

Диэлектрические многослойные наноструктуры оксидов тантала и алюминия

© Ю.К. Ежовский, А.И. Клусевич

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
198013 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 22 января 2003 г.
В окончательной редакции 4 апреля 2003 г.)

Представлены экспериментальные результаты изучения процесса формирования и некоторых диэлектрических характеристик многослойных наноструктур, полученных на основе оксидов тантала и алюминия методом молекулярного наслаивания. Показано, что диэлектрическая проницаемость таких структур практически линейно зависит от состава композиции, а их проводимость — от соотношения толщины каждого слоя, причем при $d_{i,j} < 5$ nm существенный вклад вносят туннельные явления.

Развитие нанoeлектроники на современном этапе во многом определяется успехами, достигнутыми при изучении процессов формирования и свойств низкоразмерных систем. При этом интенсивно развивается и нанотехнология таких систем. Из методов химической нанотехнологии наибольшее развитие получил метод молекулярного наслаивания (МН), который позволяет путем химических поверхностных реакций синтезировать наноструктуры, состав и толщину которых можно контролировать в пределах монослоя. При этом чередование различных реагентов позволяет формировать многослойные наноструктуры, свойства которых могут существенно отличаться от свойств составляющих их компонентов.

Многослойные наноструктуры на основе оксидов тантала и алюминия могут применяться как диэлектрические системы в СВЧ-технике, а также при создании структур металл–диэлектрик–полупроводник. При этом в такой диэлектрической „сверхрешетке“ появляется возможность изменения диэлектрической проницаемости и распределения потенциала по толщине слоя в зависимости от ее состава и чередования слоев.

В настоящей работе представлены результаты исследований основных диэлектрических характеристик (проводимости, диэлектрической проницаемости) многослойных наноструктур, состоящих из слоев оксидов тантала и алюминия, полученных методом МН, с различной толщиной и чередованием каждого оксида.

Толщина слоев определялась по измерению эллипсометрических поляризационных углов Δ и Ψ и рассчитывалась в приближении однослойной модели Друде–Тронстона [1]. Параметры Δ и Ψ измерялись на эллипсометре, собранном по схеме PQSA [2] с фиксированным компенсатором. В качестве источника линейно поляризованного света использовался лазер ЛГ-75 с длиной волны излучения 632.8 nm. Для повышения точности измерений осуществлялась магнитная модуляция светового луча. Погрешность в определении этих параметров не превышала $\pm 0.01'$.

Состав ультратонких слоев контролировался по данным рентгенофотонной спектроскопии (РФЭС),

которые регистрировались на спектрометрах HP-5950A (излучение AlK_{α} с $E_{K\alpha} = 1486$ eV) и СЭР-1 (излучение MgK_{α} с $E_{K\alpha} = 1253$ eV). Отсчет энергии осуществлялся по углеродному стандарту $C1s_{1/2}$ с $E_{st} = 285.0$ eV. Максимальная глубина проникновения зонда в поверхностный слой при указанных энергиях не превышала 8 nm [3]. Для идентификации энергетических линий исследуемых элементов E_s использовались данные работ [4,5]. Количественный анализ состава поверхностных слоев проводился с использованием соотношения [3]

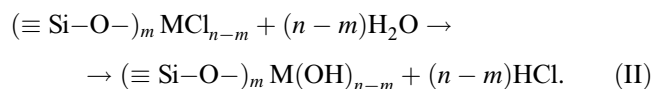
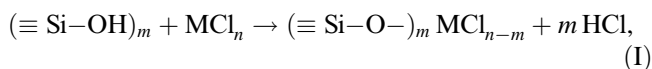
$$\frac{I_1}{I_2} \approx \frac{n_1 \sigma_1 \sqrt{E_{K2}}}{n_2 \sigma_2 \sqrt{E_{K1}}}, \quad (1)$$

где I_1 и I_2 — интенсивности рассматриваемых линий данных атомов, σ_1 и σ_2 — относительные сечения ионизации соответствующих уровней, n_1 и n_2 — концентрации данных атомов, E_{K1} и E_{K2} — кинетические энергии электронов ($E_K = E_{K\alpha} - E_s - \varphi_s$, φ_s — работа выхода электронов материала спектрометра). Спектры проходили компьютерную обработку по специальной программе с аппроксимацией кривых по гауссовой форме. Для идентификации состава слоев проводился также эллипсометрический контроль показателя преломления, который определялся по методу Холмса [2].

