

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
кафедра ОБЩЕЙ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА  
ЧЕРНЫХ П.Н.

на тему:

**Влияние стехиометрии и фазового состава на электронные свойства  
тонкопленочных слоев Ni-Si в структурах металл-диэлектрик-полупроводник**

Научный руководитель  
к.ф.-м.н. В.С. Куликаускас  
Научный консультант  
к.ф.-м.н. А.В. Зенкевич (МИФИ)

Заведующий кафедрой  
профессор Б.С. Ишханов

МОСКВА  
2006

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Обзор литературы	5
1.1. Металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) структура	
1.2. Использование альтернативных диэлектриков	
1.3. Альтернативные материалы затворов. Характеристики материалов затвора	
1.4. Транзисторы с затворами из силицидов никеля. Кинетика силицидизации	
2. Экспериментальные методы	14
2.1. Методы роста тонкопленочных слоев	
2.2. Метод импульсного лазерного осаждения	
2.3. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	
2.4. Метод Резерфордского обратного рассеяния (РОР)	
2.5. Метод спектроскопии медленных ионов (РМИ, Low Energy Ion Spectroscopy, LEIS)	
2.6. Метод спектроскопии ионов средних энергий (Medium Energy Ion Spectroscopy, MEIS)	
3. Экспериментальные результаты	33
3.1. Экспериментальная установка для осаждения и in-situ исследования образцов	
3.2. Экспериментальная установка для исследований методом РОР	
3.3. Экспериментальная установка MEIS-TUBA.	
3.4. Осаждение тонких сплошных пленок методом ИЛО	
3.5. Получение образца с переменным составом по длине. Исследование стехиометрии и толщины образца по длине	
3.6. Данные РФЭС и вольт-фарадные характеристики образца	
3.7. Сравнение данных РФЭС и вольт-фарадных характеристик	
4. Выводы	49
5. Приложение	50
6. Список литературы	51

## Введение

На протяжении последних 30 лет развитие микроэлектроники обеспечивалось совершенствованием приборов на комплементарных структурах металл-диэлектрик-полупроводник (КМОП-технологии), а те, в свою очередь - постоянным уменьшением линейных размеров (т. н. масштабированием) полевого транзистора – базового элемента интегральных микросхем. До сих пор, прогресс достигался совершенствованием технологий роста диоксида кремния в качестве диэлектрика на поверхности кремниевого канала, легирования канала, формирования электродов истока, стока и затвора, и не требовало внедрения новых материалов, в частности, для подзатворного диэлектрика. Необходимо отметить, что использование термически выращенного аморфного  $\text{SiO}_2$  в качестве подзатворного диэлектрика в производстве структур металл-оксид-полупроводник (МОП) исключительно технологично, даёт идеальную границу  $\text{Si-SiO}_2$ , стабильную как в термодинамическом, так и в электрическом смысле и позволяет достичь неплохих электрических изолирующих характеристик. Однако, при тех темпах развития, которые имели место в последние 40 лет, когда плотность размещения транзисторов удваивалась каждые 1,5 года, а длина канала сокращалась наполовину каждые 6 лет (т. н. закон Мура), толщина подзатворного диэлектрика также должна была сокращаться, и через 3-4 года будет достигнут физический предел ( $\sim 15 \text{ \AA}$ ) в уменьшении толщины слоя  $\text{SiO}_2$ . Дальнейшее уменьшение толщины  $\text{SiO}_2$  ограничено экспоненциальным ростом тока утечки, обусловленного главным образом прямым туннелированием электронов. Решение видится в применении в качестве подзатворного диэлектрика физически более толстых плёнок из материала с большей диэлектрической проницаемостью, чем у  $\text{SiO}_2$ , что позволит получить электрические свойства (в первую очередь – ёмкость) эквивалентные тонким плёнкам  $\text{SiO}_2$  и при этом уменьшить ток утечки. Поскольку этот материал должен удовлетворять множеству требований (часто взаимоисключающих), поиск такого материала является сложной материаловедческой задачей и в настоящее время активно проводится ведущими университетами и компаниями.

Вместе с тем, в силу ряда причин, рассматриваемых ниже, встает вопрос о приемлемости использования поликристаллического (сильнолегированного) кремния в качестве материала затвора КМОП-транзисторов. В качестве альтернативного подхода рассматривается переход на металлические затворы. К их потенциальным преимуществам относятся: 1) решение проблемы диффузии легирующего элемента (бора) из поли-Si в канал сквозь сверхтонкий слой диэлектрика, что становится всё сложнее обеспечить по мере уменьшения толщины последнего; 2) меньшее электрическое сопротивление затвора; 3) меньшая эквивалентная емкость МДП-структуры. Последнее подразумевает, что большее число носителей в металлическом затворе, по сравнению с поликремнием, приводит к решению проблемы обедненного слоя в затворе на границе раздела с диэлектриком (толщина обедненного слоя

составляет  $\sim 0.3-0.5$  нм [1], и поэтому сохранение поликремниевых затворов сводит на нет борьбу за меньшую эквивалентную толщину подзатворного диэлектрика). Мировые компании-производители микросхем планируют осуществить переход на новую технологию производства КМОП-приборов с использованием металлических затворов в 2007 году [1].

Среди перспективных материалов для металлических затворов в настоящее время рассматриваются слои силицидов Ni различной стехиометрии. Это связано, в частности, с тем, что силициды никеля уже используются в технологии КМОП. Недавно было показано, что «эффективная» работа выхода силицидов никеля в контакте с  $\text{HfO}_2$  различна в зависимости от фазы силицида [2], что особенно важно, поскольку в случае перехода на металлические затворы понадобятся два различных металла с работой выхода, соответствующей n- и p-Si. В связи с этим, исследование влияния состава тонкопленочных со-осажденных слоев (нестехиометрических) силицидов никеля, выращенных на подложках  $\text{HfO}_2/\text{Si}(100)$ , на электрофизические свойства МДП-структуры представляется исключительно актуальным и явилось темой настоящей дипломной работы.

## 1. Обзор литературы

### 1.1. Металл- диэлектрик- полупроводник (МДП) структура

Рассмотрим структуру современного транзистора (рис.1). В качестве подложки используется кремний. Важным элементом транзистора является затвор, на который подается потенциал, и который определяет, выключен или включён транзистор. В настоящее время затвор изготавливается из кремния, легированного примесью n- или p-типа до уровней, которые обеспечивают практически металлическую проводимость. Для этой цели примесь (В либо Р) имплантируют в нанесенный слой кремния, а затем отжигают до  $T \sim 1000^{\circ}\text{C}$ . В качестве альтернативы поликристаллическому кремнию в настоящее время рассматривается переход на металлические затворы (см. 1.3).

Границы раздела (интерфейсы) играют важную роль в определении свойств транзистора, так как определяют химическое и структурное состояние атомов между слоями. Эти области могут изменять общую емкость, в частности, если их толщина соизмерима с толщиной подзатворного диэлектрика. Также, высококачественный интерфейс между каналом и подзатворным диэлектриком определяет электрофизические параметры транзистора. В современных и будущих приборах микро- и нанoeлектроники для формирования качественной границы раздела осаждается сверхтонкий (5-10 Å) слой  $\text{SiO}_2$ , на котором затем формируется необходимый слой подзатворного диэлектрика. В данном примере слой  $\text{SiO}_2$  ограничивает минимум  $t_{\text{eq}}$ . Таким образом, промежуточные области могут использоваться для получения желаемых свойств транзистора.

В настоящее время в качестве подзатворного диэлектрика используется диоксид кремния  $\text{SiO}_2$ . Исследование сверхтонких слоев  $\text{SiO}_2$  на Si толщиной от 7 до 15Å методом EELS, проведенное Muller et al. [ 3 ], показало, что необходимый уровень запрещенной зоны достигается только после нанесения двух монослоев  $\text{SiO}_2$ . Это показывает, что в двух монослоях Si-канала, оксидные атомы не имеют полностью упорядоченных оксидных «соседей» и, следовательно, не могут сформировать нормальный уровень запрещенной зоны, которая свойственна более толстым слоям оксида. Таким образом, толщина оксида в 10-12Å является предельной по совокупности допустимых параметров.

Совокупность высокого тока утечки, диффузии бора из poly-Si при отжиге из-за высокого градиента его концентрации по отношению к оксиду, ненадежность ультратонкого

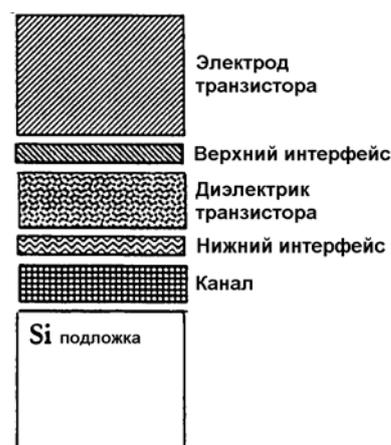


Рис 1. Основные области МДП-структуры, на базе которой изготавливается полевой транзистор.

слоя SiO<sub>2</sub> дало толчок к использованию оксинитридов и оксид/нитридов в качестве альтернативных диэлектриков. Эти структуры обладают большим по сравнению с SiO<sub>2</sub> коэффициентом диэлектрической проницаемости (чистый Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> имеет  $\epsilon = 7$ ), меньшими токами утечки, меньшим коэффициентом диффузии бора и лучшей надежностью [51-53]. Результаты Yang и Lucovsky [56] демонстрируют, что с помощью оксинитридных сплавов, с отношением SiO<sub>2</sub>:Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 1:1, можно достигнуть толщины  $t_{eq}=17\text{Å}$  с токами утечки  $\sim 10^{-3}\text{Å}/\text{см}^2$  при приложенном напряжении 1V. Данная величина тока утечки в  $\sim 100$  раз меньше, чем у аналогичного транзистора с использованием чистого слоя SiO<sub>2</sub>. Несмотря на эти обнадеживающие результаты с получением состава с лучшими характеристиками, измерения с оксинитридами показали, что минимальные допустимые размеры  $t_{eq}\sim 10\text{Å}$

## 1.2. Использование альтернативных диэлектриков

В простейшем случае транзистор может быть рассмотрен как конденсатор, образованный двумя параллельными пластинами. Тогда емкость такого конденсатора может быть записана как:

$$C = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 A}{t}, \quad (1)$$

где  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная материала,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная,  $A$  – площадь пластины,  $t$  – расстояние между пластинами (толщина диэлектрика). Выражение для емкости  $C$  может быть записано в величинах  $t_{eq}$  и  $\epsilon_{ox}$  – эквивалентная толщина и диэлектрическая постоянная оксида SiO<sub>2</sub>, соответственно. Термин  $t_{eq}$  означает теоретическую толщину диэлектрика SiO<sub>2</sub>, которая была бы необходима для достижения некоторой емкости (игнорируя утечки тока и другие паразитные эффекты). К примеру, если емкостным диэлектриком является

оксид кремния, то  $t_{eq} = 3.9 \cdot \epsilon_0 (A/C)$  и, взяв величину  $(C/A) = 34.5 \frac{\phi\phi}{\text{МКМ}^2}$ , получим  $t_{eq} = 10\text{Å}$ .

Тогда толщина альтернативного диэлектрика, необходимого для достижения такой же величины емкости при сохранении площади пластин, может быть получена из выражения

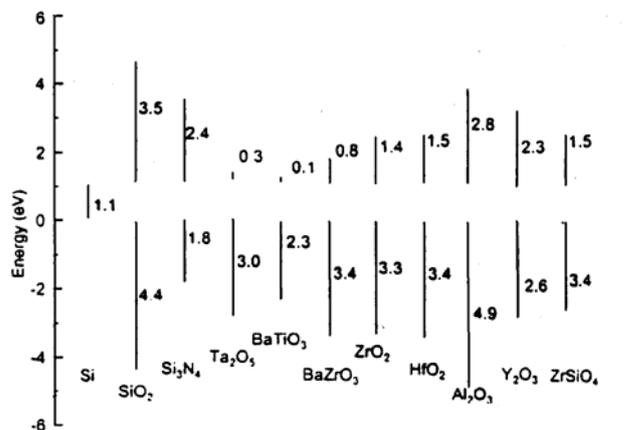


Рис.2. Рассчитанные величины барьеров для электронов и дырок при использовании материалов в качестве подзатворного диэлектрика.

$$\frac{t_{eq}}{\varepsilon_{ox}} = \frac{t_{high-k}}{\varepsilon_{high-k}} \quad \text{или} \quad t_{high-k} = \frac{\varepsilon_{high-k}}{\varepsilon_{ox}} \cdot t_{eq} \quad (2).$$

Таким образом, получаем, что если в качестве подзатворного диэлектрика использовать диэлектрик с  $\varepsilon=16$ , то он будет иметь физическую толщину  $t=40\text{Å}$  для  $t_{eq}=10\text{Å}$  [ 4 ]. Необходимые требования к альтернативным диэлектрикам:

1. Высокий коэффициент диэлектрической проницаемости  $\varepsilon=10\div 30$ .
2. Удачное взаимное расположение зон. Рассмотрим диаграмму запрещенных зон в МДП -структуре. Рассмотрим диаграмму энергетических зон (рис.3) идеального МДП -диодной структуры ((a) - n-тип,(b) - p-тип)[9],[10]. Для идеальной структуры, при нулевом приложенном напряжении на металлический затвор, разница между работой выхода для металла и полупроводника равна 0. Ток утечки возрастает экспоненциально с уменьшением величины барьера для электронов и дырок туннелирующих через диэлектрик.

Необходимой минимальной величиной барьера является 1эВ. На рис.2 представлены величины барьеров для электронов и дырок при использовании оксидов металлов и других материалов в качестве подзатворного диэлектрика [152].

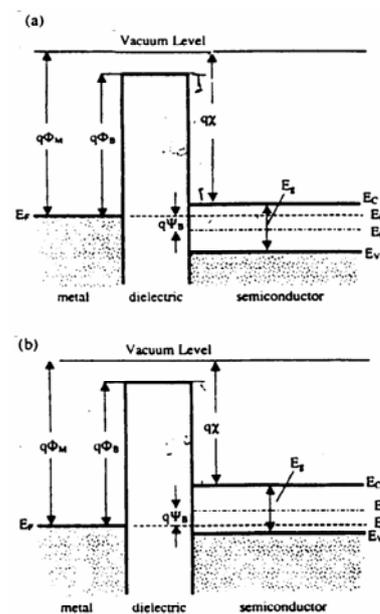


Рис. 3. Диаграмма зон для идеального МОП диода :  
(a) n-типа  
(б) p-типа.

