

Свойства межфазовой границы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$

© А.С. Шулаков, А.П. Брайко, С.В. Букин, В.Е. Дрозд

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

E-mail: shulak@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 24 декабря 2003 г.)

Методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии с разрешением по глубине исследовано распределение фазового химического состава на межфазовой границе (МФГ) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$, сформированной в процессе молекулярного наслаивания слоя Al_2O_3 толщиной 100 nm на поверхность $\text{Si}(100)$ (*c*-Si). Для анализа использовались $L_{2,3}$ -полосы Al и Si. Обнаружено, что МФГ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$, отделяющая подложку *c*-Si от слоя Al_2O_3 , имеет толщину примерно 60 nm и обладает сложной структурой. Ее верхний слой помимо Al_2O_3 содержит атомы Al, находящиеся в координации, характерной для металлического Al (по-видимому, это достаточно крупные кластеры Al). Как показал анализ формы полос Si, примыкающий к границе подложки слой толщиной не более 10 nm содержит атомы Si, находящиеся в необычном химическом состоянии, не характерном для аморфного Si, *c*-Si, SiO_2 или SiO_x (можно предположить, что это мелкие кластеры Si). Вблизи подложки обнаружено присутствие SiO_2 . Свойства более толстых покрытий оказались подобными и сильно отличающимися от структуры МФГ тонких слоев Al_2O_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-32771).

Настоящая работа продолжает цикл публикаций, посвященных анализу свойств межфазовой границы (МФГ) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$, формируемой в процессе молекулярного наслаивания (МН) оксида алюминия на поверхность монокристалла кремния (*c*-Si), начатый в [1]. Этот материал, относящийся к классу материалов с высоким значением диэлектрической проницаемости (*high k materials*), является перспективным для использования в современной микро- и нанoeлектронике. Основной целью работы является определение химического фазового состава и протяженности (толщины) МФГ. Используется неразрушающий метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии с разрешением по глубине [2]. В отличие от [1] данная работа посвящена исследованию более глубоко лежащих МФГ (более толстых покрытий) на примере образца со слоем Al_2O_3 толщиной 100 nm. Для более толстых слоев структура МФГ остается подобной.

Все параметры процесса МН оставались такими же, как в [1], перекурсорами служили пары триметилалюминия $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ и воды. Отжига образцов после проведения МР не проводилось. Экспериментальные условия получения рентгеновских эмиссионных спектров также оставались неизменными по сравнению с [1].

При исследовании тонких покрытий (толщиной до нескольких десятков nm) было установлено, что в состав формирующегося поверхностного слоя Al_2O_3 входит диоксид кремния SiO_2 , концентрация которого увеличивается с приближением к скрытой поверхности кремниевой подложки, причем концентрация SiO_2 остается заметной даже на поверхности образца. МФГ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ не образуется, ее заменяет МФГ покрытия переменного состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с подложкой *c*-Si. Причиной установления такой структуры тонких пленок может

быть встречная диффузия кислорода в глубь образца и кремния к поверхности по границам зерен [3]. Не было обнаружено ни образования слоя металлического алюминия на МФГ, ни диффузии алюминия в глубь подложки. Структура толстых покрытий оказалась более сложной.

Рассмотрим сначала рентгеновские эмиссионные полосы чистых веществ, которые могут быть использованы для анализа формы экспериментальных спектров. Эти полосы показаны на рис. 1. Исследование толстой пленки усложняется необходимостью учета эффекта поглощения, выходящего через слой Al_2O_3 рентгеновского излучения (эффект самопоглощения). Форма полос Al будет оставаться такой же, как в чистых веществах, поскольку энергетически они расположены ниже $L_{2,3}$ -краев поглощения как Al, так и Si, т.е. в области спектра, в которой спектральная зависимость коэффициента поглощения обычно является слабой и гладкой. Иначе обстоит дело со спектрами кремния. Как видно из рис. 1, они попадают в спектральную область существования тонкой структуры коэффициентов поглощения Al за $L_{2,3}$ -краем поглощения. На рис. 1 показан спектр поглощения Al_2O_3 по данным [4]. В нижней части рис. 1 показаны Si $L_{2,3}$ -полосы в *c*-Si и SiO_2 , излучение которых прошло через поглотитель Al_2O_3 толщиной 100 nm. Над этими спектрами для сравнения приведены те же полосы в чистых веществах. Легко заметить, что, несмотря на невысокую контрастность тонкой структуры спектра поглощения, искажения, вносимые эффектом самопоглощения, кардинальным образом меняют форму спектров кремния. Очевидно, что корректный анализ спектров образца Al_2O_3 (100 nm)/Si невозможен без учета этих изменений.

