

05

Изучение влияния пористой подложки SiO_2 на свойства пленок Al_2O_3 с помощью рентгеновской рефлектометрии

© А.С. Конашук, А.А. Соколов, В.Е. Дрозд, А.А. Романов,
Е.О. Филатова

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

Поступило в Редакцию 30 ноября 2011 г.

Методом рентгеновской спектроскопии отражения изучено строение пленок Al_2O_3 различной толщины, синтезированных техникой молекулярного наплавления на пористом SiO_2 . Установлено, что синтезированные пленки являются аморфными, причем соотношение количества тетраэдрических и октаэдрических координаций атомов алюминия в пленке зависит от ее толщины. Предположительно более толстые пленки оксида алюминия содержат больше тетраэдрических координаций.

В современной наноэлектронике плотность размещения транзисторов в схеме достигла столь высоких значений, что один из ключевых вопросов ее дальнейшего развития связан даже не с физикой самих транзисторов, а с передачей электросигналов в схеме: расстояния между проводниками стали такими, что паразитная емкость, образованная ими, вызывает существенное замедление распространения сигнала [1]. Также возросла диссипация мощности, обусловленная токами утечки и динамическим рассеянием, пропорциональным паразитной емкости. Для решения данной проблемы необходимо как можно сильнее уменьшить паразитную емкость, для чего нужно радикально снизить диэлектрическую проницаемость изолятора, в котором монтируются все электрические соединения. Оптимальным решением проблемы является введение пор в изолятор, диоксид кремния в частности [2]. Поскольку пористый SiO_2 — это новый материал, требуется своя особая технология выращивания тонких пленок на подложке из такого материала. Известно [3,4], что свойства тонкой пленки сильно зависят от состояния поверхности и материала подложки. В этой связи целью данной работы было изучение влияния пористости подложки на строение синтезиро-

ванных тонких пленок на примере тонких пленок Al₂O₃ различной толщины, синтезированных методом молекулярного наслаивания (МН) на пористом диоксиде кремния. В качестве материала пленки выбран оксид алюминия, так как данное вещество химически стабильно при нанесении на подложку, а технология его синтеза на традиционных подложках хорошо изучена и дает воспроизводимые результаты. Также были проведены измерения для пленок, выращенных на кристаллическом Si и на термическом SiO₂.

Пористый SiO₂ был получен методом spin-on из жидкой фазы с последующим высушиванием в инфракрасной печи. Диаметр пор составлял 2 nm. Пленки Al₂O₃ синтезировались на подложке пористого SiO₂ методом МН. Во время синтеза температура подложки была равна 280°C. Цикл МН состоял из двух реакций, в первой в качестве прекурсора использовался триметилалюминий (Al(CH₃)₃), а во второй — пары воды. Температура реагента была равна 22°C. Исследования проведены методом рентгеновской спектроскопии отражения при использовании *s*-поляризованного синхротронного излучения в экспериментальной станции Reflectometer, расположенной на оптическом канале (Optics-Beamline) D-08-1B2 BESSY-II [5,6]. Энергетическое разрешение при 85 eV (вблизи AlL_{2,3} — края поглощения) было лучше, чем 20 meV. Точность определения энергии фотонов составляла 10 meV. В качестве детектора использовался диод GaAsP (Шоттки) с электрометром Keithley 617. Использовалась полная площадь детектора (4 × 4 mm²) для регистрации всего отраженного пучка. Из измеренных спектров отражения были рассчитаны спектры поглощения с использованием интегрального соотношения Крамерса–Кронига и методики, детально описанной в работе [7].