3. Термодинамическая стабильность. Область интерфейса с Si играет ключевую роль в определении электрических свойств. Большинство кандидатов в альтернативные диэлектрики, среди оксидов металлов, имеют нестабильное состояние на границе раздела с Si, для таких материалов необходим некоторый реакционный барьер. Анализ свободной энергии Гиббса позволяет проконтролировать реакции в Ta-Si-O и Ti-Si-O тройных системах (рис.4).

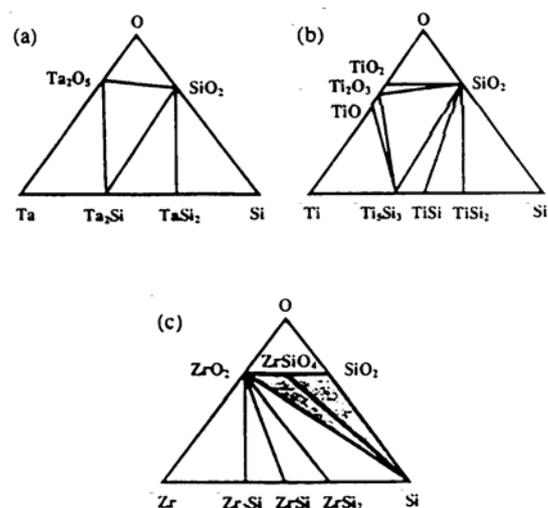


Рис.4. Фазовые диаграммы тройных систем (a) Ta-Si-O, (b) Ti-Si-O, (c) Zr-Si-O

На фазовых диаграммах видно, что  $Ta_2O_5$  и  $TiO_2$  (или их смеси с Si) имеют нестабильное состояние на  $SiO_2$  и Si. Линии на (a) и (b) показывают, что  $Ta_2O_5$  и  $TiO_2$  на Si склоняются к образованию фаз  $SiO_2$ , и оксидов металлов ( $M_xO_y$ , M – металл), и возможно образование силицидной фазы ( $M_xSi_y$ ). Фазовые диаграммы (рис.4) приведены для температуры 700-900<sup>0</sup>C, но данное соотношение будет справедливо и для более низких температур. В отличие от Ta и Ti, линии на фазовой диаграмме Zr-Si-O (рис.4(c)), видно, что оксид  $ZrO_2$  и соединение  $ZrSi_4$  стабильны с Si до высоких температур. Заштрихованная область на рис.4(c) соответствует  $(ZrO_2)_x(SiO_2)_{1-x}$  соединениям, которые стабильны на Si вплоть до высоких температур.

В таблице 1 приведены кандидаты в альтернативные диэлектрики, удовлетворяющие данным условиям.

Таблица 1.

Материал	Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$	Ширина запрещенной зоны, eV
$SiO_2$	3.9	8.9
$Si_3N_4$	-	5.1
$Al_2O_3$	9	8.7
$Y_2O_3$	15	5.6
$La_2O_3$	30	4.3
$Ta_2O_5$	20	4.5
$TiO_2$	80	3.5
$HfO_2$	25	5.7
$ZrO_2$	25	7.8

### 1.3. Альтернативные материалы затворов. Характеристики материалов затвора

Стремительное уменьшение толщины подзатворных диэлектриков в КМОП-транзисторах обострило проблему использования poly-Si в качестве материала затвора [5]. Использование затвора из poly-Si с тонким подзатворным диэлектриком сопряжено с рядом проблем: 1) проблема диффузии легирующего элемента (бора) из poly-Si в канал сквозь сверхтонкий слой диэлектрика, что становится сложнее предотвратить с уменьшением толщины последнего; 2) большое электрическое сопротивление затвора; 3)

большая эквивалентная емкость МДП-структуры. В случае использования металлического затвора большее число носителей, по сравнению с поликремнием, решает проблемы обедненного слоя в затворе на границе раздела с диэлектриком (толщина обедненного слоя составляет ~0.3-0.5 нм, и поэтому сохранение поликремниевых затворов сводит на нет борьбу за меньшую эквивалентную толщину

подзатворного диэлектрика). Использование металлических затворов решает и другие вышеизложенные проблемы. Использование одного и того же металла с работой выхода для n- и p-типа транзисторов невозможно, поскольку для n- и p-приборов нужны материалы с разной работой выхода (уровнем Ферми). В связи с этим, проводится исследования по поиску оптимальной пары металлов с соответствующими работами выхода. На рис.5 показан случай, где Ферми уровень металла  $E_{F,m}$  совпадает с уровнем нейтрального заряда в диэлектрике  $E_{CNL,d}$ , полученный диполь будет иметь отрицательный заряд на стороне диэлектрика. Работа выхода  $\Phi_{m,eff}$  изменяется пропорционально изменению между  $E_{CNL,d}$  и  $E_{F,m}$ , или, эквивалентно, разнице между  $\Phi_{m,vac}$  и  $\Phi_{CNL,d}$   $\left[ = \frac{(E_{vac} - E_{CNL,d})}{q} \right]$ . Таким образом,  $\Phi_{m,eff}$  определяется уравнением:

$$\Phi_{m,eff} = \Phi_{CNL,d} + S \cdot (\Phi_{m,vac} - \Phi_{CNL,d}) \quad (3),$$

где  $S$  – параметр наклона, зависящий от электронной компонентой диэлектрической константы  $\epsilon_{\infty}$  [6] [7]. Таблица 2 содержит экспериментально определенные значения работы выхода для металлов в вакууме и металлов на диэлектриках ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $Si_3N_4$ ). Работа выхода для металлов определяется минимальной энергией необходимой для извлечения электрона с поверхности металла. Измерение работы выхода производится в

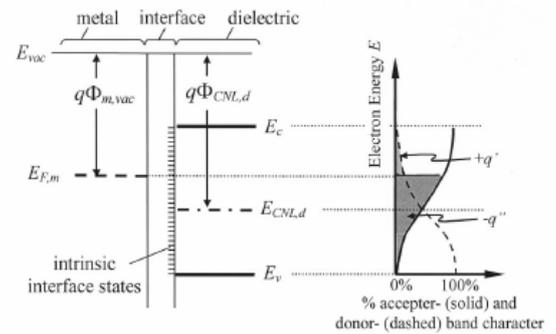


Рис.5. Диаграмма энергетических зон и характеристика заряда для интерфейса металл-диэлектрик.

вакууме, для избегания фотоэффекта или термоэлектронной эмиссии. Вообще, работа выхода для монокристаллических образцов зависит от ориентации, различие для осей может достигать  $\sim 0.5\text{eV}$  [8][9][10]. Работа выхода, так же определяется чистотой поверхности образца, в таблице 2 приведены величины для чистых образцов. Работа выхода для системы метал-диэлектрик может быть определена методом внутренней фотоэмиссии из величин высоты барьера в металле

Таблица.2.

Metal/dielectric	Work function (eV)	Barrier height (eV)	Measurement method	Reference
Mg	3.66		Photoelectric effect	16
Mg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.6	2.6	Internal photoemission	7
Mg/SiO <sub>2</sub>	3.45	2.5	Internal photoemission	7
Mg/ZrO <sub>2</sub>	4.15	2.6	Internal photoemission	7
Ta (polycrystalline)	4.25		Thermionic emission	17
Ta/SiO <sub>2</sub>	4.2		MOS capacitor $V_{FB}$	18
Al	4.28			19
Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.9	2.9	Internal photoemission	7
Al/SiO <sub>2</sub>	4.14		MOS capacitor $V_{FB}$	6
Al/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4.06		MOS capacitor $V_{FB}$	6
Al/ZrO <sub>2</sub>	4.25	2.7	Internal photoemission	7
W	4.63		Field emission	20
W/SiO <sub>2</sub>	4.6–4.7	3.65–3.75	Fowler-Nordheim tunneling	21
Mo(110)	4.95		Photoelectric effect	22
Mo/SiO <sub>2</sub>	5.05		MOS capacitor $V_{FB}$	23
Mo/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4.76		MOS capacitor $V_{FB}$	3
Mo/HfO <sub>2</sub>	4.95		MOS capacitor $V_{FB}$	24
Pt	5.65		Photoelectric effect	25
Pt/SiO <sub>2</sub>	5.59		MOS capacitor $V_{FB}$	6
Pt/HfO <sub>2</sub>	5.23		MOS capacitor $V_{FB}$	26
Pt/ZrO <sub>2</sub>	5.05		MOS capacitor $V_{FB}$	27
Ni(110)	5.04		Photoelectric effect	16
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.5	3.5	Internal photoemission	7
Ni/ZrO <sub>2</sub>	4.75	3.25	Internal photoemission	7
Au	5.31–5.47		Photoelectric effect	16
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.1	4.1	Internal photoemission	7
Au/ZrO <sub>2</sub>	5.05	3.5	Internal photoemission	7
Hf(polycrystalline)	3.95		Photoelectric effect	16
Hf/SiO <sub>2</sub>	4.0		MOS capacitor $V_{FB}$	28

и электронного сродства в диэлектрике.

Важно отметить, что работа выхода металлического затвора зависит от материала подзатворного диэлектрика, величины приведены на рис.7. Экспериментальные данные хорошо согласуются с полученными из уравнения (3), и позволяют получить величины  $E_{CNL,d}$  и  $S$  для диэлектриков SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [11]. Для использования металлических затворов необходима пара величин работ выхода для n- и p-МОП транзисторов. Таким образом,

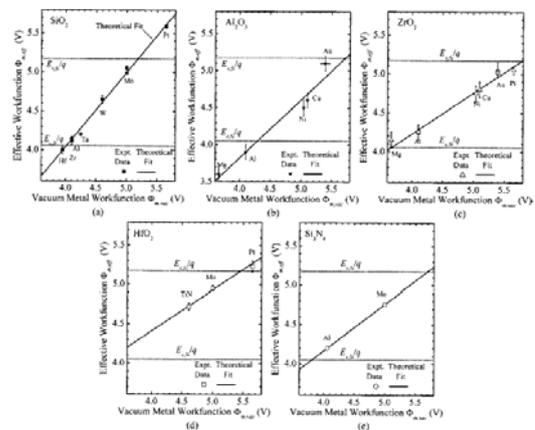


Рис.6. Зависимость величины эффективной работы выхода для металлов на различных диэлектриках от работы выхода в вакууме.

требуются две различных структуры с работами выхода, близкими к зоне проводимости и валентной зоне Si для применения n- и p-МОП транзисторах, соответственно. Работа выхода металла в n-МОП транзисторе должна быть  $\sim 4.1\text{eV}$ , для p-МОП транзистора -  $\sim 5.1\text{eV}$ . В настоящее время предлагается множество методов для получения структур с заданными параметрами. Рассмотрим несколько из них:

1) Использование пары различных металлов с удовлетворяющей величиной работы выхода (Zr, Hf, Ti, Ta и др.).

2) Используется сплав металлов, с работой выхода, зависящей от фазы сплава. Наибольшее распространение получил двойной сплав Ru и Ta. Ta отлично удовлетворяет требованиям к N-МОП электроду затвора. При увеличении концентрации Ru в смеси достигаются требования к P-МОП затворам. Сплав  $\text{Ru}_x\text{Ta}_y$  с  $40\% < \text{Ta} < 54\%$  демонстрирует отличные

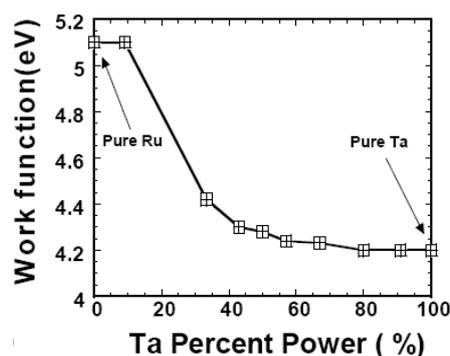


Рис. 7. Зависимость работы выхода от фазы Ru-Ta сплавов.

свойства в качестве электрода затвора NМОП, при концентрации  $\text{Ta} < 20\%$  сплав демонстрирует свойства PМОП – электрода (Рис.7) [12].

3) Для достижения необходимого уровня работы выхода изменяется количество имплантированного азота в металлический слой. Так, исследование тройных металлических нитридов, таких как  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}_y$  ( $\text{TiAlN}$ ) и  $\text{TaSi}_x\text{N}_y$  ( $\text{TaSiN}$ ), показало, что они стабильны до  $1000^\circ\text{C}$ . Данные тройные нитриды продемонстрировали изменение работы выхода в пределах  $\sim 4\text{-}5\text{eV}$  в зависимости от количества азота в нитриде [13].

4) Изменение толщины металлического затвора для изменения работы выхода. Используя бислойную структуру из двух металлов: TaN и Al и изменяя их толщину при осаждении, была получена зависимость работы выхода TaN от толщины слоев.

#### 1.4. Транзисторы с затворами из силицидов никеля. Кинетика силицидизации

Недавно был предложен новый метод формирования металлических затворов- т.н. метод полной силицидизации приместного затвора из poly-Si. Предложенный метод прекрасно совместим с современной технологией производства КМОП-транзисторов, и, по мнению авторов, обеспечивает простое управление работой выхода. Присутствие легирующих примесей В либо Р в poly-Si приводит к модуляции работы выхода после завершения реакция образования моносилицида никеля [14, 15], и, таким образом,

возможно получение необходимых величин работы выхода для n- и p-MOП транзисторов.