Синтез исследуемых структур проводился попеременной обработкой поверхности кремниевой (КЭФ-7.5, ориентация (100)), алюминиевой и танталовой матриц парами галогенидов соответствующего металла ($P = 1-10$ Pa) и воды ($P \approx 100$ Pa) в вакуумно-проточной установке при давлении остаточных газов не выше 10^{-1} Pa. В качестве металлических подложек использовались пленки алюминия или тантала толщиной 0.1–0.2 μm , полученные на кремнии вакуумным или магнетронным распылением.

Синтез оксидных слоев методом МН базируется на саморегулирующихся процессах хемосорбции галогенида металла и паров воды с предельным заполнением поверхности, близким к монослойному. Например, на гидроксильированном кремнии этот процесс проводят по

реакциям



Множественное повторение реакций I и II приводит к формированию оксидного слоя необходимой толщины d , которая, как установлено еще в работах [6,7], пропорциональна количеству циклов обработки N

$$d = d_0 N, \quad (2)$$

где d_0 — коэффициент пропорциональности, который характеризует строение синтезированного слоя и показывает усредненную толщину пленки за один цикл обработки обоими компонентами.

Зависимость (2) является характерной для процессов химической сборки [8]; ее экспериментальное подтверждение для многослойных систем было продемонстрировано на примере чередующихся слоев оксидов кремния и титана [8] и халькогенидных структур [9] на кремнии.

Величина d_0 , получившая название „параметр роста слоя“, является важнейшей характеристикой процесса и позволяет оценивать степень заполнения поверхности, которая служит критерием для определения механизма формирования наноструктур. Наибольший интерес представляет слоевой механизм, который можно реализовать при практически полном гидроксировании поверхности и неравновесных условиях протекания реакций I и II. Для этого необходимы достаточно высокая реакционная способность OH-групп гидроксированной поверхности и интенсивное удаление выделяющегося хлористого водорода. Установлено [10,11], что гидроксильные группы на кремнии, содержащем тонкий ($< 1 \text{ nm}$) оксидный слой, обладают слабыми протон-донорными свойствами. Поэтому для активации поверхностных реакций галогенидов алюминия и тантала с гидроксильными группами использовался активатор обмена — триэтиламин. Последний ввиду сильных протон-акцепторных свойств стабилизировал гидроксильный покров дополнительными водородными связями, активировал реакцию за счет образования промежуточного комплекса и связывал выделяющийся хлористый водород. На металлической матрице, содержащей тонкий оксидный слой, по всей вероятности, имеет место аналогичная ситуация, поскольку ингибирующее действие электронно-насыщенного металлического остова будет также ослаблять протон-донорную способность гидроксильных групп. В ходе синтеза триэтиламин, не склонный к реакциям нуклеофильного замещения, подавался совместно с парами воды ($\text{H}_2\text{O} + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$).

Анализ серии зависимостей толщины слоя от числа циклов обработки поверхности $d = f(N)$, полученных при различных температурах подложки T_s для слоев

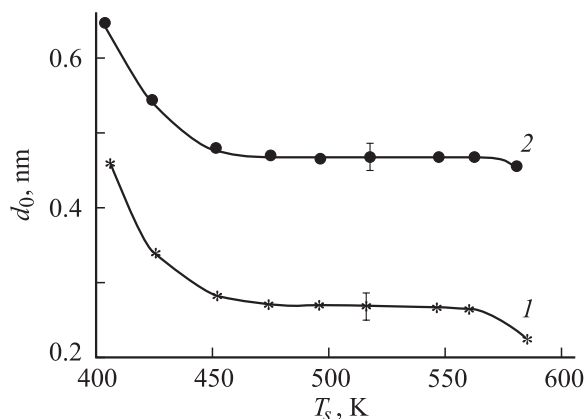
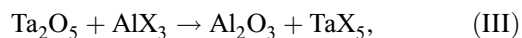


Рис. 1. Влияние температуры синтеза на параметр роста слоев оксидов тантала (1) и алюминия (2).