На рис. 1, *a* приведены AlL_{2,3} — спектры поглощения пленок Al₂O₃ толщиной 13 nm, синтезированных на пористом SiO₂, термическом SiO₂ и кристаллическом Si. Спектры рассчитывались из спектров отражения, измеренных при угле скользющего падения 4° (рис. 1, *b*). Спектры поглощения приведены по интенсивности к максимуму *b*. Как видно из рисунка, вид спектра (форма, количество деталей структуры и их энергетическое положение) не зависит от того, на какой подложке была синтезирована пленка, т. е. пористая подложка не влияет на химическое и кристаллическое состояние пленки Al₂O₃ толщиной 13 nm. Отметим, что расстояние между пиками *A* и *B* составляет 2.8 eV, что соответствует величине расщепления Δ*E* = 2.8 eV для аморфного Al₂O₃ [8]. На рис. 2 приведены AlL_{2,3}-спектры поглощения пленок Al₂O₃ различной

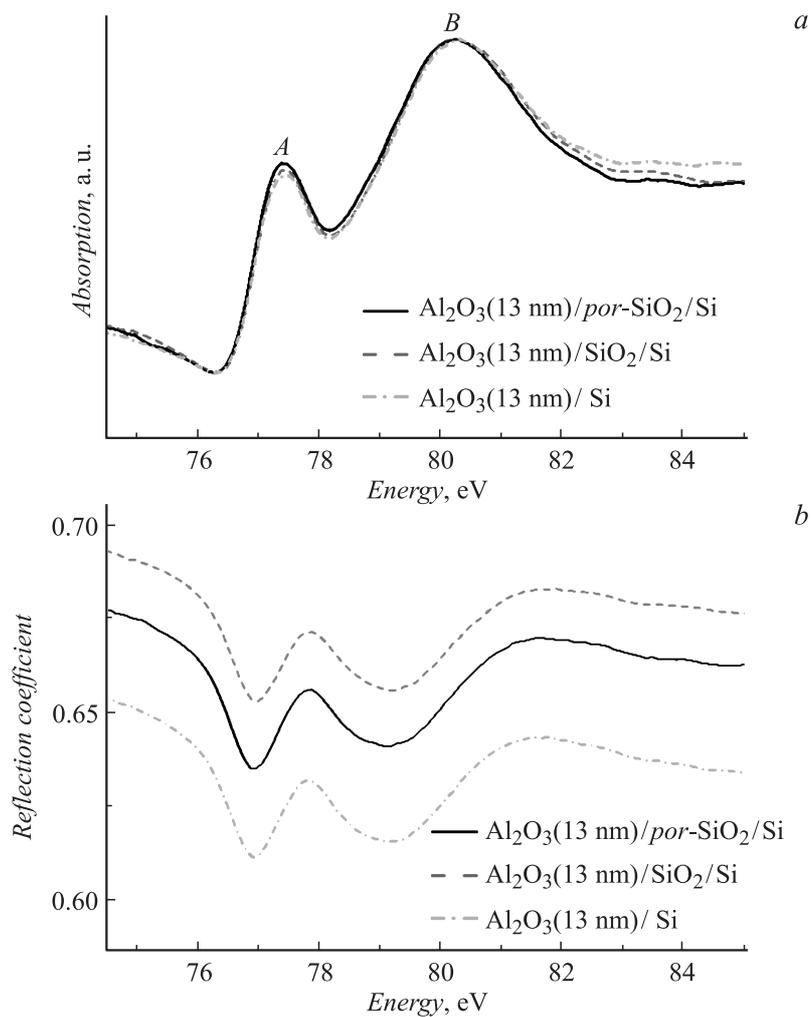


Рис. 1. $\text{AlL}_{2,3}$ — спектры поглощения (а), рассчитанные из спектров отражения (б), измеренных при угле скользкого падения 4° для пленок Al_2O_3 толщиной 13 nm. Пленки синтезированы на пористом SiO_2 , термическом SiO_2 и кристаллическом Si. Спектры поглощения приведены по интенсивности к максимуму B.