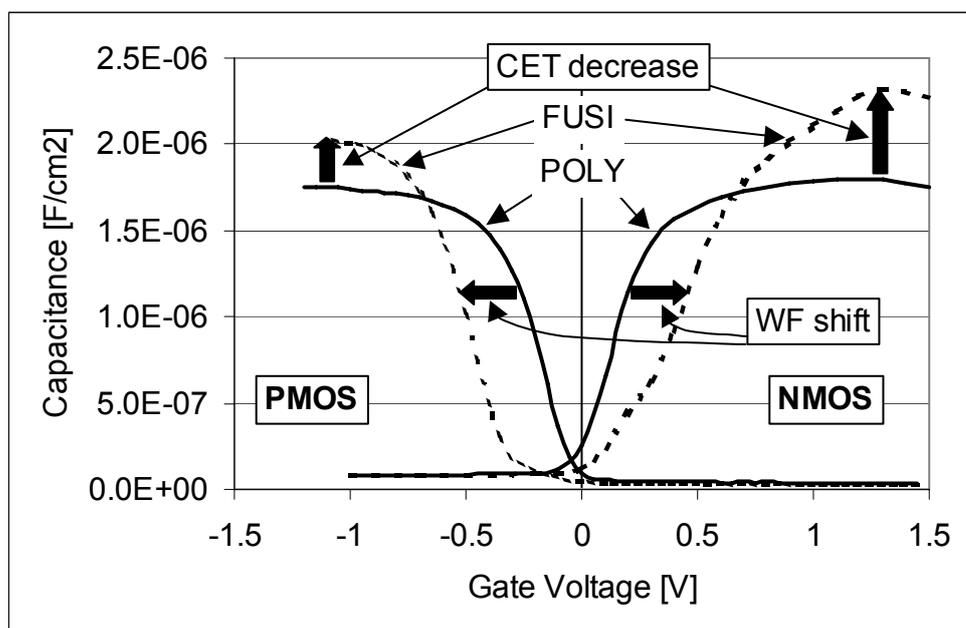


Рис.8. C-V кривая для poly-Si и NiSi металлических затворов на SiON (EOT~9Å). Сдвиг WF составляет ~0.26eV для NMOS и ~-0.26eV для PMOS.

Эксперименты по силицидации никеля показали, что при осаждении достаточного количества никеля на poly-Si, после отжига формируется структура с другими, чем у poly-Si электрическими характеристиками. При наложении кривая Id-Vg для транзистора и C-V зависимости (Рис.8) видно параллельное смещение вдоль оси Vg относительно транзистора с затвором из poly-Si, означающее различие работы выхода затвора.

После полной силицидации Ni, остается тонкий слой примеси между силицидом Ni и подзатворным диэлектриком<sup>[16]</sup>. Данный эффект наблюдается как для примеси мышьяка, так и для бора. Формирование структуры очень тонкого примесного слоя на интерфейсе силицид/подзатворный диэлектрик, может служить для формирования необходимой величины работы выхода затвора. Величина WF пропорциональны количеству примеси в исходном poly-Si. Формирование различных фаз силицидов возможно путем изменения толщины слоев никеля и поли-кремния, а также- температуры отжига бислойной структуры Ni-poly-Si. Увеличение толщины Ni с Si:Ni=1.7 до 1.4 (Рис. 9) позволяет получить удвоенную величину Ni-обогащенной фазы. Установлено, что обогащенная Ni фаза формируется только до температуры отжига до 350°C, при более высоких температурах доминирует фаза NiSi.

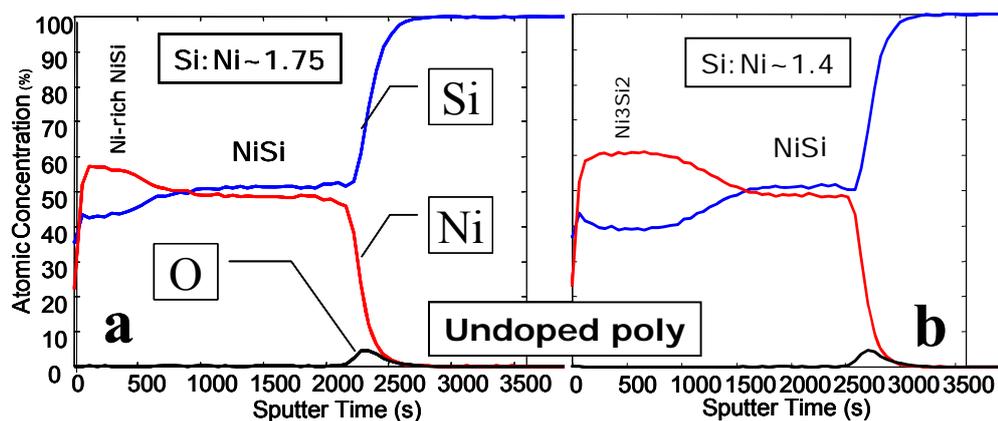


Рис.9. Кинетика формирования силицидной фазы.

Однако, данный метод управления работой выхода применим только в случае, когда силицид формируется в контакте с диэлектриком  $\text{SiO}_2$ , в случае же использования  $\text{HfO}_2$  в качестве подзатворного диэлектрика метод оттеснения легирующей примеси к границе раздела затвор/диэлектрик не даёт результата [2]. В этом случае был предложен другой способ модулирования работы выхода, именно, путем изменения фазы силицида на границе раздела с затвор/диэлектрик [2]. При этом, более обогащенная никелем фаза силицида имеет большую эффективную работу выхода в контакте с  $\text{HfO}_2$ . Эти выводы были недавно подтверждены с использованием методики измерения эффективной работы выхода с использованием метода РФЭС [17].

## 2 Экспериментальные методы

### 2.1. Рост тонкопленочных слоев

Наиболее простым и часто используемым является метод *термического осаждения*. Он основан на термическом испарении наносимого материала. При этом кинетическая энергия осаждаемых частиц составляет порядка  $<0,1$  эВ. В настоящее время он используется в усовершенствованном варианте – молекулярно-лучевой эпитаксии.

Суть *молекулярно-лучевой эпитаксии* состоит в том, что на подложку направляют молекулярные пучки из одного или нескольких источников и стремятся создать условия для бездефектного роста. Процесс проводится в сверхвысоком вакууме, температура подложки поддерживается оптимальной для прохождения процесса захвата атомов или молекул из пучка. В некоторых случаях эпитаксиальный рост плёнок сложного состава происходит только при одновременной адсорбции двух или более компонент. Источником направленных молекулярных пучков являются ячейки Кнудсена, которые представляют собой герметичные разборные контейнеры с выходным каналом определённого сечения. В ячейке Кнудсена имеется тигель из тугоплавкого материала, в который загружают необходимое количество испаряемого вещества. Снаружи тигель разогревается нагревателем. Обычно интенсивность молекулярных потоков, поступающих на подложку, составляет  $10^{11}$ - $10^{15}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>, при этом скорость роста плёнок около 0,01-0,1 Å/с.

В *методе химического парового осаждения* образование плёнки осуществляется посредством летучих соединений интересующего элемента. Осаждаемые материалы вводятся в вакуумную камеру, где они вступают в реакцию или термически разлагаются на/над поверхностью нагретой подложки. Осаждаемый элемент хемосорбируется на поверхности подложки, в то время как продукты распада остаются летучими и откачиваются из камеры. Высокая скорость роста, пространственная однородность, умеренные требования к вакууму и низкая себестоимость привели к широкому распространению этого метода в производстве микросхем.

*Распыление* – один из методов ионно-плазменной технологии, при котором положительно заряженные ионы ускоряются, двигаясь в направлении мишени. Энергия пучка налетающих частиц управляется электрическим полем. Происходит распыление мишени с образованием потока атомов с энергией порядка 1-10 эВ. В данном методе не удаётся полностью избежать загрязнения, главным образом вследствие необходимого для активации электрического разряда давления рабочего газа порядка 1-100 Па, и распыления плазмой элементов установки.

Формирование и рост тонких плёнок в значительной степени зависит от параметров конденсирующегося потока частиц. Наиболее важными из них являются энергетический спектр частиц и скорость осаждения на подложку. В настоящее время для формирования плёнок

оксидов металлов, а также, сплавных и стехиометрических слоев, в том числе, силицидов, активно развиваются методы роста, для которых характерные энергии конденсирующихся атомов составляют порядка 10-100 эВ, а скорость осаждения порядка  $10^{14}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>. С этой точки зрения, особое место занимает *метод импульсного лазерного осаждения* – ИЛО, который, по причинам, изложенным ниже, в последнее время бурно развивается.

## 2.2. Метод импульсного лазерного осаждения

Суть метода сводится к быстрому испарению (абляции) материала мишени короткими мощными лазерными импульсами, и конденсации разлетающихся частиц плазмы на подложке. Упрощенная схема метода импульсного лазерного осаждения представлена на рис. 10.

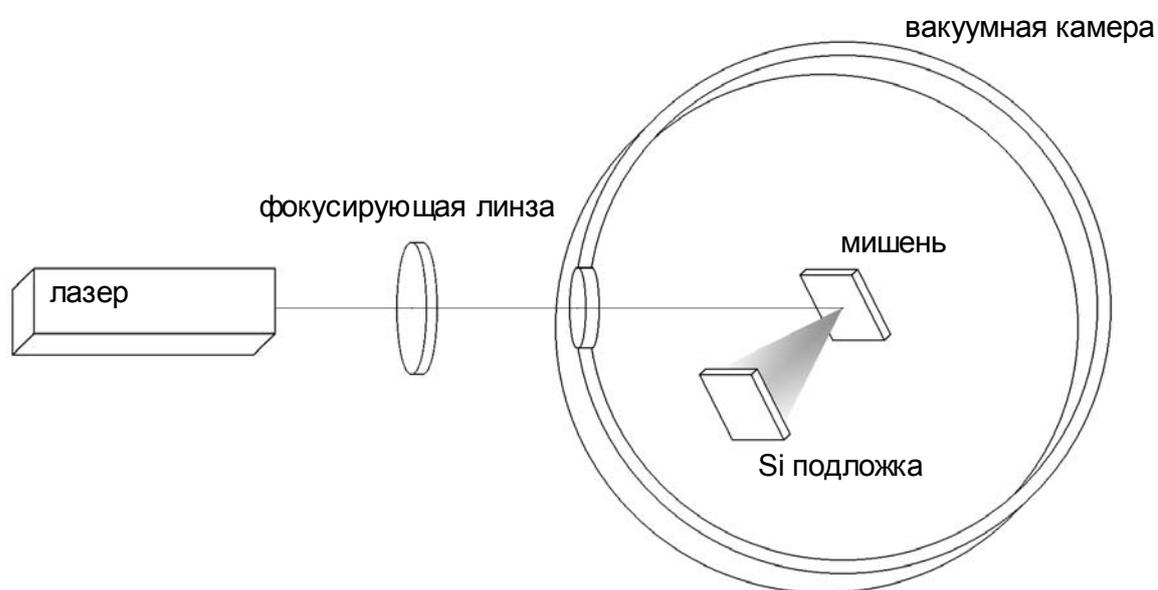


Рис. 10. Схема импульсного лазерного осаждения.

Излучение мощного лазерного импульса проходит через оптическое окно вакуумной камеры и фокусируется на поверхности в нашем случае металлической мишени. Коэффициент поглощения света  $\alpha$  в металлах по сравнению с другими материалами очень велик (глубина поглощения  $1/\alpha$  обычно меньше 50 нм) для всего диапазона длин волн излучения, генерируемого мощными лазерами  $\lambda = 0,1-10$  мкм. Т. е. даже если большая часть излучения отражается от поверхности мишени, прошедшие несколько процентов излучения эффективно поглощаются – в основном электронами проводимости. За время порядка  $10^{-12}$  с возбуждённые электроны релаксируют, передавая свою энергию фононам, что приводит к быстрому разогреву материала вблизи поверхности мишени. Существует пороговая плотность мощности лазерного излучения достаточная для начала испарения материала с поверхности мишени. Её значение зависит от материала и морфологии мишени, а также длины волны и длительности импульса лазерного излучения. Оно может быть оценено по формуле [18]

$$q_{пор.} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{T_{пл.} k}{A \sqrt{\alpha \tau}},$$

где  $T_{пл.}$  – температура плавления,  $k$  – коэффициент теплопроводности,  $A = 1-R$  – поглощающая способность материала мишени ( $R$  – коэффициент отражения металла),  $\alpha = k/\rho c$  – коэффициент температуропроводности,  $\tau$  – длительность импульса (как правило, для ИЛО используются лазерные импульсы длительностью порядка  $10^{-8}$  с). Расчётные оценки пороговой плотности мощности лазерного излучения для некоторых металлов, а также экспериментальные данные [19] дают величины  $q_{пор.} \sim 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>. Повышение плотности мощности лазерного излучения  $q$  приводит к более интенсивному испарению, а при  $q \sim 10^8$ - $10^9$  Вт/см<sup>2</sup> уже возможно образование плазмы. Как и частицы конденсата, плазма может поглощать и рассеивать лазерное излучение. При плотности мощности лазерного излучения  $q \sim 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> непрозрачная зона плазменного облака возникает и начинает расширяться уже после того как импульс закончился ( $\tau = 10^{-8}$  с). В интервале между импульсами концентрация частиц в непрозрачном ядре уменьшается в  $10^{12}$  раз при частоте следования импульсов равной 25 Гц. Таким образом, при каждом импульсе вся энергия лазерного излучения передается мишени. Такой режим напыления позволяет создавать тонкие плёнки металлов и избежать появления капель и вредных примесей на поверхности.

На траектории разлёта плазменного факела устанавливается подложка, на поверхности которой происходит конденсация и рост плёнки. Детальный анализ экспериментальных данных показывает, что при использовании лазеров с длительностью импульса  $\tau \sim 10^{-8}$  с при плотности мощности лазерного излучения  $q \sim 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> конденсирующиеся на подложку частицы будут иметь энергии до 100 эВ [20]. При увеличении плотности мощности в энергетическом распределении ионов появляется "хвост" с энергиями в сотни эВ. Это может приводить к существенному влиянию эффекта самораспыления выращиваемой плёнки. Коэффициент самораспыления при энергиях до 200 эВ можно оценить по формуле [21]

$$Y(E) = \frac{1,9}{U_0} \sqrt{Z} (\sqrt{E} - 0,09\sqrt{U_0}),$$

где  $U_0$  – энергия сублимации металла (эВ),  $Z$  – атомный номер осаждающегося элемента,  $E$  – энергия налетающего атома (эВ). При этом критическую энергию, при которой коэффициент самораспыления равен 1, можно оценить по формуле

$$E_{Y=1}(\text{эВ}) = 750 \frac{U_0^2}{Z},$$

что даёт энергии порядка 150 эВ.

Дополнительно в процессе роста может использоваться источник ионов или активного/реактивного газа, который может воздействовать на частицы плазменного факела в газовой фазе или непосредственно на поверхности подложки.

К преимуществам ИЛО можно отнести:

- возможность испарения практически любых материалов,
- возможность проводить рост, как в сверхвысоком вакууме, так и в присутствии газов, что позволяет растить оксиды, оксинитриды и т. д.,
- возможность осаждения нескольких материалов в одном вакуумном цикле с возможностью управлять стехиометрией растущего слоя,
- сравнительная простота при инкорпорировании в действующие аналитические системы.

