

06.1; 11; 12

© 1991

## ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ $Al/Si(111)-(8 \times 8)-N$

В.Г. Л и ф ш и ц, А.А. С а р а н и н,  
Е.А. Х р а м ц о в а

В последнее время возник интерес к исследованию структурных и химических изменений при адсорбции двух элементов на поверхности кремния, например [1-3]. Это позволяет исследовать относительную стабильность атомов в различных положениях на поверхности и в ряде случаев может служить для лучшего понимания структуры и свойств одного из адсорбатов. Кроме того, совместная адсорбция двух элементов может приводить к образованию новых структур на поверхности кремния и получению новых материалов.

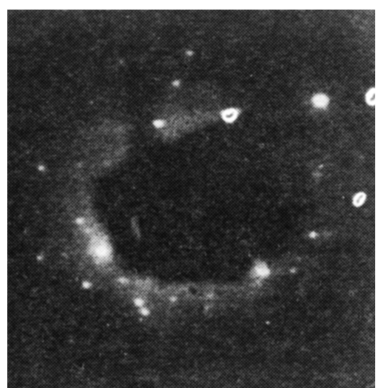
Целью настоящей работы было исследование химических и структурных превращений при осаждении алюминия на поверхностную структуру  $Si(111)-(8 \times 8)-N$ . Термический отжиг системы  $Al/Si(111)-(8 \times 8)-N$  приводил к разрыву химической связи  $Si-N$  и образованию химической связи  $Al-N$ . В результате происходило формирование поверхностной структуры  $Si(111)-(7 \times 7)-AlN$ . Известно, что нитрид алюминия является диэлектриком с шириной запрещенной зоны около 6 эВ и может найти применение в микроэлектронике в качестве подложек [4], тонких диэлектрических пленок, защитных покрытий, оптоэлектронных приборов (светодиоды, лазеры [5, 6]) и полупроводниковых приборов на поверхностных акустических волнах.

Исследования проводили в сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением  $2 \cdot 10^{-10}$  Тор. Контроль структуры и химического состава поверхности осуществляли при помощи дифракции медленных электронов (ДМЭ) и электронной Оже-спектроскопии (ЭОС). В качестве подложек использовали пластины кремния КДБ-10 с кристаллографической ориентацией (111). Атомарно-чистую поверхность получали прогревом в сверхвысоком вакууме при температуре 1250 °С в течение 5 минут, после чего от поверхности образца наблюдалась четкая картина ДМЭ (рис. 1, а), а Оже-спектроскопия показывала отсутствие примесей на поверхности.

Структуру  $Si(111)-(8 \times 8)-N$  получали в результате реакции химически чистого аммиака ( $NH_3$ ) с поверхностью  $Si(111)-(7 \times 7)$  при постоянном давлении ( $1-5 \cdot 10^{-6}$  Тор) и температуре 900 °С [7]. Алюминий напыляли с вакуумно отожженной вольфрамовой спирали. Скорость осаждения была около 2 монослоев в минуту.



а



б



в



г

Рис. 1. Картины ДМЭ ( $E_p=60$  эВ): а - поверхность  $Si(111)-(7 \times 7)$ , (б) - поверхность  $Si(111)-(8 \times 8)-N$ , (в) - поверхность после 6 циклов „напыление-отжиг“, (г) - поверхность после 20 циклов „напыление-отжиг“.

Для детального исследования процессов, происходящих на поверхности, использовали ступенчатую процедуру напыления алюминия: на предварительно полученную структуру  $Si(111)-(8 \times 8)-N$  напыляли 1 монослой алюминия, затем образец прогревали при температуре  $750^\circ C$  в течении 10 минут. Цикл „напыление-отжиг“ повторяли до тех пор, пока происходили изменения в Оже-спектрах и картинах ДМЭ.