Al_2O_3 и Ta_2O_5 , позволил определить параметр d_0 в (2) для каждой T_s и установить, что в интервале температур $T_s = 443-553 \text{ K}$ формирование наноструктур идет по слоевому механизму (рис. 1). В этих условиях параметр d_0 приближался к удвоенному межплоскостному расстоянию металл-кислород, характерному для соответствующего оксида. В случае оксида алюминия более высокие значения d_0 были обусловлены хемосорбцией димера Al_2X_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) в различных ориентациях [12], что могло приводить к формированию бимолекулярных слоев. Во всех случаях плотность гидроксильного покрова на кремнии обеспечивала связь не более чем с двумя гидроксильными группами поверхности [11]. Близость упругости паров галогенидов тантала и алюминия и температурных условий слоевого механизма роста их оксидных систем значительно упрощала синтез многослойных наноструктур на их основе, который требовал прогрева всей системы подачи реагентов в реактор до температуры источника паров.

Поскольку при синтезе алюмооксидных слоев с помощью обработки поверхности слоя оксида тантала парами галогенида алюминия возможна реакция замещения



были проведены оценка тепловых эффектов и расчет константы равновесия $K_{f,T}$ по методу Темкина-Шварцмана с использованием уравнения для изобарного потенциала $\Delta G_T = 2.3RT \lg K_{f,T}$ и $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$.

Расчеты, проведенные для хлорида и бромиды алюминия, показали, что реакции замещения практически исключаются, если синтез таких многослойных систем методом МН проводить при $T_s < 470 \text{ K}$ для AlBr_3 и при $T_s < 600 \text{ K}$ для AlCl_3 . Учитывая это, синтез слоев мы проводили с использованием хлоридов тантала и алюминия при $T_s = 473 \text{ K}$, что соответствовало условиям слоевого роста каждого компонента многослойной структуры (рис. 1).

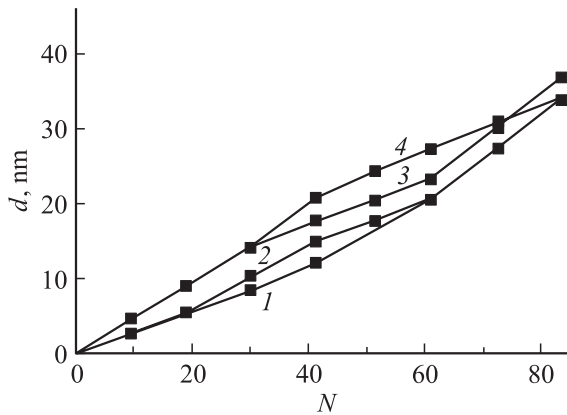


Рис. 2. Зависимость толщины многослойных оксидных структур, полученных при $T_s = 473$ К, от количества циклов молекулярного наплавления N . 1 — $40\text{ Ta}_2\text{O}_5 + 40\text{ Al}_2\text{O}_3$, 2 — $20\text{ Ta}_2\text{O}_5 + 20\text{ Al}_2\text{O}_3 + 20\text{ Ta}_2\text{O}_5 + 20\text{ Al}_2\text{O}_3$, 3 — $30\text{ Al}_2\text{O}_3 + 30\text{ Ta}_2\text{O}_3 + 20\text{ Al}_2\text{O}_3$, 4 — $40\text{ Ta}_2\text{O}_5 + 40\text{ Al}_2\text{O}_3$.