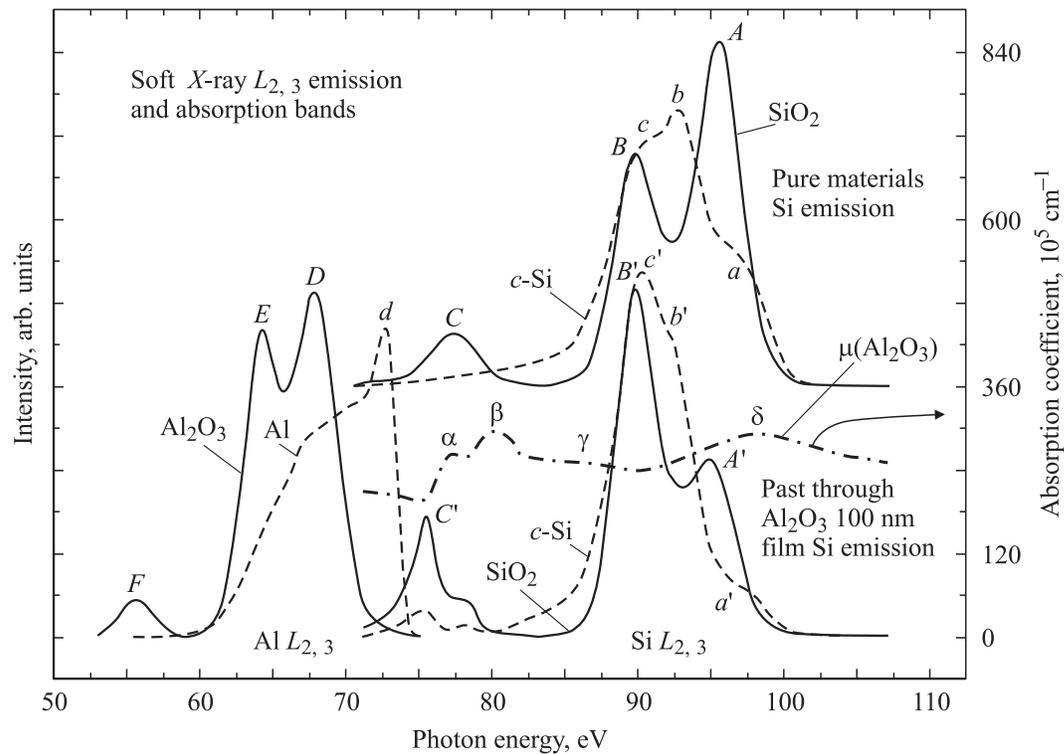


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные $L_{2,3}$ -полосы, используемые для анализа спектров исследуемого образца: в металлическом Al и Al_2O_3 ; полосы c -Si и SiO_2 , прошедшие через пленку Al_2O_3 толщиной 100 нм. Штрихпунктирная кривая — спектр поглощения Al_2O_3 [4]. Сверху для сравнения приведены полосы c -Si и SiO_2 в чистых веществах.