К недостаткам ИЛО относятся:

- возможность наличия в плёнке капель и дефектов,
- технологическая трудность нанесения больших по площади однородных плёнок.

Таким образом, метод импульсного лазерного осаждения является исключительно удобным для синтеза многослойных тонкопленочных структур и, в случае постановки его в действующие аналитические комплексы, может являться мощным инструментом для исследования новых тонкопленочных материалов.

### **2.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)**

Преобладающим процессом взаимодействием фотонов, имеющих энергии до 10 кэВ, с атомными электронами является процесс поглощения.

Фотоэлектронный процесс является прямым свидетельством взаимодействия фотона с атомом и служит основой фотоэлектронной спектроскопии. Существуют две разновидности метода: ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (UPS) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS). Диапазон энергий фотонов, используемый в фотоэлектронных методах, простирается от 10 эВ, что близко к энергии связи электрона в атоме водорода (13.6 эВ), до энергий около 0.1 МэВ. При этих энергиях фотоны могут, проникая в твердое тело, взаимодействовать с электронами внутренних оболочек.

В рентгеновских фотоэлектронных спектрах различают первичную и вторичную структуры.

Первичная структура включает спектры остовных уровней, валентных уровней и оже-серии.

*Остовные уровни.* Структура пиков остовных уровней является непосредственным отражением электронной структуры атома. На рисунке 11 приведен обзорный спектр чистой поверхности серебра, полученный с использованием излучения  $MgK\alpha$  и анализатора, работающего в режиме постоянной энергии пропускания. Из рисунка видно, что пики остовных

уровней имеют различные интенсивности и ширины и что ни один из S-уровней не является дублетом.

Как известно, дублеты возникают благодаря спин-орбитальной  $jj$ -связи. При  $l > 0$  возможны два состояния, различающиеся квантовым числом  $j$  ( $j = l \pm s$ ). Разность энергий этих двух состояний  $\Delta E_j$  соответствует “параллельному” и “антипараллельному” расположению векторов спина и орбитального углового момента электрона. Это расщепление может составлять несколько электронвольт. Для данной оболочки  $\Delta E_j$  ( $n$  и  $l$  фиксированы) увеличивается с ростом  $Z$ , а также увеличивается с уменьшением  $l$  при постоянном  $n$  (например, из рис. 6 видно, что для серебра расщепление  $3p > 3d$ ).

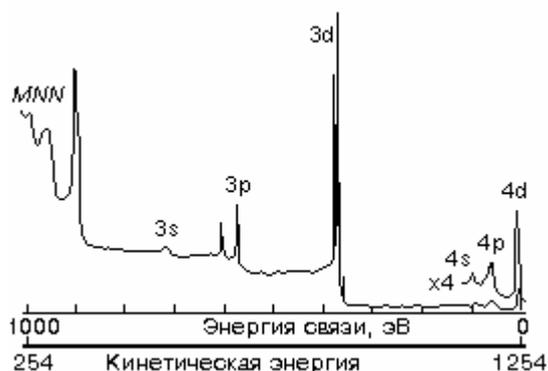


Рис. 11. Рентгеновский фотоэлектронный спектр при возбуждении  $MgK\alpha$  (в основном  $MgK\alpha_{1,2}$ ), записанный при постоянной энергии анализатора, равной 100 эВ (“сателлит”  $Ag3d$  возбуждается  $MgK\alpha_{3,4}$ ).

Относительная интенсивность пиков в дублете определяется отношением их степени вырождения  $(2j+1)$  (см. табл. 3).

Таблица 3. Параметры спин-орбитального расщепления

Подоболочка	Значения $j$	Отношение площадей пиков
s	1/2	—
p	1/2 3/2	1:2
d	3/2 5/2	2:3
f	5/2 7/2	3:4

Относительные интенсивности пиков остовных уровней определяются сечением фотоионизации атома. Значения сечения фотоионизации атома были рассчитаны теоретически, а также получены из коэффициентов объемного поглощения рентгеновских лучей. Изменения энергии возбуждения также влияют на значения сечения фотоионизации атома, хотя для обычно используемых  $MgK_{\alpha}$ - и  $AlK_{\alpha}$ -фотонов это влияние на относительные сечения фотоионизации очень мало.

Ширина пика, которая определяется как полная ширина на половине высоты (ПШПВ)  $\Delta E$ , является сверткой нескольких компонент, дающих вклад в полную ширину, и определяется выражением:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2}$$

где  $\Delta E_n$  - естественная или собственная ширина остовного уровня,  $\Delta E_p$  - ширина рентгеновской линии источника фотонов и  $\Delta E_a$  - разрешение анализатора.

Неэквивалентные атомы одного и того же элемента в твердом теле дают пики внутренних уровней с *измеряемой разностью ЭС*, называемой “химическим сдвигом остовных уровней”. Неэквивалентность атомов может быть обусловлена несколькими причинами: различием формального состояния окисления, различием в молекулярном окружении, различием местоположения в решетке и т.д. Физическая причина химического сдвига хорошо иллюстрируется моделью зарядового потенциала:

$$E_i = E_i^0 + kq_i + \sum_{i \neq j} \frac{q_j}{r_{ij}}$$

где  $E_i$  - ЭС данного остовного уровня атома  $i$ ,  $E_i^0$  - невозмущенная энергия,  $q_i$  - заряд на атоме  $i$ ; в последнем члене уравнения вычисляется суммарный потенциал на атоме  $i$ , обусловленный “точечными зарядами” на окружающих атомах  $j$ .

Если принимать атом за полую сферу, на которой расположены валентные заряды  $q_i$ , то классический потенциал внутри этой сферы будет одним и тем же во всех точках и равен  $q_i/r_v$ , где  $r_v$  - средний радиус валентной орбитали. Изменение заряда (плотности) валентных электронов на  $\Delta q_i$  приводит к изменению потенциала внутри сферы на  $\Delta q_i/r_v$ . Таким образом, ЭС всех остальных уровней будет изменяться на эту величину. Более того, с увеличением  $r_v$  сдвиг ЭС при данном  $\Delta q_i$  будет уменьшаться.

Однако, справедливости ради, следует отметить, что модель зарядового потенциала содержит ряд упрощений; например, не учитываются эффекты релаксации, т.е.

поляризационное влияние остовой дырки на окружающие электроны как внутри атома (на атоме  $i$ ), так и вне его (на атомах  $j$ ).

*Валентные уровни.* Валентными являются те уровни, на которых находятся электроны с низкой энергией связи (0-20 эВ) и которые участвуют в образовании делокализованных или связывающих орбиталей.

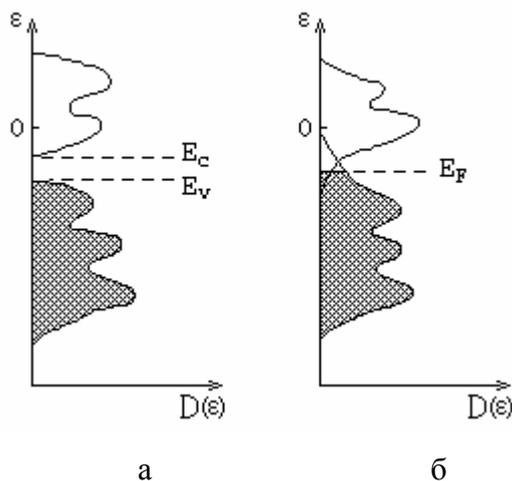


Рис. 12. Схематическое изображение зависимости плотности состояний  $D(\epsilon)$  (на единицу интервал энергии в единице объема) от энергии электрона  $\epsilon$  для диэлектрика (а) и металла (б) [59].

Спектр в этой области состоит из многих близко расположенных уровней, образующих зонную структуру. Можно выделить два случая (рис. 12), а именно диэлектрики и полупроводники (металлы). При этом следует отметить, что уровень Ферми не является истинным нулем шкалы электронной энергии, хотя значения энергии связи (ЭС) часто отсчитываются от этой точки. Истинным нулевым уровнем является уровень вакуума ( $E_v$ ), и в первом приближении  $E_F - E_v = \phi$ , где  $\phi$  - работа выхода материала. Из рисунка 12 видно, что при низких энергиях электронная плотность свободных состояний обладает структурой. В результате, если фотоэлектроны, испускаемые из заполненных уровней, имеют КЭ, которая совпадает с этой структурной областью, спектр валентных уровней сильно зависит от энергии фотонов (случай УФЭС), т.к. наблюдаемая интенсивность будет зависеть от плотности заполненных и свободных состояний и вероятностей переходов. В случае РФЭС КЭ валентных фотоэлектронов такова, что конечные состояния полностью лишены структуры; таким образом, наблюдаемая плотность состояний точно соответствует начальной плотности заполненных состояний. На рисунке 12 пик 4d фактически является спектром зоны проводимости, которая образуется в основном 4d-состояниями.

Сечение фотоэлектронной эмиссии валентных уровней значительно меньше, чем в случае остовных уровней, что, как правило, приводит к низким интенсивностям.

В связи с тем, что спектр валентной зоны тесно связан со структурой плотности заполненных состояний, его удобно использовать для изучения электронной структуры веществ и определения электрофизических свойств.

*Оже-серии.* Основной механизм распада состояния с остоной дыркой состоит в безызлучательных переходах, приводящих к эмиссии электронов (см. рис. 13, б, в).

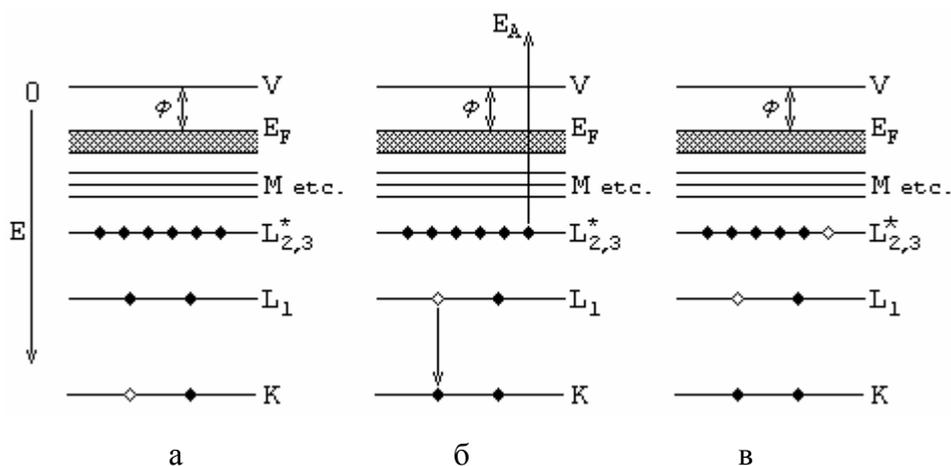


Рис. 13. Схема процесса оже-эмиссии в твердом теле. а - состояние системы с дыркой на внутреннем уровне К, образованной рентгеновским фотоном; б - дырка в К-оболочке заполняется электроном из L<sub>1</sub>, что приводит к выделению энергии, которая переходит к электрону на L<sub>2,3</sub> и выбивает его. Звездочка означает, что в данном случае в энергии связи необходимо учитывать наличие дырки в К-оболочке; в - дважды ионизованное конечное состояние.

В РФЭС можно наблюдать четыре главные оже-серии. Для KLL-серии доминирующей линией является KL<sub>2</sub>L<sub>3</sub>. LMM-серия очень сложна, т.к. линии, обусловленные ионизацией в L<sub>2</sub>- и L<sub>3</sub>-оболочках, могут являться результатом переходов с участием M<sub>23</sub> и M<sub>45</sub>. Относительные интенсивности этих групп изменяются с изменением атомного номера. Наиболее интенсивной в этой серии является линия L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub> (реально - это набор пиков). MNN-серии обычно подразделяют на две части: M<sub>45</sub>N<sub>45</sub>N<sub>45</sub> и M<sub>45</sub>N<sub>67</sub>N<sub>67</sub> (получение последней возможно только с использованием фотонов с большей энергией (например AgL<sub>α</sub> 2984 эВ), т.к. эти линии слабы (необходима энергия >1660 эВ - Hf M<sub>45</sub>-оболочка).

Кинетическая энергия фотоэлектронов определяется уравнением:

$$E_K = h\nu - E_B + \phi$$

где E<sub>k</sub> - измеряемая КЭ электрона, hν - энергия возбуждающего излучения, E<sub>B</sub> - ЭС электрона в твердом теле и φ - “работа выхода”.

Кинетическая энергия оже-электронов определяется уравнением:

$$E_{ABC}(Z) = E_A(Z) - \frac{1}{2} [ E_B(Z) + E_B(Z+1) ] - \\ - \frac{1}{2} [ E_C(Z) + E_C(Z+1) ]$$

Здесь E<sub>i</sub>(Z) - энергии связи i-х уровней в элементе с атомным номером Z, а E<sub>i</sub>(Z+1) - энергии связи тех же уровней для следующего элемента в периодической системе. Из

последних двух формул видно, что КЭ оже-электронов, в отличие от КЭ фотоэлектронов, не зависит от возбуждающего излучения, т.е. при замене рентгеновского источника оже-пики не смещаются. Для спектров, построенных непосредственно в шкале ЭС, имеет место обратное. Это позволяет легко различить два вида пиков в электронных спектрах. Следует отметить, что ширина возбуждаемых рентгеновским излучением оже-пигов, как это видно из уравнения (см. выше), не содержит вклада от ширины линии рентгеновского источника.

Величина химического сдвига оже-линии часто бывает значительно больше величины химического сдвига фотоэлектронной линии (примерно на  $2 \div 5$  эВ). Это связано с различием энергии релаксации, т.е. энергии поляризационного влияния остальной дырки на окружающие электроны как внутри атома, так и вне его, в конечной конфигурации различных химических состояний.

Ко вторичной структуре РФЭС спектров относят рентгеновские сателлиты и духи, мультиплетное расщепление, сателлиты “встряски” (shake-up) и “стряхивания” (shake-off) и асимметричные остовные уровни металлов.

