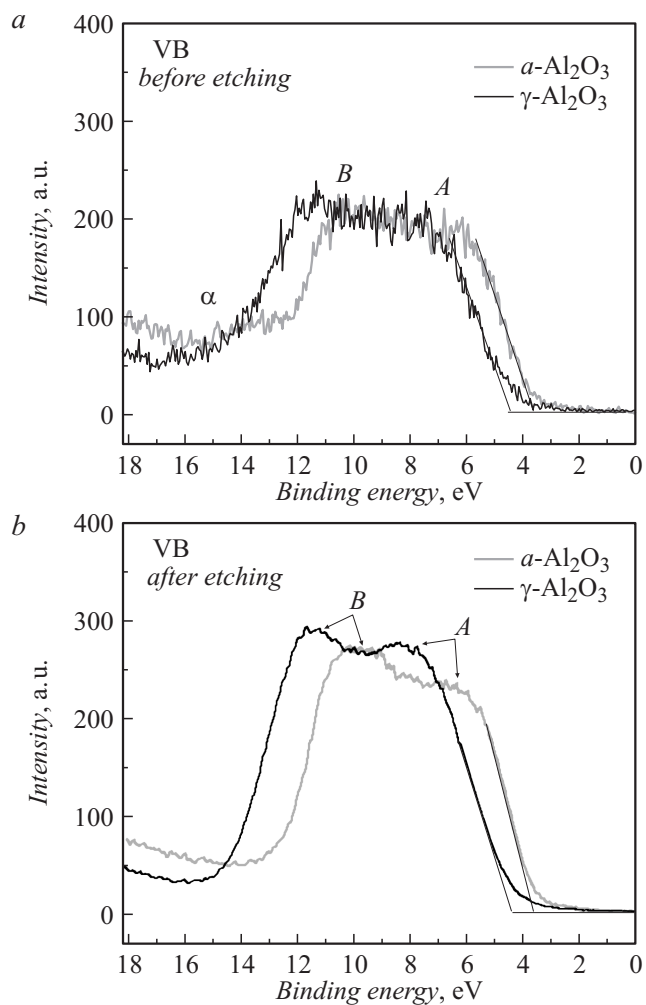


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры верхней валентной подзоны для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, измеренные до (a) и после (b) травления ионами Ag^+ . Нуль энергии соответствует уровню Ферми (масштаб одинаковый).

формируют структуру валентной зоны между низкоэнергетическим A и высокоэнергетическим B пиками [16]. Согласно работе [17], кристаллическая структура γ - Al_2O_3 построена приблизительно на 70% из октаэдров AlO_6 и на 30% из тетраэдров AlO_4 . В то же время в α - Al_2O_3 количество тетраэдров существенно превалирует [18]. Поскольку полоса B отображает состояния Al , находящегося в октаэдрических координациях атомов кислорода, учитывая соотношение октаэдрических и тетраэдрических координаций в рассматриваемых фазах, становится понятным большая интенсивность полосы B в спектре γ - Al_2O_3 .

Анализ энергетического расстояния E_{A-B} между полосами A и B дает значения ~ 2.80 и ~ 3.14 eV для α - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 соответственно. Как следует из x_α -расчетов [19], по мере уменьшения длины связи $\text{Al}-\text{O}$ высокоэнергетический пик B сдвигается в сторону больших энергий связи и энергетическое расстояние E_{A-B} увеличивается. Согласно [19], длина связи $\text{Al}-\text{O}$ в октаэдрическом кластере AlO_6 составляет 1.709 Å. В случае тетраэдрического кластера AlO_4 длина связи $\text{Al}-\text{O}$ несколько больше — 1.975 Å [19]. Разумно предположить, что количество „длинных“ связей $\text{Al}-\text{O}$ в аморфной фазе, где количество тетраэдрических координаций превалирует, больше по сравнению с γ - Al_2O_3 , и, как следствие, естественно ожидать уменьшения величины расщепления E_{A-B} в аморфном Al_2O_3 . Именно такая тенденция прослеживается в измеренных в данной работе спектрах.