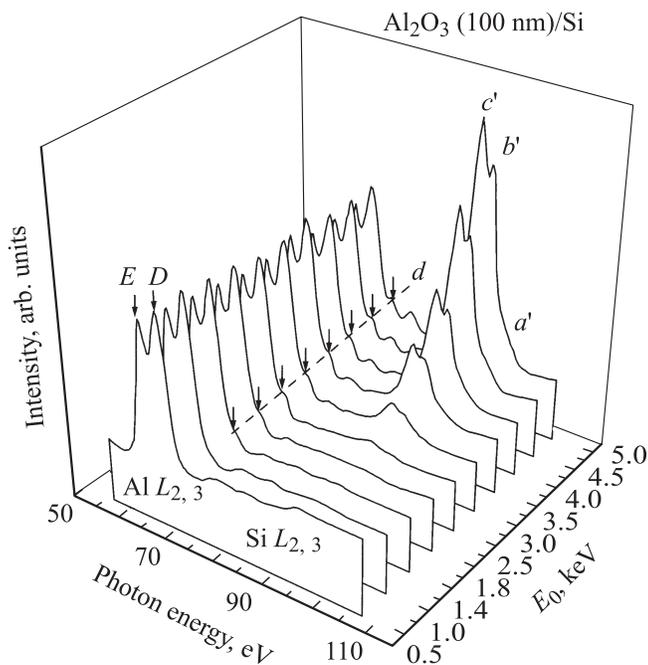


Рис. 2. Зависимость формы рентгеновских эмиссионных спектров от энергии первичных электронов E_0 для образца Al_2O_3 (100 нм)/Si. Интенсивности полос Al нормированы. Обозначение максимумов то же, что и на рис. 1.

На рис. 2 показана серия эмиссионных спектров исследуемого образца, полученных при различных значениях энергии первичных электронов E_0 в области рентгеновских эмиссионных $L_{2,3}$ -полос Al и Si. Увеличение E_0 сдвигает нижнюю границу излучающего слоя (области, в которой возбуждается исследуемое характеристическое рентгеновское излучение) в глубину образца. Видно, что при $E_0 < 1.4$ keV в спектре присутствует лишь Al $L_{2,3}$ -эмиссионная полоса Al_2O_3 (максимумы E и D). При $E_0 = 1.4$ keV в спектре алюминия возникает максимум d, совпадающий по энергетическому положению с главным максимумом $L_{2,3}$ -полосы металла. Этот максимум остается во всех спектрах, полученных при $E_0 \geq 1.4$ keV. Увеличение E_0 до 2.5 keV приводит к появлению небольшого вклада в области существования Si $L_{2,3}$ -полосы, который быстро растет с увеличением E_0 и становится преобладающим в спектре излучения. При этом его форма оказывается весьма сходной с формой модифицированной поглощением в слое Al_2O_3 полосы c -Si (максимумы a' , b' , c' , см. рис. 1). Флуктуации интенсивности спектра, отчетливо наблюдаемые при увеличении E_0 , между максимумами d и c' , хорошо коррелируют с тонкой структурой спектра поглощения (максимумы α , β , γ на рис. 1) и, следовательно, связаны с проявлением эффекта самопоглощения.

Интерпретация эволюции формы спектров в общих чертах не вызывает затруднений. Подобные изменения