*Рентгеновские сателлиты и духи.* Рентгеновскими сателлитами называют ряд линий низкой интенсивности, возникающих в результате менее вероятных переходов (например,  $K_{\beta}$ ; валентная зона  $\rightarrow 1s$ ), нежели переходы  $2p_{1/2,3/2} \rightarrow 1s$ , дающие  $K_{\alpha 1,2}$ , или переходов в многократно ионизованном атоме (например,  $K_{\alpha 3,4}$ ). Наблюдаемые положения линий и их интенсивности приведены в таблице 4.

Таблица 4. Высокоэнергетичные сателлитные линии от антикатодов из Mg и Al [63].

Рентгеновская линия	Расстояние от $K_{\alpha 1,2}$ (эВ) и относительная интенсивность ( $K_{\alpha 1,2} = 100$ )	
	Mg	Al
$K_{\alpha'}$	4.5 (1.0)	5.6 (1.0)
$K_{\alpha 3}$	8.4 (9.2)	9.6 (7.8)
$K_{\alpha 4}$	10.0 (5.1)	11.5 (3.3)
$K_{\alpha 5}$	17.3 (0.8)	19.8 (0.4)
$K_{\alpha 6}$	20.5 (0.5)	23.4 (0.3)
$K_{\beta}$	48.0 (2.0)	70.0 (2.0)

Рентгеновские духи возникают вследствие возбуждений, причиной которых являются примесные элементы в рентгеновском источнике. В источнике  $MgK_{\alpha}$  духами могут являться

$AlK_{\alpha 1,2}$ , возникающие из-за того, что вторичные электроны, образующиеся в источнике, бомбардируют тонкое алюминиевое окно (которое установлено для того, чтобы предотвратить бомбардировку образца этими же электронами), поэтому это излучение будет создавать слабые пики духов на расстоянии 233.0 эВ в сторону более высоких КЭ от пиков, возбуждаемых основной  $MgK_{\alpha}$ -линией. Старые или поврежденные антикатоды могут давать духи, возбуждаемые излучением основной  $CuK_{\alpha}$ -линией от незащищенного медного основания антикатада. Эти духи появляются при более низкой КЭ на расстоянии 323.9 эВ (556.9 эВ) от пиков, возбуждаемых  $MgK_{\alpha 1,2}$  ( $AlK_{\alpha 1,2}$ ). Кроме того, окисные пленки на поверхности алюминиевого и магниевых антикатодов являются источником  $OK_{\alpha}$ -духов, пики которых появляются на расстоянии 728.7 эВ (961.7 эВ) от пиков, возбуждаемых  $MgK_{\alpha 1,2}$  ( $AlK_{\alpha 1,2}$ ) в сторону более низких КЭ.

*Мультиплетное расщепление.* Мультиплетное расщепление пиков возникает в системах, имеющих неспаренные электроны на валентных уровнях. Например, ион  $Mn^{2+}$  в основном состоянии имеет пять 3d-неспаренных электронов, спины которых параллельны (это состояние обозначается  ${}^6S$ ). После испускания 3s-электрона появляется еще один неспаренный электрон. Если спин этого электрона параллелен спином 3-электронов (конечное состояние  ${}^7S$ ), то может иметь место обменное взаимодействие, приводящее к более низкой энергии системы, чем в случае антипараллельных спинов (конечное состояние  ${}^5S$ ). Таким образом, основной уровень (в данном случае - 3, т.е. М-оболочка) будет представлять собой дублет, и расстояние между этими пиками есть энергия обменного взаимодействия:

$$E = (2S + 1)K_{3s3d} ,$$

где  $S$  - суммарный спин неспаренных электронов на валентных уровнях ( ${}^5/2$  в рассматриваемом случае),  $K_{3s3d}$  - обменный интеграл (3s - 3d). Расчет показывает, что в данном случае отношение интенсивностей для 3s-электрона в  $Mn^{2+}$  есть 1.4.

Мультиплетное расщепление уровней, отличных от s-уровня, является более сложным из-за дополнительного запутывания ситуации связью с орбитальным угловым моментом. Так, в  $Mn^{2+}$  3p-уровень расщепляется на четыре уровня.

Расстояние между пиками является характерной величиной данного соединения и вместе со значениями энергий связи позволяет производить диагностику исследуемых образцов. Примером может послужить таблица 5.

Таблица 5. Изменение 2p-спин-орбитального расщепления для состояния в комплексных соединениях Co [65].

	Энергия связи, эВ		
	Co 2p <sub>1/2</sub>	Co 2p <sub>3/2</sub>	2p <sub>1/2</sub> -2p <sub>3/2</sub>
Co(acac) <sub>2</sub>	800.2	784.2	16.0
Co(acac) <sub>3</sub>	799.0	784.0	15.0
(PEt <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> Co(C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	797.4	782.1	15.3
(PEt <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> Co (2-метил-1-нафтил) <sub>2</sub>	797.0	781.5	15.5

*Сателлиты “встряски” (shake-up).* Для валентных электронов в атоме удаление основного электрона вследствие фотоэмиссии проявляется в увеличении эффективного заряда ядра. Этот основной возмущающий фактор приводит к существенной реорганизации валентных электронов (называемой релаксацией), которая может заключаться в возбуждении одного из электронов на более высокий свободный уровень (“встряска”). Энергия, необходимая для этого перехода, не передается первичному фотоэлектрону, и, таким образом, двухэлектронный процесс приводит к дискретной структуре фотоэлектронного пика в области низкой КЭ (сателлит “встряски”).

Диагностическая ценность сателлитов “встряски” заключается в возможности определения заполненности /незаполненности валентной оболочки исследуемого образца, поскольку системы с заполненными оболочками не дают сателлитов “встряски”. (*Встряска* - это возбуждение валентного электрона на более высокий уровень при выходе электрона с основного уровня, а в системе с заполненными оболочками некуда возбудить электрон в валентной зоны).

*Асимметричные остовные уровни металлов.* У металлов в твердом состоянии имеется распределение незаполненных одноэлектронных уровней выше энергии Ферми (см. рис. 13 выше), которые могут участвовать в явлениях типа “встряски”. В этом случае вместо

дискретных сателлитов в области низкой КЭ основного пика имеет хвост при низкой КЭ. Причем, чем больше плотность состояний вблизи уровня Ферми, тем более вероятно, что этот эффект будет наблюдаться (см. рисунок 14).

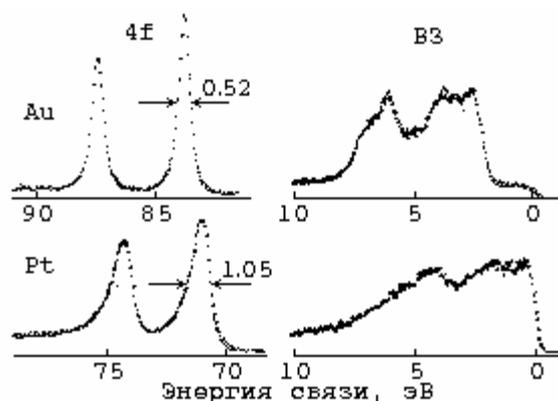


Рис. 14. Основные (4f) и валентные (VЗ) фотоэлектронные спектры золота и платины, записанные с использованием монохроматического AlK $\alpha$ -излучения. [66]

*Сателлиты “стряхивания” (shake-off).* В процессе, аналогичном “встряхиванию”, валентные электроны могут полностью ионизоваться, т.е. возбуждаться в несвязанное состояние непрерывного спектра. Этот процесс, называемый “стряхиванием”, оставляет ион с вакансиями как на основном уровне, так и на валентном уровне. Дискретные сателлиты “стряхивания” редко различимы в твердых телах, поскольку они расположены в области широкого неупругого хвоста, а переходы с дискретных уровней в континуум дают просто увеличение интенсивности (т.е. широкие плечи), а не дискретные пики.

#### 2.4. Метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР)

Метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР) получил широкое распространение для разнообразных исследований в области физики поверхности твёрдого тела благодаря эффективности и универсальности. Существует множество работ и монографий, посвящённых как общим вопросам использования метода РОР в обширной области прикладных задач, так и особенностям его применения в уникальных условиях, требующих переделки базовой установки дополнительными исследовательскими методами. РОР основан на кулоновском взаимодействии ускоренной заряженной частицы с атомами изучаемого вещества. Разные химические элементы мишени, обладая различным кинематическим откликом на воздействующие бомбардирующие ионы позволяют проводить элементный и количественный анализ приповерхностных слоёв вплоть до микронных толщин.

Схема эксперимента для анализа методом РОР представлена на рис.15.

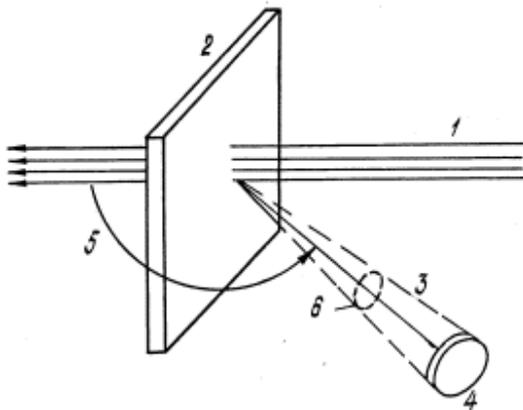


Рис. 15. Упрощенная схема эксперимента по рассеянию.

Пучок ускоренных заряженных частиц (1) с массой  $M_1$ , порядковым номером в периодической таблице химических элементов Д. И. Менделеева  $Z_1$  и энергией  $E_0$  падает на поверхность объекта исследования (2), находящегося под вакуумом, масса и порядковый номер атомов которой  $M_2$  и  $Z_2$ . Часть ионов в пучке рассеивается на атомах мишени (3) на большие углы  $\Theta$  (5), что приводит к их выходу из мишени. Регистрируется количество ионов, покинувших мишень в пределах телесного угла  $d\Omega$  (6), определяемого входным отверстием детектора (4), а также их энергия.

В методе РОР в качестве анализирующих частиц применяются ионы водорода или гелия, ускоренные до энергий 1-10 МэВ. При упругом рассеянии налетающего иона на неподвижном атоме мишени происходит перераспределение кинетической энергии между частицами, что приводит к замедлению налетающего иона. Энергия иона после столкновения с атомом поверхности мишени  $K_{M_2}E_0$  определяется начальной энергией  $E_0$  и кинематическим фактором рассеяния  $K_{M_2}$ , который зависит от соотношения масс  $M_1$  и  $M_2$  и от угла рассеяния  $\Theta$  согласно формуле:

$$K_{M_2} = \left[ \frac{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 \sin^2(\Theta)} + \left(\frac{M_1}{M_2}\right) \cos(\Theta)}{1 + \frac{M_1}{M_2}} \right]^2 \quad (4)$$

Очень часто мишень имеет более сложный состав и содержит несколько элементов с различной атомной массой ( $M_1, M_2, \dots$ ). В этом случае для определения элементного состава образца необходимо добиться наибольшего расхождения в энергиях зафиксированных детектором ионов, рассеянных на разных типах атомов. Наилучшее разрешение по элементам достигается при угле рассеяния  $\Theta$  близком к  $180^\circ$  и при массе анализирующей частицы  $M_1$  близкой к  $M_2$  и  $M_3$ .

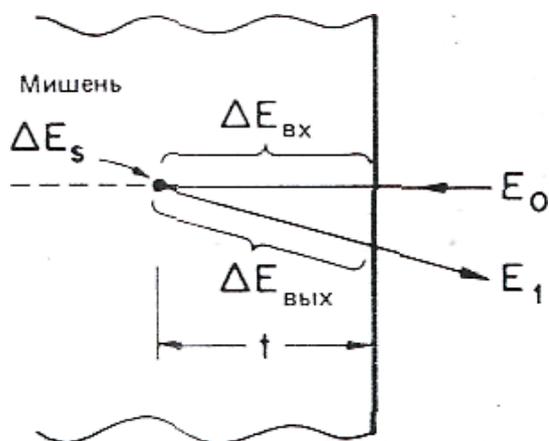
Классическая формула Резерфорда для дифференциального сечения рассеяния на кулоновском потенциале в лабораторной системе координат хорошо описывает обратное рассеяние анализирующих ионов на покоящихся атомах мишени:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E \sin^2(\Theta)} \right)^2 \frac{\left( \cos\Theta + \sqrt{1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^2 \sin^2(\Theta)} \right)^2}{\sqrt{1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^2 \sin^2(\Theta)}} \quad (5)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $E$  – энергия налетающей частицы. Как видим из формулы, сечение рассеяния зависит только от полярного угла рассеяния и не зависит от азимутального угла. Однако, выход рассеянных ионов из твёрдотельной мишени имеет более сложную угловую зависимость, в которой необходимо учитывать не только угол рассеяния, но и ориентацию поверхности образца относительно падающего пучка.

Поскольку сечение определяется зарядом ядра-мишени и ядра-иона стехиометрического состава методом РОР не требуется использование эталонных образцов, поскольку сечения рассеяния для различных элементов хорошо известны. Поэтому РОР считается абсолютным методом.

В этой главе мы рассмотрим, как с помощью обратного рассеяния или ядерных реакций можно определить зависимости концентраций элементов от глубины образца. Шкала глубины устанавливается энергетическими потерями  $dE/dx$  легких ионов ( $H^+$ ,  $d^+$  и  $He^{++}$ ) высоких энергий (0,5—5 МэВ) при их прохождении сквозь твердое тело рис. 16. Потери энергии прямо пропорциональны пройденной ионами толщине вещества; поэтому энергетическому спектру регистрируемых частиц можно однозначно сопоставить шкалу глубины. Выход обратно рассеянных частиц или продуктов реакции пропорционален соответствующим сечениям рассеяния или реакции; следовательно, зная потери энергии и сечения взаимодействий, можно найти зависимость элементного состава от глубины.



$$\begin{aligned} \Delta E_{ex} &\cong \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} * t \\ E_t &= E_0 - \Delta E_{ex} \\ \Delta E_s &= (1 - K) E_t \\ \Delta E_{вых} &\cong \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_1} * \frac{t}{\cos\theta} \end{aligned} \quad (6)$$

Рис. 16. Слагаемые потерь энергии для частицы, рассеивающейся на глубине  $t$ : потери энергии  $\Delta E_{вх}$  в результате электронного торможения на траектории входа в вещество; уменьшение энергии  $\Delta E_s$  при упругом рассеянии; потери энергии  $\Delta E_{вых}$  в результате электронного торможения на траектории выхода из вещества. Конечная энергия частицы равна  $E_1 = E_0 - \Delta E_{вх} - \Delta E_s - \Delta E_{вых}$

Проникая в твердое тело, ионы гелия с энергией порядка мегаэлектронвольт теряют энергию вдоль траектории движения со скоростью  $dE/dx$  принимающей значения от 300 до 600 эВ/нм. В анализе тонких пленок полная потеря энергии  $\Delta E$  для иона, достигшего глубины  $t$ , с хорошей степенью точности пропорциональна  $t$ . Таким образом,

$$\Delta E_{\text{вх}} = \int_0^t \frac{dE}{dx} dx \cong \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{вх}} * t \quad (7)$$

где  $(dE/dx)|_{\text{вх}}$  вычисляется для некоторой средней энергии между начальной энергией  $E_0$  и  $E_0 - t(dE/dx)$ .