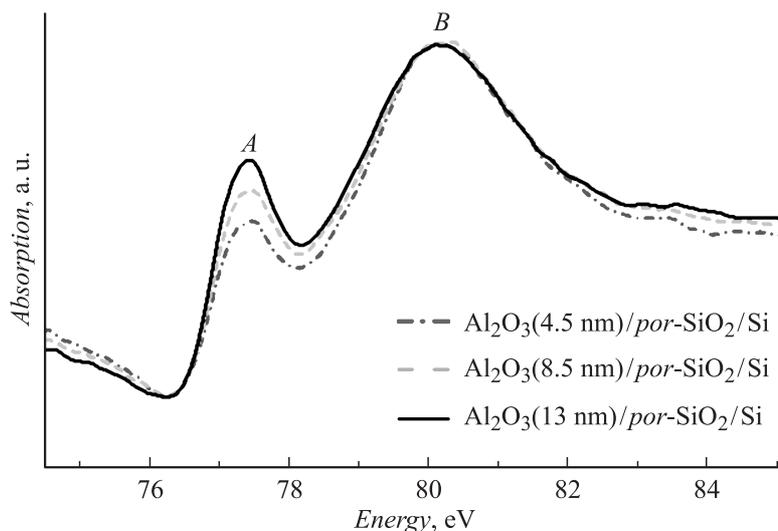


Рис. 2. $AlL_{2,3}$ — спектры поглощения, рассчитанные из спектров отражения, измеренных при угле скользющего падения 2.5° для пленок Al_2O_3 толщиной 13, 8.5, 4.5 нм. Пленки синтезированы на пористом SiO_2 . Спектры поглощения приведены по интенсивности к максимуму B .

толщины, синтезированных на пористом SiO_2 . Спектры рассчитывались из спектров отражения, измеренных при угле скользющего падения 2.5° . Для представленных спектров характерно наличие двух полос A и B , интенсивность которых явно зависит от толщины пленки. В рамках квазимолекулярного подхода основные полосы A и B в $AlL_{2,3}$ -спектре поглощения Al_2O_3 связываются с переходами в состояния $a_1(Al3s)$ и $t_2(Al3p)$ соответственно [9]. Расстояние между пиками A и B составляет $\Delta E = 2.7$ eV и хорошо коррелирует с величиной $\Delta F = 2.8$ eV для аморфного Al_2O_3 [7], что указывает на аморфность исследованных пленок. Для кристаллических модификаций, таких как $\alpha-Al_2O_3$ (корунд) и $\gamma-Al_2O_3$, данное расщепление составляет 0.9 и 1.6 eV соответственно [10,11]. Известно, что в структуре корунда атомы кислорода образуют почти гексагональную плотнейшую упаковку, а атомы алюминия располагаются симметрично в октаэдрических пустотах. Таким образом, каждый атом алюминия окружен 6 атомами

кислорода, т.е. находится в октаэдрическом окружении (октаэдре) [12]. Другие кристаллические модификации Al_2O_3 представляют собой смесь октаэдров и некоторого количества тетраэдров. Для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ характерно соотношение 62.5:37.5 [13]. Элементарная ячейка — моноклинная. Аморфную структуру оксида алюминия образуют также октаэдры и тетраэдры, которые могут содержаться в любых соотношениях [10] (как правило, число тетраэдров больше), соединенные в вершинах кислородными мостиками. При этом они составляют беспорядочную пространственную атомную сетку из шестичленных колец и цепочек [14]. Связи внутри полиэдров возникают в результате перекрытия и гибридизации s - и p -орбиталей. Существенное увеличение расщепления ΔE в аморфном Al_2O_3 связано с уменьшением эффективного заряда в сфере Al [15].