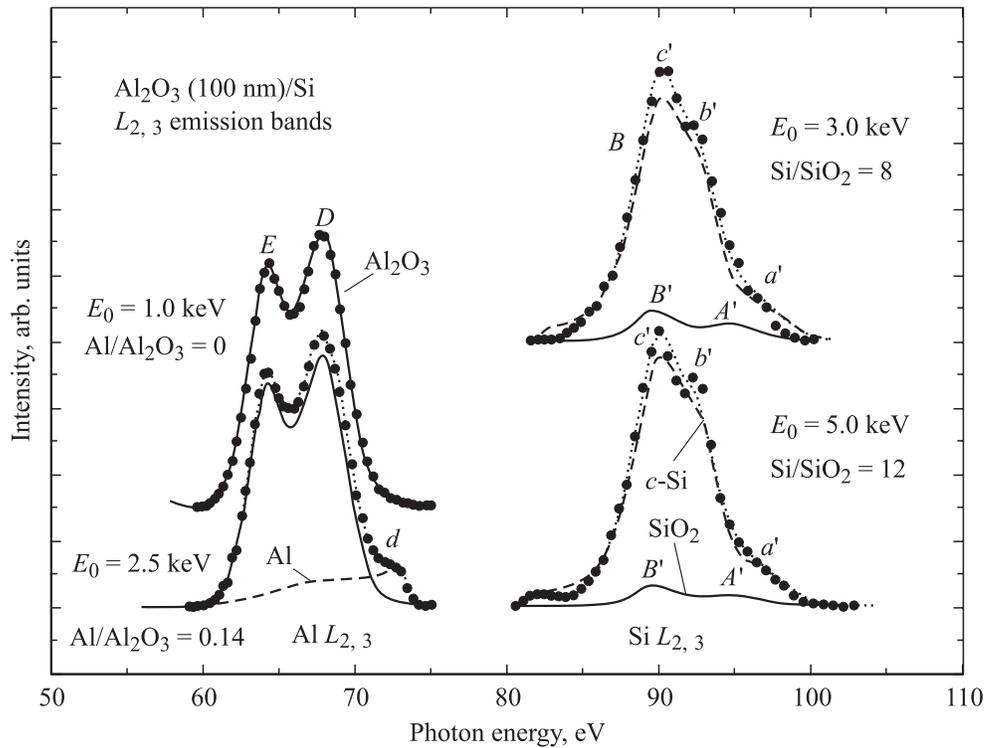


Рис. 3. Разложение экспериментальных спектров Al и Si образца Al_2O_3 (100 nm)/Si на составляющие: Al $L_{2,3}$ -полосы в Al_2O_3 и металлическом Al; Si $L_{2,3}$ -полосы в c -Si и SiO_2 , искаженные пропусканием через пленку Al_2O_3 толщиной 100 nm (см. рис. 1). Штриховые кривые — спектры металлического Al и c -Si, сплошные — спектры Al_2O_3 и SiO_2 , пунктирные — суммарные спектры. Темные кружки — экспериментальные данные.

можно ожидать, если предположить, что синтезированное покрытие имеет сложную структуру. Самый верхний слой образован оксидом Al_2O_3 . Глубже расположен слой содержащий атомы Al, находящиеся в координации, характерной для металлического алюминия. И наконец, еще ниже начинается слой, содержащий атомы кремния. Попробуем уточнить эту картину с помощью более детального анализа эволюции формы спектров.

На рис. 3 показано разложение на составляющие $L_{2,3}$ -полос Al и Si, полученных при различных значениях E_0 . Оказалось, что все спектры алюминия, полученные при $E_0 > 1.0$ keV действительно представляют собой суперпозицию $L_{2,3}$ -полос чистого металла и Al_2O_3 . Наши данные не позволяют ответить на вопрос о том, в каком виде существует обнаруженный металлоподобный алюминий. Это может быть как сплошной тонкий слой металла, так и распределенные по глубине кластеры с размером, достаточным для того, чтобы сформировалась электронная структура металла (не менее нескольких десятков атомов).

Спектры кремния для $E_0 > 2.5$ keV можно представить в виде суперпозиции модифицированных эффектом самопоглощения $L_{2,3}$ -полос c -Si и SiO_2 , при этом вклад излучения SiO_2 невелик и уменьшается с ростом E_0 . Данное обстоятельство свидетельствует о том, что SiO_2 сосредоточен в тонком слое вблизи границы подлож-

ки c -Si. Следует отметить, что качество разложения экспериментальных спектров кремния на составляющие значительно ниже, чем в случае тонких слоев [1]. Одной из причин этого могут быть погрешности определения формы спектров и абсолютных значений коэффициента поглощения Al_2O_3 [4]. На это указывает, например, следующий факт: при максимальном значении $E_0 = 5.0$ keV, когда вклад излучения подложки c -Si становится преобладающим, форма спектра не вполне совпадает с формой c -Si $L_{2,3}$ -полосы, „пропущенной“ через 100 nm слой Al_2O_3 . Так, ни при каких условиях не удается воспроизвести минимум, наблюдаемый в экспериментальном спектре между максимумами b' и c' (рис. 2 и 3). При анализе эффекта самопоглощения мы не учитываем возможного влияния поглощения обнаруженным слоем металлоподобного алюминия; это также может быть источником ошибок.