На глубине  $t$  частица имеет энергию

$$E(t) = E_0 - t * dE/dx|_{\text{вх}} \quad (8)$$

После рассеяния на большой угол энергия частицы становится равной  $KE(t)$ , где  $K$  — кинематический фактор, определенный соотношением (4). Изменив направление движения, частица продолжает тормозиться на обратном пути и появляется на наружной поверхности, обладая энергией

$$E_1(t) = KE(t) - \frac{t}{|\cos \theta|} * \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{вых}} = -t \left( K \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{вх}} + \frac{1}{|\cos \theta|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{вых}} \right) + KE_0 \quad (9)$$

где  $\theta$  — угол рассеяния. Таким образом, ширина  $\Delta E$  энергетического спектра частиц, обратно рассеянных пленкой толщиной  $\Delta t$ , равна

$$\Delta E = \Delta t \left( K \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{вх}} + \frac{1}{|\cos \theta|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{вых}} \right) = \Delta t [S] \quad (10)$$

Индексы "вх" и "вых" указывают энергии, при которых вычисляется производная  $dE/dx$  а величину  $[S]$  часто называют коэффициентом энергетических потерь обратного рассеяния.

Предположение о постоянстве значений  $dE/dx$  или  $\epsilon$  вдоль траекторий, направленных как и глубь, так и наружу образца, приводит к линейному соотношению между шириной сигнала  $\Delta E$  и глубиной  $t$ , на которой происходит рассеяние. Для тонких пленок толщиной  $\Delta t \leq 100$  нм относительное изменение энергии вдоль траекторий мало. Поэтому при вычислении  $dE/dx$  можно использовать "поверхностную аппроксимацию энергии", согласно которой значение  $(dE/dx)|_{\text{вх}}$  вычисляется при  $E=E_0$ , а  $(dE/dx)|_{\text{вых}}$  — при  $KE_0$ . В этом приближении ширина сигнала  $\Delta E_0$  от пленки толщиной  $\Delta t$  равна

$$\Delta E = \Delta t [S_0] = \Delta t \left[ K \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} + \left. \frac{1}{|\cos \theta|} \frac{dE}{dx} \right|_{KE_0} \right], \quad (11)$$

где индексы указывают на поверхностную аппроксимацию энергии.

## 2.5. Метод спектроскопии медленных ионов (РМИ, Low Energy Ion Spectroscopy, LEIS)

В экспериментах с РМИ на поверхность направляется почти моноэнергетичный пучок медленных ионов, обычно  $\text{He}^+$  или  $\text{Ne}^+$  с энергией в области 0.5-3keV .и измеряется энергия первичных рассеянных ионов<sup>[22]</sup>. Направления падения и рассеяния хорошо определены. Разрешение по массе определяется энергетической шириной пиков рассеяния, которая в свою очередь зависит от разрешения экспериментальной установки по энергии и углу. Большой угол по сбору, или плохо сфокусированный падающий пучок, приводит к неточностям в определении угла рассеяния и, следовательно, к уширению пиков рассеяния.

Энергетический спектр медленных ионов, отражённых от мишени в некоторый элемент телесного угла, имеет вид широкого куполообразного распределения многократно рассеянных ионов, на фоне которого хорошо заметен узкий «поверхностный» пик однократного рассеяния. Положение на шкале энергий поверхностного пика определяется кинематическим фактором  $k$ , который несложно получить из законов сохранения энергии и импульса.

$$k = \frac{\left( \cos \theta + \sqrt{\left(\frac{M}{m}\right)^2 - \sin^2(\theta)} \right)^2}{\left(1 + \frac{M}{m}\right)^2} \quad (12)$$

Здесь  $\theta$  – угол рассеяния,  $M$  – масса атомов мишени,  $m$  – масса налетающих ионов.

Он зависит от угла рассеяния и массы сталкивающихся частиц. Энергию рассеянных частиц можно получить из соотношения  $E = k \cdot E_0$ . Таким образом, зная массу, угол рассеяния и энергию отражённой частицы, по положению «поверхностного» пика можно определить природу атомов, образующих первый монослой исследуемой мишени. При этом высота пика, очевидно, будет пропорциональна поверхностной концентрации соответствующих атомов.

На рис. 17 представлен набор траекторий ионов, полученный из набора экспериментальных данных и теоретических расчетов для иона  $\text{He}^+$  с энергией 1keV с рассеивающим атомом кислорода, находящимся на диаграмме в начале координат. Для простоты каждая траектория показана в виде двух прямых линий, соединенных в общем рассеивающем узле. Видно

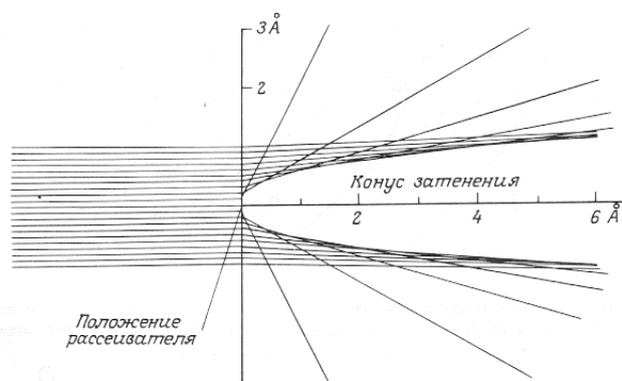


Рис.17. Траектория рассеяния ионов  $\text{He}^+$  с энергией ~ 1 кэВ, на атоме О, расположенном в начале координат.

существование на этой картине «теневого конуса» позади рассеивателя, который «невидим» для ионов  $\text{He}^+$ , падающих в данном направлении. Таким образом, если другой рассеиватель

лежит внутри этого конуса, то он будет затенен и не сможет участвовать в процессе рассеяния. Для условий, которые соответствуют картине, иллюстрируемой на рис...., видно, что при типичном расстоянии между атомами твердого тела  $\sim 2\text{Å}$  ширина теневого конуса позади рассеивателя составляет  $\sim 1.5\text{Å}$ , т.е. сравнима с характерным межатомным расстоянием. Это означает, что при изучении рассеяния ионов на поверхности в этих условиях обычно верхний слой атомов будет сильно затенять второй слой, а также все более глубокие слои атомов. Таким образом, видно, что затенение при упругом рассеянии является главной причиной поверхностной чувствительности РМИ. При этом в формировании полезного сигнала принимают участие события, происходящие только в верхнем атомном слое. В связи с этим метод РМИ может рассматриваться как более чувствительный к поверхности, чем большинство методов электронной спектроскопии, в которых вклад от последовательного расположения слоев уменьшается экспоненциально и средняя длина свободного пробега в которых обычно порядка двух расстояний между атомными слоями<sup>[23]</sup>.

До сих пор предполагалось, что взаимодействие бомбардирующих ионов с поверхностью может быть описано как одиночные акты рассеяния ионов на изолированных атомах поверхности. В действительности, конечно, хотя потенциал взаимодействия иона с атомом сильно экранирован, а поэтому является короткодействующим, все же имеется область, в которой ионы чувствуют воздействие отталкивания одновременно от нескольких атомов поверхности. При малых углах скользящего падения рассеяния на одиночном атоме невозможно, однако ионы могут скользить по отталкивающему потенциалу нескольких атомов. Для оценки некоторых эффектов многократного рассеяния проще всего произвести расчет в одномерном случае для линейно регулярной цепочки атомов. Такие вычисления охватывают много событий, приводящих к эмиссии в плоскости падения, и особенно тесно связаны с рассеянием вдоль азимута с низкими индексами на поверхности монокристалла. При вычислениях, которые учитывают рассеяние от всех атомов цепочки, рассматриваются ионы, выстреливаемые вдоль одной из параллельных траекторий, образующих регулярную сетку; таким образом, численно моделируется пучок, падающий в заданном направлении. Эмиссия ионов для каждой траектории может изображена на графике зависимости энергии от угла рассеяния. На рис.18 приведен результат расчетов для ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией  $1\text{keV}$ , рассеянных на цепочке атомов  $\text{Cu}$ , отстоящих друг от друга на

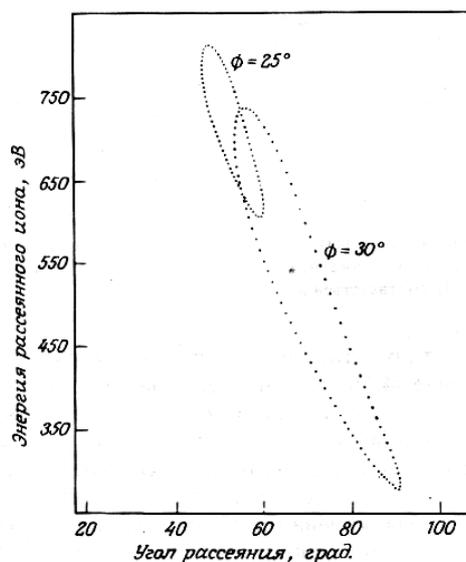


Рис.18. «Петли» зависимости энергии рассеянных ионов от угла рассеяния для ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией  $1\text{keV}$ , рассеянных на регулярной линейной цепочке атомов  $\text{Cu}$  с межатомным расстоянием  $2.55\text{Å}$ .

2,55Å при углах скользящего падения 25° и 30°. Результаты расчета показывают наличие двух характерных петель рассеяния. Поскольку каждая точка соответствует траектории на

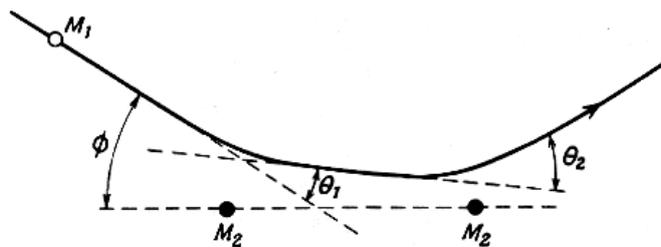


Рис.19. Схематическое изображение двукратного рассеяния бомбардирующего иона на двух соседних атомах поверхности в плоскости падения.

регулярной ячейке, плотность точек в каждом из положений на петле указывает относительную вероятность данного события. Помимо этого, как видно из рисунка, наличие петель приводит к двум важным особенностям: существованию максимального и минимального углов рассеяния и наличию двух различных значений энергии при одном и том же угле рассеяния. Минимальный угол рассеяния связан с минимальным значением угла скользящего выхода вследствие многократного рассеяния по пути наружу. Максимальный возможный угол рассеяния обусловлен только падением под углом скольжения и сильным рассеянием, которые исключают возможность лобового удара в атом, приводящего к значительному угловому рассеянию. Исследование траектории в процессе рассеяния показывает, что структура петли описывает два принципиально различных типа рассеяния. Низкоэнергетичная часть петли соответствует рассеянию главным образом на одном атоме поверхности, тогда как её верхняя часть связана с ионами, испытывающими двукратное соударение, когда значительный вклад в рассеяние вносят два атома. Такой акт рассеяния представлен на рис.19. Расчеты с заменой ионов  $Ag^+$  ионами  $Ne^+$  при прочих равных условиях дают петлю рассеяния без максимального угла рассеяния, с меньшим минимальным углом и значительно меньшей плотностью точек в верхней (двукратное рассеяние) части петли по отношению к нижней части, то есть результаты в основном определяются актами однократного рассеяния. Таким образом расчеты показывают, что в спектрах рассеяния ионов  $Ne^+$  с энергией 1keV структура, обусловленная многократным рассеянием, должна проявляться значительно слабее, чем это следует из рис..., что может быть связано и с другим эффектом, а именно эффектом нейтрализации. Когда ион инертного газа приближается к поверхности, перенос заряда валентными электронами твердого тела может привести к нейтрализации иона и, следовательно, к его выпадению из спектра рассеянных ионов.

## 2.6. Метод спектроскопии ионов средних энергий (Medium Energy Ion Spectroscopy, MEIS)

Метод MEIS основан на принципе Резерфордского обратного рассеяния (RBS). Но существует несколько ключевых различий между этими методами. Метод MEIS использует

ионы с меньшей энергией, чем традиционный

ROP, поэтому с помощью метода MEIS

возможно исследовать толщины до  $200\text{\AA}$ .

Более серьёзное различие содержится в

инструментах измерения. Для анализа метод

ROP использует кремниевые обедненные

детекторы, которые имеют ограничение по

разрешению  $\sim 15$  кэВ. Метод MEIS использует

ионы с энергией меньше 300 кэВ, и ионы с

такой энергией могут быть отклонены с

помощью электростатического элемента.

Следовательно, возможно создание

электростатического анализатора с

разрешением, определяемым полем и размерами входной щели (рис.20). Анализирующий

элемент – тороидальный сектор, состоящий из двух электродов с расстоянием между ними

12мм, позволяющий одновременно измерять для угла рассеяния в  $20^{\circ}$  [24].

Электростатический анализатор расположен на поворотной площадке, с углом поворота до

$120^{\circ}$ . Энергия ионов, проходящих по центральной оси анализатора, зависит от разности

напряжений на электродах. Перед выходной щелью расположена микроканальная пластина,

образующая коллектор с множеством позиционно-чувствительными детекторами ионов.

Позиционно-чувствительный детектор используется для определения количества ионов,

рассеянных на определенный угол. Энергия ионов определяется полем, образованным

электростатическим анализатором [25].