На рис. 1, б представлена картина ДМЭ от поверхности  $Si(111)-(8 \times 8)-N$  Оже-спектр нитридизованной поверхности  $Si(111)$  отличается от Оже-спектра поверхности чистого кремния наличием пика  $Si-LVV$  82.5 эВ, который характеризует химическую

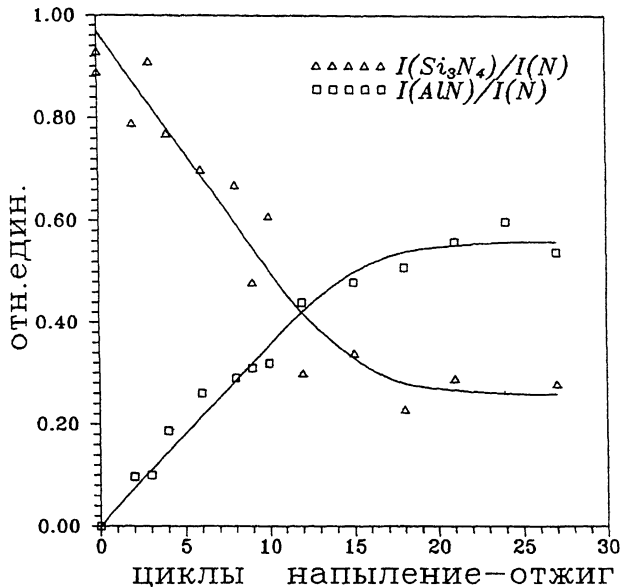


Рис. 2. Зависимость отношений  $I_{Si_3N_4}/I_N$  и  $I_{AlN}/I_N$  от количества циклов „напыление-отжиг“.

связь азот-кремний. После напыления монослоя алюминия в Оже-спектре появляется пик  $Al - LVV$  68 эВ, а соотношение амплитуд пиков  $Si - LVV$  82.5 эВ и  $Si - LVV$  91.5 эВ остается прежним. Картина ДМЭ от этой поверхности аналогична картине ДМЭ от поверхностной структуры  $Si(111)-(2 \times 8) - N$  (рис. 1, б), однако она характеризуется более интенсивным фоном. После прогрева образца амплитуда пика  $Si - LVV$  82.5 эВ уменьшается, пик  $Al - LVV$  68 эВ исчезает и появляется новый пик 59 эВ, который характеризует химическую связь  $Al - N$  [8].

При дальнейшем повторении цикла „напыление-отжиг“ продолжается уменьшение амплитуды пика 82.5 эВ и рост амплитуды пика 59 эВ. Никаких заметных изменений в  $KLL$  пике азота не наблюдается. Интенсивность картины ДМЭ постепенно уменьшается и вместо нее появляется новая (рис. 1, в). Расстояние между рефлексами вновь появившейся картины ДМЭ составляет 9/7 расстояния между рефлексами картины ДМЭ  $Si(111)-(1 \times 1)$ .

На рис. 2 показана зависимость отношений  $I_{Si_3N_4}/I_N$  и  $I_{AlN}/I_N$  от количества циклов „напыление-отжиг“, где  $I_{Si_3N_4}$  - амплитуда  $Si - LVV$  Оже-пика 82.5 эВ,  $I_{AlN}$  - амплитуда  $Al - LVV$  Оже-пика 59 эВ,  $I_N$  - амплитуда  $N - KLL$  Оже-пика. Пологим участкам кривых соответствует картина ДМЭ на рис. 1, г, на которой отчетливо видны суперрефлексы. Расстояние между суперрефлексами составляет 1/7 расстояния между рефлексами

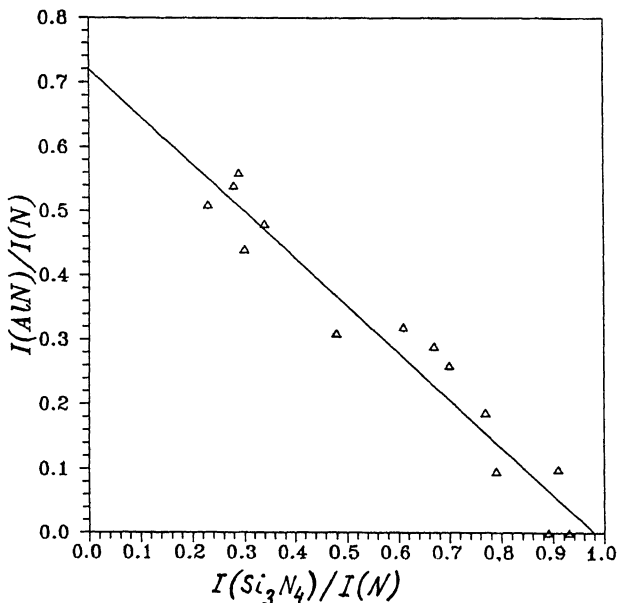


Рис. 3. Зависимость отношения  $I_{ALN}/I_N$  от отношения  $I_{Si_3N_4}/I_N$ .