Как видно из рис. 2, увеличение интенсивности в области Si $L_{2,3}$ -полосы впервые отмечается при $E_0 = 2.5$ keV. Для выделения характеристического излучения мы использовали в качестве фона спектр, полученный при $E_0 = 1.8$ keV. На рис. 4 показан результат этой операции, там же приведена искаженная эффектом самопоглощения $L_{2,3}$ -полоса c -Si. Видно, что полосы сильно различаются по форме: рассматриваемый спектр почти на 2 eV уже полосы c -Si. Спектр образца невозможно

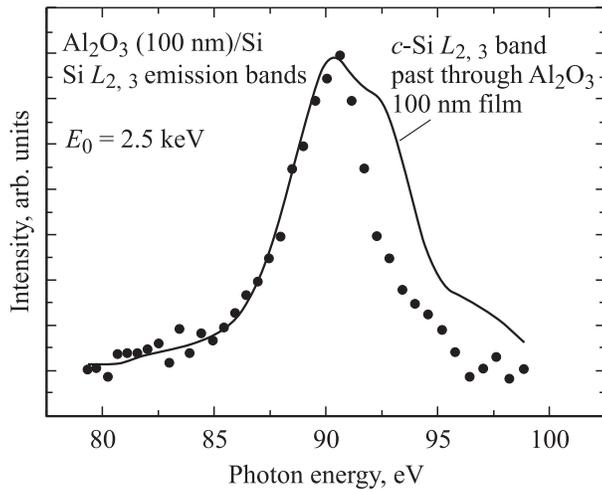


Рис. 4. Рентгеновская эмиссионная Si $L_{2,3}$ -полоса, возбуждаемая электронами с энергией $E_0 = 2.5$ keV. Сплошная кривая — полоса c -Si, искаженная эффектом самопоглощения.

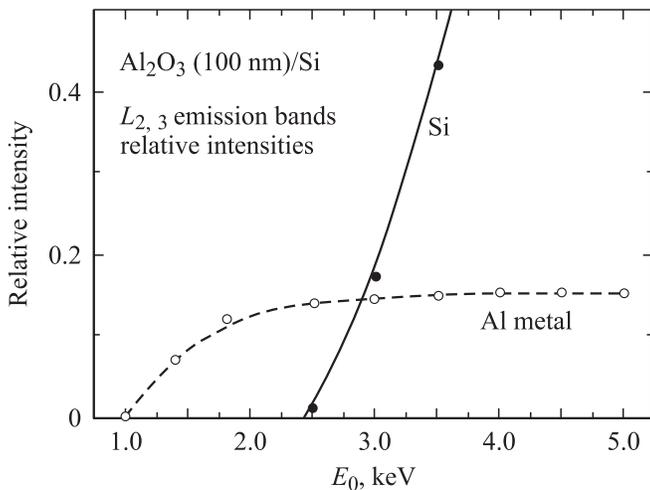


Рис. 5. Зависимость отношения интегральных интенсивностей $L_{2,3}$ -полос металлического Al и спектра кремния от E_0 . Интенсивности этих спектров нормированы на интенсивность спектра Al_2O_3 .

разложить на составляющие полосы c -Si и SiO_2 . Такое сильное различие нельзя объяснить неточностями определения спектрального хода коэффициента поглощения хотя бы потому, что при увеличении E_0 всего на 0.5 keV (до 3.0 keV) различие формы спектров становится значительно меньшим (рис. 3).

Можно предположить, что вблизи границы с подложкой кремний, внедренный в пленку Al_2O_3 (возможно, с вкраплениями металлоподобного алюминия), находится в состоянии, не характерном ни для SiO_2 , ни для c -Si. Очевидно, что это и не спектр аморфного кремния (a -Si), который оказывается шире $L_{2,3}$ -полосы c -Si [5]. Естественно предположить, что это Si $L_{2,3}$ -полоса в нестехиометрическом оксиде SiO_x . Но и это предпо-

ложение опровергается данными [5], согласно которым вплоть до $x = 0.83$ полоса кремния имеет выраженную двугорбую форму, а в целом форма полос хорошо представляется взвешенной суперпозицией спектров Si и SiO_2 . Поэтому обнаруженный нами спектр не может принадлежать семейству спектров кремния в нестехиометрических оксидах. Возможно, это спектр небольших кластеров, состоящих из нескольких атомов Si, в которых не сформировалась электронная структура, характерная для объемного кремния. Очевидно, что для уточнения природы обнаруженной необычной Si $L_{2,3}$ -полосы необходимы дополнительные исследования.