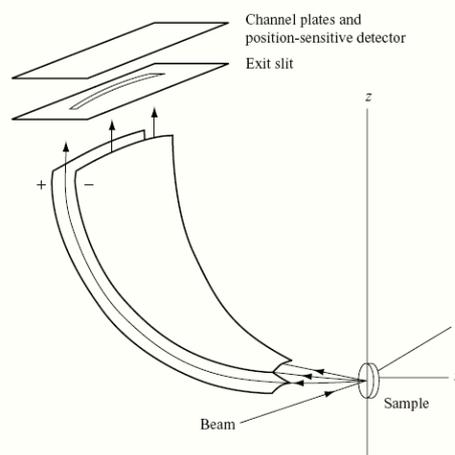


Рис.20. Схема MEIS. Рассеянные назад ионы попадают в тороидальный электростатический анализатор и детектируются микроканальной платой.

### 3. Экспериментальные результаты

#### 3.1. Экспериментальная установка для осаждения и *in-situ* исследования образцов

Схема экспериментальной установки изображена на рис.21. Установка состоит из двух соединенных между собой вакуумных камер: в первой камере производится рост тонкопленочных покрытий методом ИЛО, для чего она оснащена лазером, системой фокусирования и сканирования, держателем мишеней. Шток с держателем для образцов имеет возможность перемещения из одной камеры в другую, а также оснащен нагревателем, позволяющем нагревать образцы до  $T=950^{\circ}\text{C}$ . Управление лазером, системой сканирования и фокусировки, а также нагревом, производится с компьютера. В дополнение, в камере роста имеется возможность напуска различных газов, что используется при росте оксидов или нитридов.

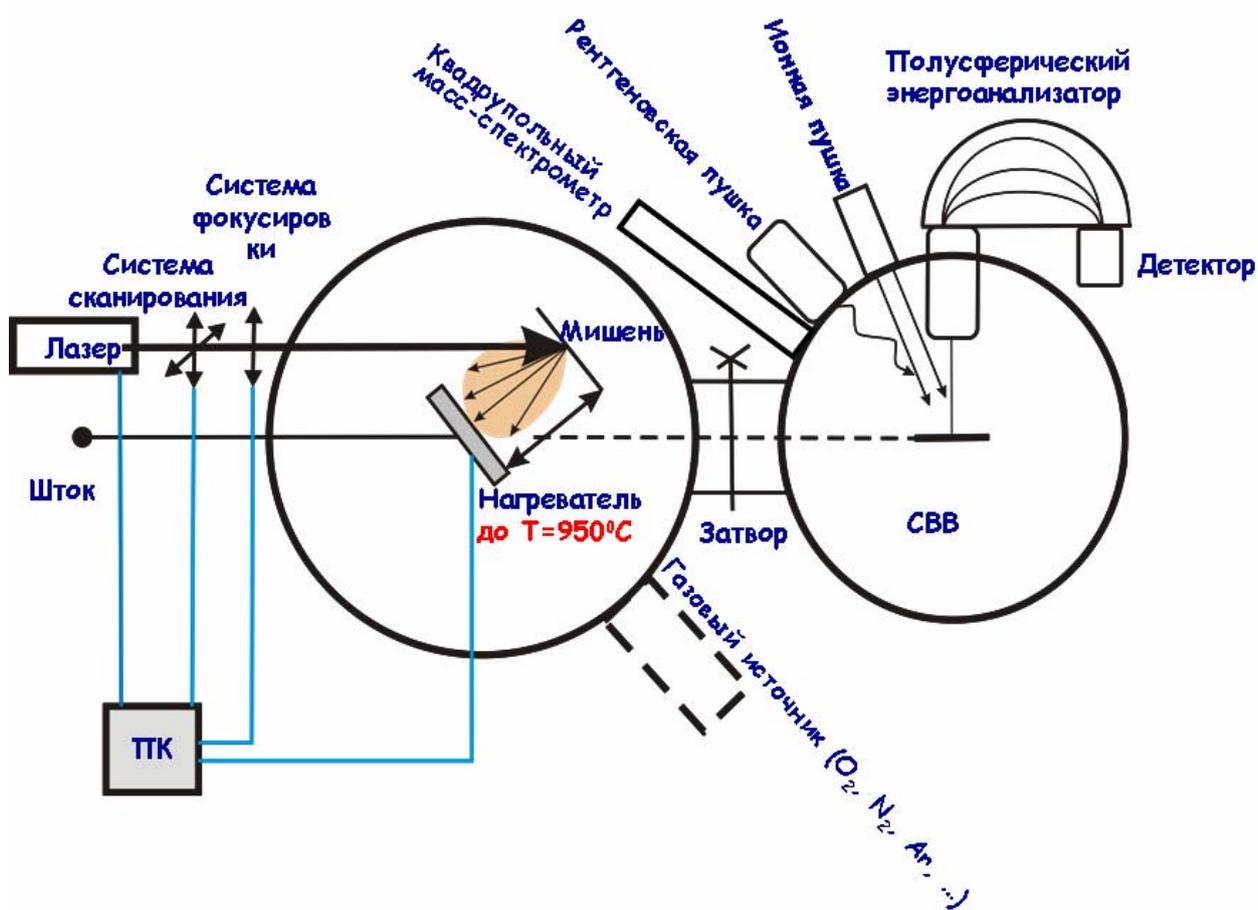


Рис.21. Исследовательский комплекс для исследования *in situ* тонкопленочных структур.

Для этого испарение из элементной мишени производится в атмосфере кислорода или азота, соответственно. Камеры разделены вакуумным затвором.

Вторая камера используется для *in-situ* анализа растущих слоев в сверхвысоком вакууме. Камера оснащена квадрупольным масс-анализатором, который может быть использован для анализа остаточных газов, а главное- в экспериментах по термической десорбции, что позволяет исследовать десорбирующие компоненты и/или продукты реакций в процессе отжига тонкопленочных образцов. Рентгеновская пушка, дающая монохроматическое излучение ( $MgK_{\alpha}$ ,  $AlK_{\alpha}$ ), позволяет в сочетании с полусферическим энергоанализатором реализовать метод РФЭС, а ионная пушка, способная генерировать ионы различных газов в диапазоне энергий 100-3000 эВ с точностью 1 эВ может быть использована для реализации метода спектроскопии рассеяния медленных ионов (при полюсовке анализатора), а также- для послойного травления тонкопленочных образцов.

### 3.2. Экспериментальная установка для исследований методом РОР

Для исследований методом РОР использовалась экспериментальная установка на ускорителе типа Ван-де-Грааф в НИИЯФ МГУ <sup>[26][27]</sup>, который позволяет ускорять ионы водорода и гелия в диапазоне энергий 1,0-3,5 МэВ. Схема установки приведена на рис.22. Она состоит из системы коллимации пучка, камеры рассеяния и регистрирующей аппаратуры.

Пучок ионов из ускорителя, после поворота в электромагнитном анализаторе (1) на  $90^{\circ}$  и выделения необходимых ионов, проходит через систему диафрагм (2-3). Диаметр пучка ионов составлял в экспериментах 0,5-1 мм. Мониторинг осуществлялся с помощью

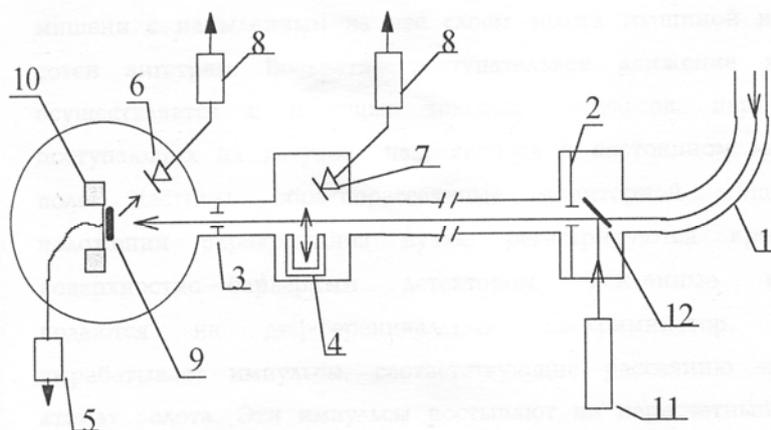


Рис.22. Схема экспериментальной установки: 1- электромагнитный анализатор, 2,3 – коллимирующие диафрагмы, 4 – устройство мониторинга, 5 – интегратор тока ионов, 6,7 – полупроводниковый детектор, 8 – предусилители, 9 – мишень, 10 – гониометр, 11 – лазер, 12 – зеркало.

вращающегося алюминиевой пропеллера, на лопадки которого, периодически перекрывающие пучок, напылён слой золота толщиной несколько сотен ангстрем. Частицы, обратнорассеянные мониторной мишенью в положении перекрывания пучка, регистрируются кремниевым

поверхностно-барьерным детектором. Усиленные импульсы подаются на дифференциальный дискриминатор, который вырабатывает импульсы, соответствующие рассеянию ионов на атомах золота. Эти импульсы поступают на пересчётный прибор. Ионы, прошедшие мониторную систему (в положении пропускания пучка), попадают на исследуемый образец. Таким образом обеспечивается высокая точность мониторинга.

Откачка камеры рассеяния и ионного тракта производится турбомолекулярными насосами ВМН-500, поддерживающими давление  $\sim 10^{-6}$  мм.рт.ст.

Исследуемый образец устанавливается на гониометрической системе. Гониометр осуществляет вращение образца вокруг трёх осей и поступательное перемещение в двух взаимно-перпендикулярных направлениях, что позволяет использовать для измерения различные участки поверхности кристалла без изменения ориентации (рис.23). Угловые и поступательные перемещения производятся с помощью шаговых двигателей, причём вращение осуществляется с шагом  $0,02^\circ$ , а перемещение с шагом 0,07 мм. Точность выполнения поворотов на большие углы составляет не хуже 1%. Заряд, попадающий на исследуемый образец, регистрируется с помощью интегратора тока (5), а обратнорассеянные ионы – при помощи кремниевого поверхностно-барьерного детектора (6). Угловое положение детектора относительно мишени можно изменять в плоскости рассеяния по окружности, центр которой совпадает с центром вращения гониометра. Точность установки угла рассеяния составляет  $0,5^\circ$ . Также можно варьировать расстояние детектора от мишени.

Управление шаговыми двигателями осуществляется дистанционно с помощью специального блока. Индикаторами положения гониометра служат пересчётные приборы. Блок работает как в режиме ручного, так и в режиме автоматического управления импульсами от пересчётной схемы мониторного канала.

Для юстировки ионного тракта используется стандартный гелий-неоновый лазер (8), который устанавливается на двухкоординатном столике, и убирающееся зеркало (9). С помощью лазера производится юстировка системы диафрагм, выбор исследуемого места мишени и ориентация нормали образца вдоль направления падающего пучка.

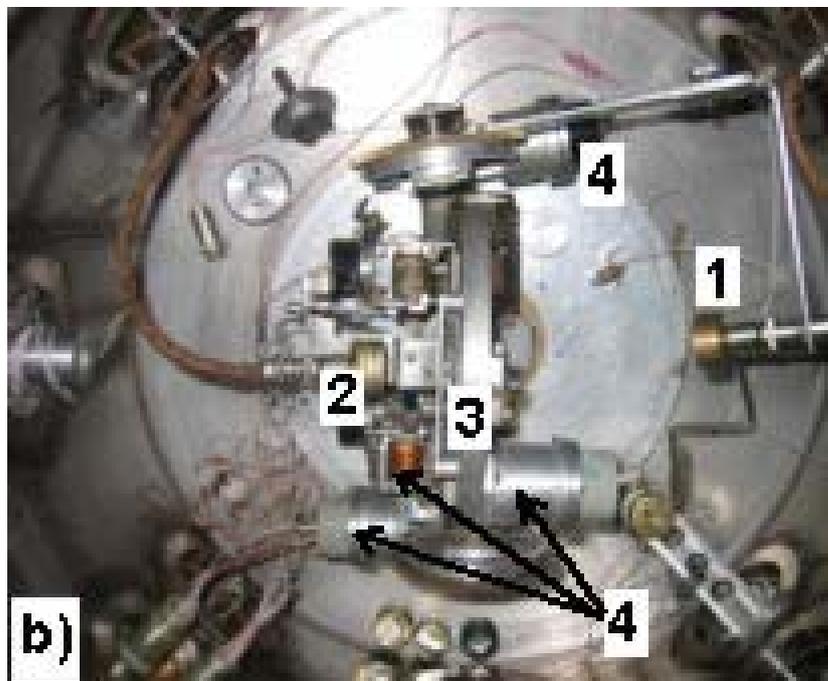
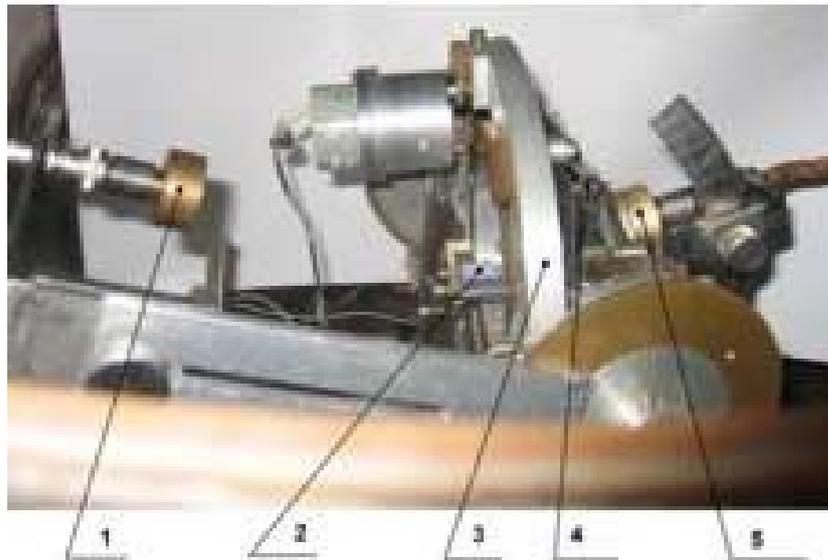


Рис.23. Оснащение камеры рассеяния: а) –вид сбоку, б) – вид сверху.  
 (1,2 - детекторы, 3 - гониометр, 4 - шаговые моторы).



Рис.24. Блок-схема экспериментальной установки POP. ПУ – предусилители, У – усилители, ИД – интегральный дискриминатор, ДД – дифференциальный дискриминатор.