Эллипсометрическое исследование динамики роста многослойной структуры показало, что для всех матриц в пределах каждого слоя сохранялась линейность зависимости $d = f(N)$ с параметрами $d_0 \approx 0.3$ nm для Ta_2O_5 и 0.45 nm для Al_2O_3 , характерными для слоевого роста этих оксидов (рис. 1). На рис. 2 представлена зависимость такого типа для многослойных структур на кремнии. Изменение толщины синтезируемой многослойной композиции, пропорциональное параметру роста для соответствующего оксида, указывало на сохранение слоевого механизма формирования и отсутствие активных диффузионных процессов, приводящих к смешиванию. Этот вывод подтвердило изучение состава и профиля распределения элементов по толщине, которое проводилось методами РФЭС и Оже-спектроскопии для двухслойных систем $\text{Si}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$ и $\text{Si}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ с толщиной каждого слоя до 20 nm. В РФЭС-спектрах не обнаружено энергетических максимумов, характерных для галогенов и кремния, что свидетельствует о полноте протекания поверхностных реакций и сплошности получаемых слоев при данной толщине.

В РФЭС-спектрах синтезированных многослойных структур хорошо идентифицировались линии с $E_s = 118.9$ и 74.8 eV, соответствующие $2s$ - и $2p$ -уровням алюминия, а также с $E_s = 26.8$ eV, характерные для $4f$ -уровней тантала.

Анализ Оже-спектров с послойным травлением ионами аргона (скорость травления составляла около 0.5 nm/min) показал (рис. 3), что для структур с $d > 10$ nm, полученных при $T_s = 473$ К, распределение Ta и Al соответствовало чередованию их оксидных слоев при синтезе. Следует отметить, что при получении многослойных наноструктур при $T_s = 573$ К с использованием бромид алюминия распределение Ta и Al больше соответствовало смеси оксидов, что подтвержда-

ет правильность оценки условий синтеза по изменению изобарного потенциала системы.

Как видно из рис. 3, появление сигнала от кремниевой матрицы наблюдалось только после 40-минутного травления, что при данной скорости травления хорошо согласовывалось с общей толщиной оксидной структуры.

Для алюминиевой и танталовой матриц формирование многослойных наноструктур проходило аналогично.

Анализ Оже-спектров показал зональное распределение каждого металла в наноструктуре (рис. 3), что отличало эти материалы от смеси оксидов. Следовательно, они должны обладать некоторыми особыми свойствами, наиболее важными из которых являются диэлектрическая проницаемость, проводимость и электрическая прочность.

Электрические параметры наноструктур изучались на системах $\text{Al}(\text{Ta})-\text{Al}_2\text{O}_3(d_i)-\text{Ta}_2\text{O}_5(d_j)-\text{Ni}$ и $\text{Si}-\text{Al}_2\text{O}_3(d_i)-\text{Ta}_2\text{O}_5(d_j)-\text{Ni}$, синтезированных при $T_s = 453$ К, с варьируемыми толщинами d_i и d_j и их различным чередованием при общей толщине $50-60$ nm.