картины ДМЭ  $Si(111)-(1 \times 1)$ , поэтому образовавшуюся структуру мы назвали  $Si(111)-(7 \times 7)-ALN$ .

На рис. 3 представлена зависимость  $I_{ALN}/I_N$  от  $I_{Si_3N_4}/I_N$ . Отношение  $I_{Si_3N_4}/I_N$  можно проинтерпретировать, как величину, характеризующую долю азота, связанного с кремнием, т. е. количество  $Si_3N_4$  в пленке, а отношение  $I_{ALN}/I_N$ , соответственно, как количество нитрида алюминия в пленке.

Исходя из полученных экспериментальных данных, процесс взаимодействия  $Al$  с поверхностной структурой  $Si(111)-(8 \times 8)-N$  можно представить следующим образом. После напыления  $Al$  при комнатной температуре не наблюдается никакого химического взаимодействия между  $Al$  и  $Si(111)-(8 \times 8)-N$ . Об этом свидетельствует отсутствие химического сдвига  $Al L_{VV}$  (68 эВ) Оже-пика. При прогреве в системе  $Al/Si(111)-(8 \times 8)-N$  происходит химическая реакция. Алюминий вытесняет кремний из нитрида кремния (уменьшение амплитуды  $Si L_{VV}$  82.5 эВ Оже-пика) и образует нитрид алюминия (в Оже-спектре появляется пик  $Al L_{VV}$  59 эВ). По мере повторения циклов „напыление-отжиг“ толщина слоя  $ALN$  увеличивается, а толщина слоя нитрида кремния уменьшается (рис. 2). Химическая связь  $Si-N$  замещается химической связью  $Al-N$ . При этом суммарное количество азота в системе не меняется. Об этом свидетельствует постоянная

Оценка изменения толщины пленок  $Al$ ,  $AlN$  и нитрида кремния в течение одного цикла „напыление-отжиг“ показывает, что на начальном этапе в результате отжига значительная часть алюминия десорбируется с поверхности, и только  $\sim 15\%$  напыленного  $Al$  вступает в химическую реакцию. При дальнейшем повторении циклов „напыление-отжиг“ в конце концов вся пленка нитрида кремния переходит в пленку нитрида алюминия.

Объемный нитрид алюминия имеет гексагональную решетку типа вюртцита с параметрами  $a = 3.11 \text{ \AA}$  и  $c = 4.98 \text{ \AA}$ . Из рассмотрения картины ДМЭ на рис. 1, г видно, что поверхностная структура  $Si(111)-(7 \times 7)-AlN$  имеет гексагональную решетку с периодом, равным  $7/9$  периода  $Si(111)-(1 \times 1)$ , что составляет  $(7/9) \cdot 3.84 \text{ \AA} = 2.99 \text{ \AA}$ . Это соответствует плоскости (0001) объемного нитрида алюминия, сжатой на 4%.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что при напылении алюминия на пленку с поверхностной структурой  $Si(111)-(8 \times 8)-N$  и последующим отжиге наблюдается изменение ее структуры и химического состава. Из данных ЭОС видно, что алюминий вытесняет кремний из связи  $Si-N$  и образует нитрид алюминия. С увеличением в пленке содержания  $AlN$ , поверхностная структура  $Si(111)-(8 \times 8)-N$  замещается структурой  $Si(111)-(7 \times 7)-AlN$ , которая соответствует сжатой на 4% плоскости (0001) объемного нитрида алюминия.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] O u r a K., N a i t o n M., Y a m a n e J., S h o j i F. // Surface Sci. 1990. V. 230. P. L151-L154.
- [2] D a i m o n H., C h u n g C., I n o S., W a t a n a b e Y. // Surface Sci. 1990. V. 235. P. 142-155.
- [3] B e k h t e r e v a O.V., C h u r u s o v B.K. L i f s h i t s V.G. // Surface Sci. (Submitted).
- [4] F e i l M. // Hydrid Circuits. 1989. No 18. P. 29-34.
- [5] W a n g D e h u a n g, G u o L i a n g, Z h u S u z h e n, Z h a n g X i a, Y u J i n s h a n g // Thin Solid Films. 1990. V. 187. P. 127-132.

- [6] Brenner R., Edelman F., Gutmanas E.Y. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. P. 901-903.
- [7] Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Храмова Е.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 24. С. 51-54.
- [8] Madden H.H., Goodman D.W. // Surface Sci. 1985. V. 150. P. 39-46.

Поступило в Редакцию  
29 октября 1991 г.