В работе [16] методом ортогонализированных линейных комбинаций атомных орбиталей (ОЛКАО) рассчитаны спектры энергетических потерь для кристаллической модификации $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (смесь тетраэдров и октаэдров в соотношении 50:50, элементарная ячейка — моноклинная). Расчет проводился для расширенной ячейки, включающей 80 атомов, с помещенными в центр октаэдрической (кривая *oct.*) или тетраэдрической (кривая *tet.*) координациями атома алюминия. В качестве поглощающих атомов рассматривались атомы алюминия только в соответствующих координациях. Спектр, описывающий модификацию $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ получался путем простого математического суммирования кривых, полученных для каждой координации в отдельности, в соотношении 1:1. Суммарный спектр демонстрирует присутствие двух пиков, отображающих вклад тетраэдрической и октаэдрической координаций соответственно. Интенсивность, форма, ширина и энергетическое положение каждого из этих пиков полностью зависят от весового вклада каждого из спектров (*tet.* и *oct.*) и величины расщепления ΔE , обусловленного полем атомов окружения поглощающего атома (в нашем случае атома алюминия). Как следует из работ [10,11,16], анализируя интенсивность, форму и величину расщепления ΔE , можно говорить о соотношении вкладов двух координаций в исследуемой структуре.

Как следует из рис. 2, с ростом толщины пленки растет отношение интенсивностей пиков A и B , которое составляет $A/B_{13nm} = 0.68$, $A/B_{8.5nm} = 0.59$, $A/B_{4.5nm} = 0.51$ соответственно. Представленный выше анализ позволяет предположить, что наблюдаемое изменение соотношений интенсивностей пиков A и B является следствием изменения

соотношения вкладов от тетраэдрических и октаэдрических координаций, образующих пленку Al₂O₃. Видно, что для более толстой пленки характерно большее число тетраэдрических координаций.

Поскольку электрофизические свойства пленки напрямую зависят от ее микроструктуры, установленный толщинный эффект важен с технологической точки зрения. Безусловно, необходимо дальнейшее изучение влияния структуры пористого SiO₂ на свойства формируемых на нем тонких пленок как с фундаментальной, так и технологической точек зрения. Необходимо проведение исследования влияния размера пор на строение синтезируемых пленок.

Работа частично выполнена в рамках проекта МНТЦ (ISTC) № 3963.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Helmholtz-Zentrum Berlin (BESSY II).

Список литературы

- [1] *Maex K., Baklanov M.R., Shamiryani D.* et al. // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 8793.
- [2] *Jain A., Rogojevic S., Ponoth S.* et al. // Thin Solid Films. 2001. V. 398–399. P. 513.
- [3] *Family F., Viscek T.* // J. Phys. A. 1985. V. 18. P. L75.
- [4] *Barabasi A.L., Stanley H.E.* // Fractal concepts in surface growth. Cambridge University Press, 1995.
- [5] http://www.bessy.de/bit/upload/D_08_1B2.pdf
- [6] <http://www.bessy.de/bit/upload/reflectometer.pdf>
- [7] *Filatova E.O., Luk'yanov V.A., Barchewitzet R.* et al. // J. Phys. Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 3355.
- [8] *Balzarotti A., Bianconi A., Burattini E.* et al. // Phys. Stat. Sol. (B). 1974. V. 63. P. 77.
- [9] *Filatova E.O., Taracheva E.Yu., Sokolov A.A.* et al. // X-Ray Spectrom. 2006. V. 35. P. 359.
- [10] *Брытов И.А., Ромащенко Ю.Н.* // ФТТ. 1978. Т. 20. С. 664.
- [11] *Фомичев В.А.* // ФТТ. 1966. Т. 8. С. 2892.
- [12] *Wyckoff R.W.G.* // Crystal Structures. 1964. 2nd ed. P. 274.
- [13] *Ching W.Y., Ouyang L., Rulis P.* et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 014 106.
- [14] *Gutierrez G., Johansson B.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 104 202.
- [15] *Брытов И.А., Ромащенко Ю.Н.* // Геохимия. 1977. В. 6.
- [16] *Kimoto K., Matsu Y., Nabatame T.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 24.