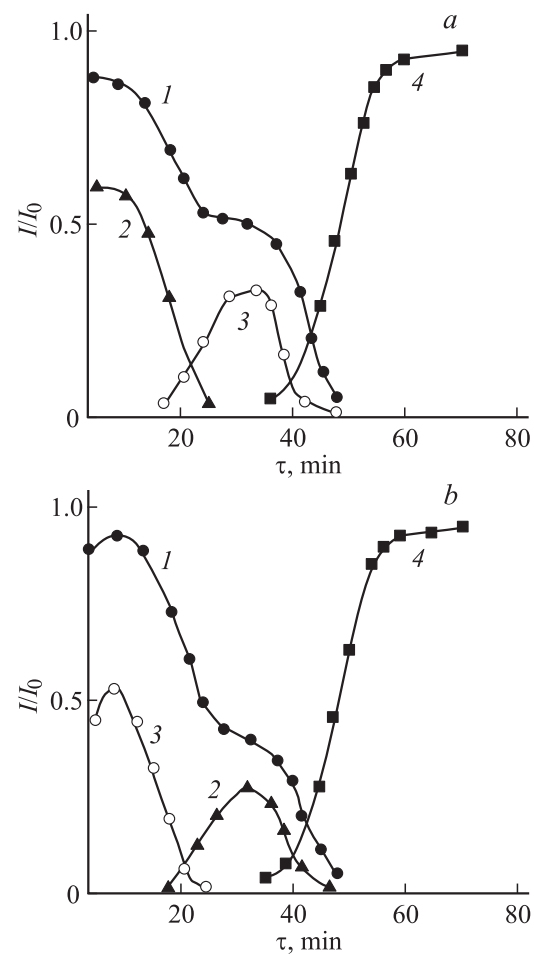


Рис. 3. Изменение интенсивностей Оже-пиков кислорода (1), алюминия (2), тантала (3) и кремния (4) при послойном травлении наноструктуры $\text{Si}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) и $\text{Si}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$ (b) с толщиной каждого слоя около 10 nm.

Диэлектрическая проницаемость ϵ многослойных наноструктур $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ различной композиции

№ п/п	Толщина слоя Al_2O_3 d_i, nm	Количество слоев n_i	Толщина слоя Ta_2O_5 d_j, nm	Количество слоев n_j	Чередование слоев в наноструктуре	ϵ		
						Экспери- мент	Расчет	Эксперимент после термообработки
1	5	6	5	6	атататататат	13.6	14.8	14.8
2	10	3	10	3	ататат	13.7	14.8	14.7
3	25	1	25	1	ат	13.7	14.8	14.1
4	10	3	5	4	тататат	12.2	13.0	12.8
5	20	2	5	3	татат	11.2	11.7	11.2
6	20	2	10	2	тата	12.2	13.0	12.7
7	10	2	20	2	атат	15.8	16.9	16.2
8	10	1	50	1	ат	18.1	19.35	18.5
9	5	3	20	2	атата	17.7	18.7	18.7

Примечание. а — слой оксида алюминия; т — слой оксида тантала.

На структурах с кремниевой матрицей проводилось изучение влияния высокотемпературной ($T = 873 \text{ K}$) термообработки. Важной является оценка диэлектрической проницаемости ϵ систем, которая для многослойных композиций может рассчитываться с помощью различных методик [13]. Нами было использовано сравнение экспериментальных данных со значениями ϵ , рассчитанными по модели Ландау–Лифшица для статистической смеси диэлектриков, которое показало, что диэлектрическая проницаемость многослойной композиции во всех случаях ниже расчетной (см. таблицу). Это указывало на отличие синтезированной многослойной диэлектрической наноструктуры от смеси оксидов. Только после двухчасовой термообработки ($T = 873 \text{ K}$) структур экспериментальные значения ϵ приближались к рассчитанным для смеси диэлектриков. Наилучшее совпадение наблюдалось для образцов с малой толщиной ($d_i, d_j \cong 5 \text{ nm}$) слоя хотя бы одного из компонентов системы (см. строки № 1, 4, 5, 9 в таблице), что указывало на вклад диффузионных процессов при $T = 873 \text{ K}$ только для малых толщин составляющих слоев.

Как показал анализ зависимости диэлектрической проницаемости наноструктур от их состава (кривая 3 на рис. 4), значения ϵ практически линейно зависели от соотношения компонентов, а не от конкретных значений d_i и d_j . В то же время проводимость структуры определялась не только соотношением компонентов, но и толщиной их оксидных слоев.