Рассмотрим теперь зависимость относительных интенсивностей полос от E_0 . На рис. 5 показаны зависимости относительных интегральных интенсивностей $L_{2,3}$ -полос металлического алюминия и кремния (без разложения на составляющие). Интенсивности нормировались на интенсивность Al $L_{2,3}$ -полосы в Al_2O_3 . Кривая для кремния появляется в области $E_0 = 2.5$ keV, ее интенсивность быстро растет, хотя становится равной интенсивности спектра Al только при $E_0 \approx 3$ keV. Рост связан с увеличением вклада излучения подложки из c -Si. Интенсивность излучения металлоподобного Al, которое возникает при $E_0 = 1$ keV, быстро выходит на насыщение с ростом E_0 примерно при $E_0 \approx 2.5$ keV. Согласно результатам анализа, проведенного в [1], такой ход зависимости свидетельствует о том, что алюминий расположен в тонком слое вблизи границы с подложкой.

Можно оценить толщины слоев. Предположим, что зависимость от E_0 максимальной глубины выхода Al $L_{2,3}$ -излучения из Al_2O_3 линейна, так же как и при выходе излучения Si $L_{2,3}$ из SiO_2 [6]. Поскольку толщина слоя Al_2O_3 в 100 nm задается с высокой точностью числом циклов МН, масштаб глубин может определяться возникновением излучения подложки. Наиболее вероятно, что это происходит в области $2.5 < E_0 < 3.0$ keV. Если принять это значение за 2.75 keV, то излучение металлоподобного Al, возникающее при $E_0 = 1$ keV, выходит с глубины ~ 40 nm. Поскольку эмиссия кремния возникает впервые при $E_0 = 2.5$ keV, слой, примыкающий к границе с подложкой и содержащий кроме Al_2O_3 атомы кремния в необычном химическом состоянии и стехиометрический оксид SiO_2 , имеет толщину не более 10 nm. Причем атомы кремния в необычном химическом состоянии появляются на верхней границе этого слоя, а оксиды ближе к границе с подложкой.

Таким образом, в отличие от тонких покрытий Al_2O_3/Si , где МФГ Al_2O_3/Si заменяется границей пленки переменного состава $Al_2O_3-SiO_2$ и подложки, в случае толстого покрытия формально существует некий переходный слой между пленкой Al_2O_3 и подложкой c -Si, который можно считать МФГ Al_2O_3/Si . В нашем случае при синтезе покрытия толщиной 100 nm толщина этой МФГ составляет около 60 nm. МФГ обладает сложной структурой. Сначала расположен слой, содержащий кроме синтезируемого Al_2O_3 металлоподобный алюминий (его толщина может как совпадать с толщиной МФГ,

так и быть и меньше ее). Затем (по мере углубления) располагаются слои, содержащие атомы кремния в необычном химическом состоянии и стехиометрический оксид SiO_2 (последние два слоя имеют толщину, не превышающую 10 nm).

Очевидно, что формирование толстых покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (толщина которых превышает несколько десятков nm) сопровождается сложными процессами диффузии и химическими реакциями на МФГ, приводящими к возникновению гораздо более сложной структуры МФГ, чем при синтезе тонких пленок.

Список литературы

- [1] А.С. Шулаков, А.П. Брайко, С.В. Букин, В.Е. Дрозд. ФТТ **46**, 6, 1111 (2004).
- [2] A.V. Zimina, A.S. Shulakov, S. Eisebitt, W. Eberhardt. Surf. Sci. Lett. **9**, 1, 461 (2002).
- [3] S. Jakschik, U. Schroeder, T. Hecht, D. Krueger, G. Dollinger, A. Bergmayer, C. Luhmann, J.W. Bartha. Appl. Surf. Sci. **211**, 352 (2003).
- [4] В.А. Фомичев. ФТТ **8**, 10, 2892 (1966).
- [5] G. Wiech, H.-O. Feldhuetter, A. Shimunek. Phys. Rev. B **47**, 12, 6981 (1993).
- [6] А.С. Шулаков, А.П. Брайко, Н.В. Мороз, В.А. Фомичев. ФТТ **40**, 10, 1932 (1998).