Традиционно энергетическое положение потолка валентной зоны (ПВЗ) определяется через линейную экстраполяцию спектра к нулю [20]. Линейная экстраполяция спектров α - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 к нулю указывает на то, что ПВЗ α - Al_2O_3 находится при 3.61 eV, а γ - Al_2O_3 — при 4.41 eV в шкале энергии связи. Таким образом, относительная подвижка потолка валентной зоны при кристаллизации аморфной фазы Al_2O_3 в γ -фазу составляет 0.80 ± 0.05 eV.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что потенциальный барьер для дырок выше в случае контакта γ - Al_2O_3 /затвор по сравнению с α - Al_2O_3 /затвор и в большей степени подтверждают результаты теоретического анализа, выполненного в работе [1].

Работа выполнена в рамках проекта СПбГУ 11.37.656.2013. Авторы благодарят сотрудников ресурсных центров „Физические методы исследования поверхности“ и „Рентгенодифракционные методы исследования“ за помощь в проведении исследований.

Список литературы

- [1] *Afanas'ev V.V., Houssa M., Stesmans A., Merckling C., Schram T.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. P. 072 103
- [2] *Gusev E.P., Cartier E., Buchanan D.A., Gribelyuk M., Copel M., Okorn-Schmidt H., D'Emic C.* // *Microelectron. Eng.* 2001. V. 59. P. 341–349.
- [3] *Filatova E.O., Taracheva E.Yu., Sokolov A.A., Bukin S.V., Shulakov A.S., Jonnard P., André J.-M., Drozd V.E.* // *X-Ray Spectrom.* 2006. V. 35. P. 359–364.
- [4] *Перевалов Т.В., Гриценко В.А.* // *УФН.* 2010. Т. 180. № 6. P. 588–603.
- [5] *Toyoda S., Shinohara T., Kumigashira H., Oshima M., Kato Y.* // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 231 607.
- [6] *Afanas'ev V.V., Houssa M., Stesmans A., Heyns M.M.* // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. P. 3079.
- [7] *Aguilar-Frutis M., Garcia M., Falcony C.* // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 72. P. 1700.
- [8] *Momida H., Hamada T., Takagi Y., Yamamoto T., Uda T., Ohno T.* // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 054 108.
- [9] *Puurunen R.L.* Doctoral diss. „Preparation by Atomic Layer Deposition and characterization of catalyst supports surfaced with aluminum nitride“. 2002.
- [10] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, <http://srdata.nist.gov>
- [11] *Edy R., Huang X., Guo Y., Zhang J., Shi J.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2013. V. 8. P. 79.
- [12] *Перевалов Т.П., Шапошников А.В., Гриценко В.А., Вонг Х., Хан Ж.Х., Ким Ч.В.* // *Письма в ЖЭТФ.* 2007. Т. 85. P. 197–201.
- [13] *Xu Y.-N., Ching W.Y.* // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. N 5. P. 4461–4472.
- [14] *Snijder P.C., Jeurgens L.P.H., Sloof W.G.* // *Surf. Sci.* 2002. V. 496. P. 97–109.
- [15] *Jung R., Noh T.-W., So Y.-W., Oh S.-J., Lee J.C., Shin H.-J.* // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83. N 25. P. 5226–5228.
- [16] *Rider A.N., Lamb R.N., Koch M.H.* // *Surf. Interface Anal.* 2001. V. 31. P. 302–312.
- [17] *Lee M.-H., Cheng C.-F., Heine V., Klinowski J.* // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 265. P. 673–676.
- [18] *Davis S., Gutierrez G.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2011. V. 23. P. 495 401–495 409.
- [19] *Thomas S., Sherwood P.M.A.* // *Anal. Chem.* 1992. V. 64. P. 2488–2495.
- [20] *Chambers S.A., Droubay T., Kaspar T.C., Gutowski M., van Schilfgaarde M.* // *Surf. Sci.* 2004. V. 554. P. 81–89.