Если представить многослойную структуру в виде цепочки последовательно соединенных резисторов с проводимостью σ_i и σ_j , то при $d_i, d_j > 5 \text{ nm}$ эта зависимость хорошо описывается соотношением для проводимости эквивалентной схемы

$$1/\sigma = \sum 1/\sigma_i + \sum 1/\sigma_j$$

и практически линейна в координатах $\lg \sigma - x$ (кривая 1 на рис. 4). При уменьшении толщины хотя бы одного

компонента структуры до значений менее 5 nm вид этой зависимости изменяется и постепенно приближается к форме кривой 2 (рис. 4), характерной для d_i или $d_j \approx 1 \text{ nm}$. Наблюдаемая картина, на наш взгляд, вызвана проявлением туннельного механизма переноса заряда при $d_i, d_j < 5 \text{ nm}$ и зарядовыми состояниями на границах раздела многослойной композиции. Это подтвердил и анализ вольт-амперных характеристик (ВАХ) оксидных наноструктур (рис. 5), который показал, что при толщине слоя более 10 nm омический участок в области слабых полей ($E < 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$) сменяется участком экспоненциальной зависимости тока от напряженности электрического поля (рис. 5, а). Такая зависимость характерна для переноса заряда в неупорядоченных системах по механизму прыжкового переноса электронов по локализованным состояниям [14]. При толщинах диэлектрика менее 5 nm ВАХ указывали на преобладание туннельного механизма, о чем свидетельствовала их линейаризация в координатах $\lg(J/V) = f(V)$ (J — плотность тока). Значительная асимметрия проводимости даже для электродов с близкими значениями работы

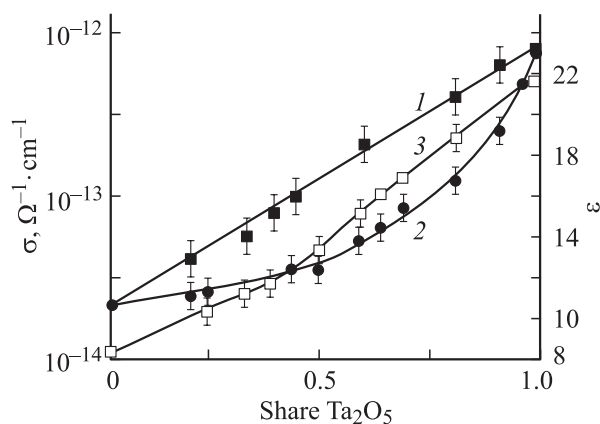


Рис. 4. Зависимость проводимости (1, 2) и диэлектрической проницаемости (3) многослойной структуры $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ от доли слоев Ta_2O_5 в общей толщине ($d \approx 40 \text{ nm}$): $d_i, d_j \geq 5 \text{ nm}$ (1) и $d_i, d_j \approx 1 \text{ nm}$ (2).

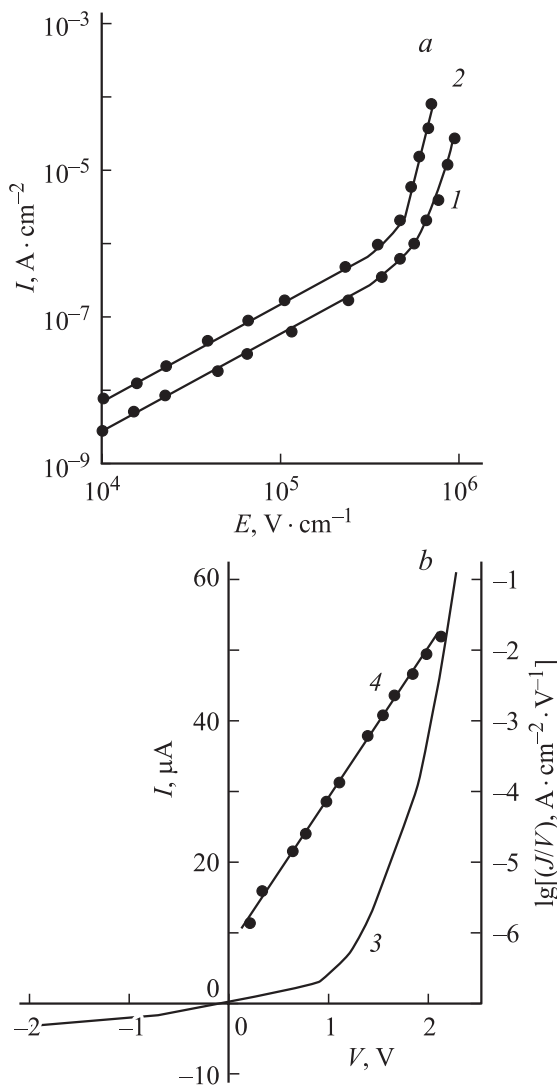


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики наноструктур. *a* — Al_2O_3 (1) и Ta_2O_5 (2), $d = 20 \text{ nm}$; *b* — туннельная структура $\text{Ta}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ni}$ в координатах $I-V$ (3) и $\lg(J/V) = f(V)$ (4), толщина диэлектрика $d = 5 \text{ nm}$, знак + на Ni-электроде.

выхода электронов ($\varphi_{\text{Ni}} = 4.84 \text{ eV}$, $\varphi_{\text{Ta}} = 4.45 \text{ eV}$ [15]) (рис. 5, *b*) вызвана тем, что высота барьера определяется не столько работой выхода электронов, сколько зарядовыми состояниями границы раздела металл–диэлектрик. В многослойных диэлектрических структурах наличие дополнительных границ между оксидными слоями и границ с собственным оксидом металлической матрицы должно существенно снижать туннельный ток.

Следует отметить, что при общей толщине синтезированного диэлектрического слоя $d > 3 \text{ nm}$ туннельные структуры практически не имели коротких замыканий, хотя и существовали области с пониженной электрической прочностью. В целом электрическая прочность наноструктур составляла от $3 \cdot 10^5$ (малые доли Al_2O_3) до $5 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ (малые доли Ta_2O_5) и имела нелинейную зависимость от состава. Установлено, что да-

же небольшие доли оксида алюминия в многослойной структуре $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$ приводили к существенному повышению ее электрической прочности, что связано с особенностью распределения поля в системе и зарядовым состоянием границ раздела.

Проведенные исследования показали, что в многослойной композиции в зависимости от ее состава и соотношения толщин составляющих слоев можно получать диэлектрик с проводимостью и (или) электрической прочностью одного компонента при значительном вкладе диэлектрической проницаемости другого и использовать такие структуры для микро- и нанокомпонентной электронной базы.

Список литературы

- [1] Р. Аззам, Н. Башара. Эллипсометрия и поляризованный свет. Мир, М. (1981). 583 с.
- [2] В.К. Громов. Введение в эллипсометрию. Изд-во ЛГУ, Л. (1986). 192 с.
- [3] В.И. Нефедов, В.Т. Черепин. Физические методы исследования поверхности твердых тел. Наука, М. (1983). 296 с.
- [4] В.И. Нефедов. Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений. Химия, М. (1984). 256 с.
- [5] Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division 6509 Flying Cloud Drive. Edom Prairie, Minnesota 55344 (1978). 456 p.
- [6] С.И. Кольцов, Г.В. Свешникова, В.Б. Алесковский. ЖПХ **43**, 5, 1150 (1970).
- [7] С.И. Кольцов, В.Е. Дрозд, Т.А. Редрова. ДАН СССР **235**, 5, 1090 (1977).
- [8] В.Б. Алесковский. Вестн. АН СССР **6**, 52 (1975).
- [9] В.Б. Алесковский, В.К. Адамчук, В.Е. Дрозд, В.И. Губайдулин, А.И. Романычев, А.В. Федоров. ДАН СССР **303**, 6, 1390 (1988).
- [10] Ю.К. Ежовский, П.М. Вайнштейн. ЖФХ **71**, 12, 2222 (1997).
- [11] Ю.К. Ежовский, П.М. Вайнштейн. ЖПХ **71**, 2, 227 (1998).
- [12] Ю.К. Ежовский, Г.В. Аникеев, С.И. Кольцов. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **24**, 619 (1988).
- [13] В.Б. Лазарев, В.Г. Красов, И.С. Шаплыгин. Электропроводность окисных систем и пленочных структур. Наука, М. (1979). 68 с.
- [14] Н.Ф. Мотт. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982). 658 с.
- [15] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов. Мир, М. (1984). 456 с.