Импульсы со спектрометрического детектора поступают на зарядно-чувствительный предусилитель-формирователь и затем на многоканальный анализатор. Импульсы мониторингового канала через пороговый дискриминатор поступают на пересчётный прибор, который задаёт время набора энергетических спектров рассеянных частиц. Схема управления гониометром позволяет в автоматическом режиме измерять угловые распределения рассеянных частиц, что необходимо для ориентировки мишени вдоль какого-либо кристаллографического направления. рис.24. Анализ спектров POP осуществлялся с помощью программы RUMP<sup>[28]</sup>.

### 3.3. Экспериментальная установка MEIS-TUBA.

Для исследования состава и толщины границ разделов (интерфейсов) методом спектроскопии рассеяния ионов средних энергий планировалось использовать экспериментальную установку MEIS-TUBA НИИЯФ МГУ на ускорителе КГ-500 НИИЯФ МГУ, в которой используется более новый, двухмерный позиционно-чувствительный детектор. Данный детектор позволяет параллельный сбор ионов, с разбросом энергий в несколько keV и в широком диапазоне углов. Детектор представляет из себя две микроканальные пластины со специальным коллектором, который имеет вид «поля для нарда» с упорядоченными по дуге секторами (Рис.25).

Такой детектор имеет в двое лучшее разрешение по энергии и в пять раз большую скорость счета, чем одномерный детектор. Заряд, созданный падающим ионом, разделяется между четырьмя выходами коллектора.

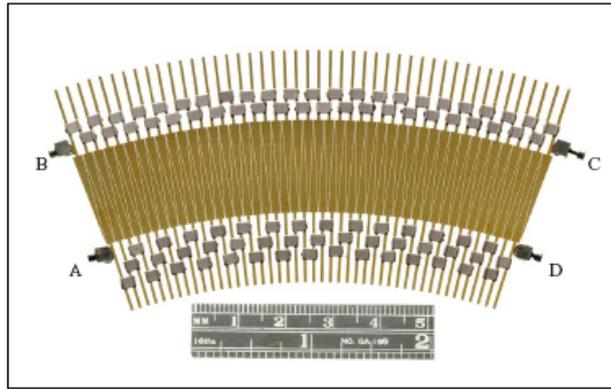


Рис.25. Двухкоординатный детектор.

По отношению величин зарядов на каждом из выходов можно определить точное место попадания иона, а следовательно его энергию и угол рассеяния. Сигналы с позиционно-чувствительного детектора подаются на четыре зарядо-чувствительных предусилителя. Затем усиливаются и оцифровываются. Координаты регистрируемого иона определяются из уравнений:

$$\theta = \frac{C + D}{A + B + C + D}$$

$$E = \frac{B + C}{A + B + C + D}$$

Схема обработки импульсов с позиционно-чувствительного детектора приведена в Приложении.

Пучок ионов из ускорителя после поворота в электромагнитном анализаторе на  $90^\circ$  и выделения необходимых ионов фокусируется с помощью квадрупольных линз и проходит через систему диафрагм. Диаметр пучка ионов на мишени составлял 0,5-1 мм.

Камера оборудована системой мониторинга (Рис.26). Пучок, попадающий в камеру, проходит между двумя параллельными пластинами, на которые с частотой 1МГц подается высокое отклоняющее напряжение. Отклоненный пучок попадает в цилиндр Фарадея, к которому подсоединен интегратор.

Исследуемый образец устанавливается на гониометрической системе. Гониометр осуществляет вращение образца вокруг трёх осей. Угловые перемещения производятся с помощью шаговых двигателей, управляемых с компьютера. Детектор и гониометр поддерживаются при высоком вакууме.

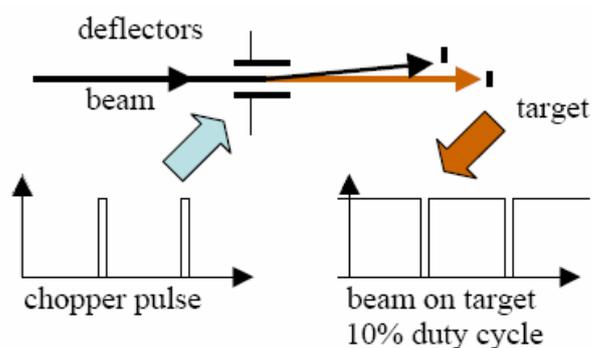


Рис.26. Система мониторинга.

Была проведена большая работа по сборке необходимых узлов, монтажу вакуумного оборудования, юстировке ионного тракта и запуску установки. Для калибровки напряжений на электростатическом анализаторе и микроканальной пластине, наладки системы сбора и оцифровки сигнала, производимой с помощью блоков САМАС, были произведены несколько экспериментов с образцами известного состава и толщины. Эксперименты проводились при энергии анализирующего пучка протонов 120 кэВ без включенной системы стабилизации пучка. Мишенью служила пленка с напыленным слоем золота толщиной 13нм, на алюминиевой подложке. Детектор располагался под углом рассеяния  $115^\circ$ . Потери энергии на мишени золота толщиной 13нм составляют  $\sim 16$  кэВ. Спектр, представленный на рис.27 - результат совмещения 15 различных спектров, полученных последовательным изменением напряжений на электростатическом анализаторе, поскольку диапазон перекрываемой детектором энергии, при постоянном напряжении на электростатическом анализаторе, составляет 2 кэВ.

Методика MEIS-TUBA позволяет исследовать образцы, с таким же высоким разрешением порядка монослоя как LEIS, но для больших глубин ( $\sim 100$  нм). Ожидаемое разрешение данного детектора по энергии 200 эВ при энергии анализирующего пучка протонов пучка в 200 кэВ. Для достижения данного разрешения требуется высокая стабильность анализирующего пучка. Размытость переднего фронта экспериментального спектра (рис.27) обусловлена относительно высокими пульсациями анализирующего пучка. В настоящее время производятся работы по улучшению стабильности энергии ускорителя КГ-500.

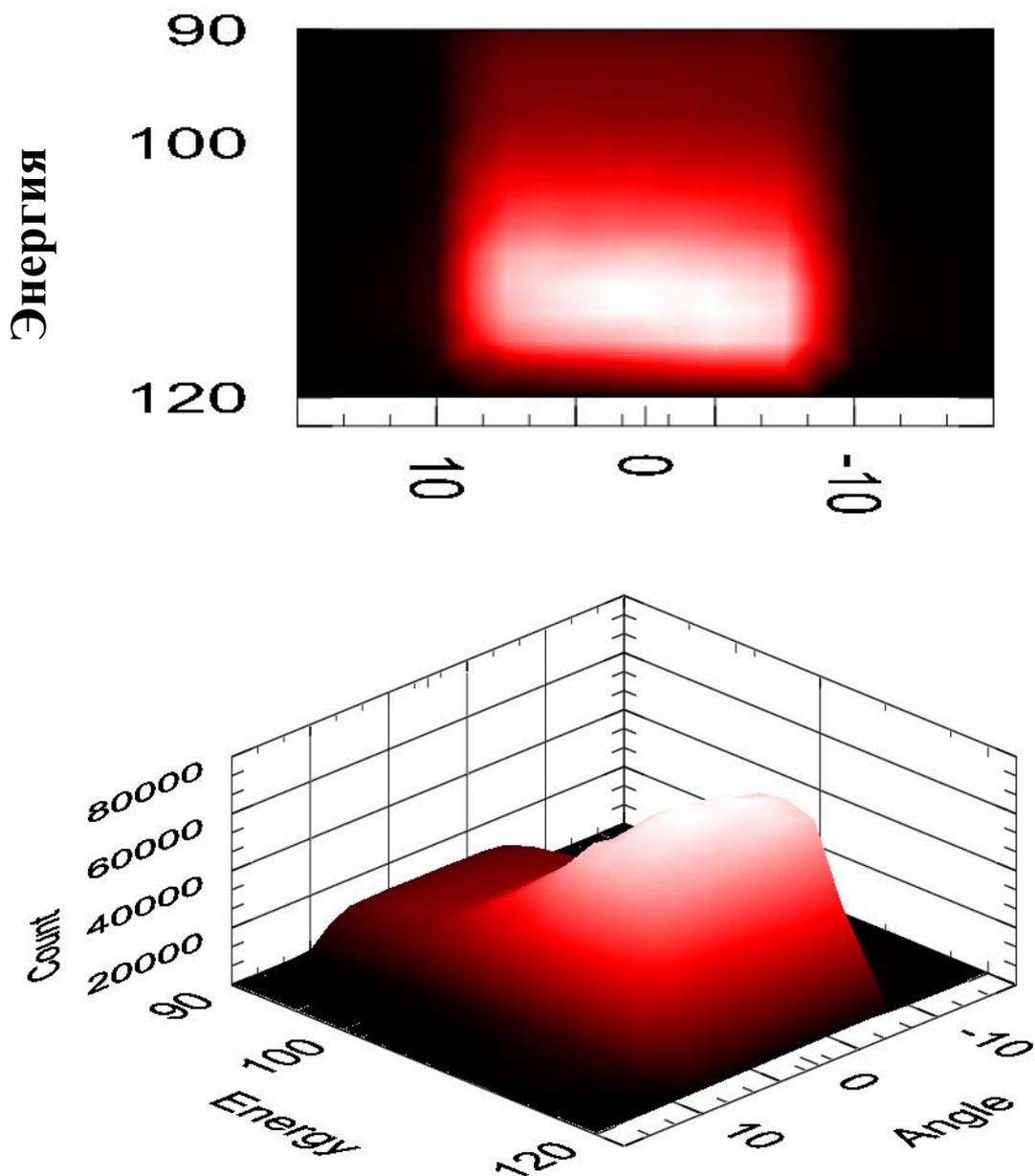


Рис.27. Спектры, полученные с помощью установки MEIS-TUBA, мишени с напыленным золотом толщиной 13 нм, на алюминиевой подложке.

### 3.4. Рост сверхтонких слоев Si на поверхности диэлектрика методом ИЛО

Для осаждения сверхтонких пленок Si на подложку из HfO<sub>2</sub>/Si использовался метод импульсного лазерного осаждения. Для анализа качества покрытия и определения минимальной толщины, при которой слой становится уже сплошным, использовался метод спектроскопии рассеяния медленных ионов. Зондирование производилось ионами He<sup>+</sup> с энергией 1000 эВ под углом рассеяния 125°. Предварительная калибровка скорости осаждения кремния проводилась методами РФЭС и РОР. Полученные спектры РМИ (рис. 28)

свидетельствуют о том, что уже при толщине слоя Si 1 нм покрытие становится сплошным. Таким образом, было получено экспериментальное доказательство возможности нанесения сверхтонких сплошных слоев толщиной 1 нм и выше. Для исследования возможных реакций между оксидом (HfO<sub>2</sub>) и осажденным кремнием, были произведены эксперименты по *in situ* исследованию поверхности структуры Si/HfO<sub>2</sub>/Si(100) методом СРМИ во в процессе вакуумного отжига образца. Обнаружилось, что при нагреве в течение 5 мин. до температуры 1050К на спектре СРМИ появляется пик Hf, что по-видимому свидетельствует о вскрытии поверхности HfO<sub>2</sub> в результате кристаллизации кремния и коалесценции зерен. При нагреве в течение 10 мин. до температуры 1100К, происходит деградация слоя HfO<sub>2</sub> и в конечном счете образование на поверхности слоя HfSix.

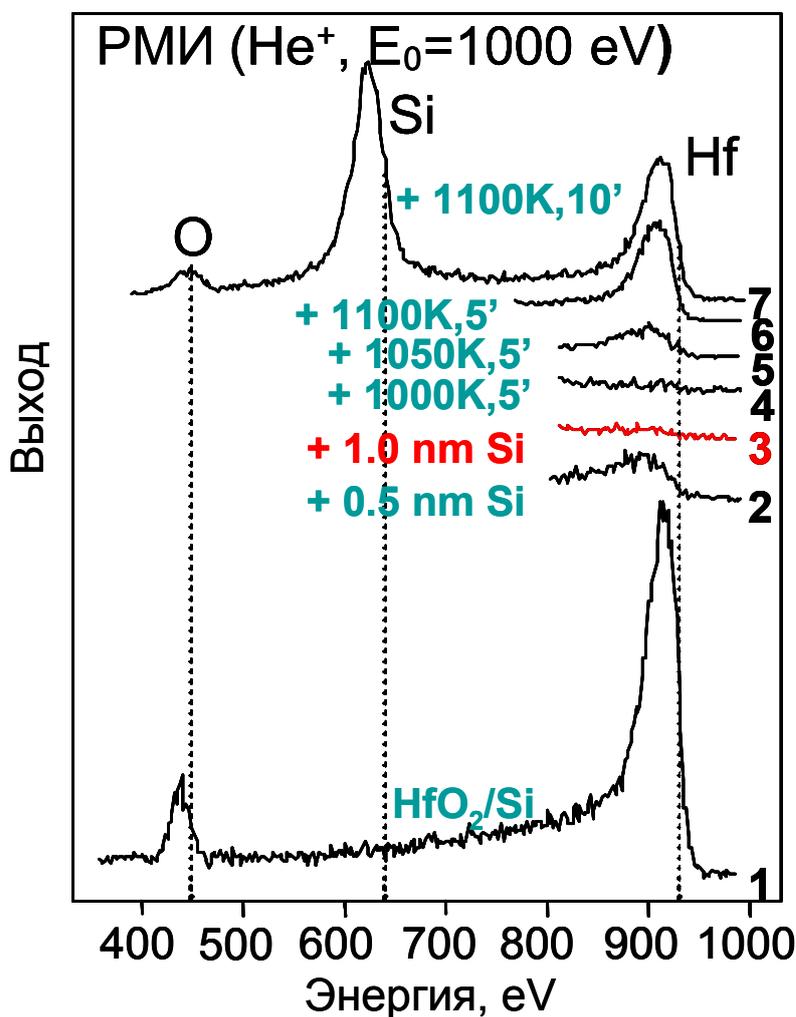


Рис.28. Спектры РМИ, снятые в процессе роста сверхтонкого слоя Si на HfO<sub>2</sub>/Si(100) и последующего отжига структуры.

### 3.5. Изготовление и исследование тонкопленочных образцов Ni-Si с переменным составом Ni/Si по поверхности

Методом ИЛО возможно получение сплавных образцов при чередовании осаждения субмонослойных покрытий различных элементов. В случае применения специально подобранной геометрии (рис. 29) возможно также получение образца с варьирующимся по поверхности образца составом, что может быть использовано в дальнейшем для исследования влияния элементного состава (стехиометрии) на различные свойства тонкопленочного покрытия.

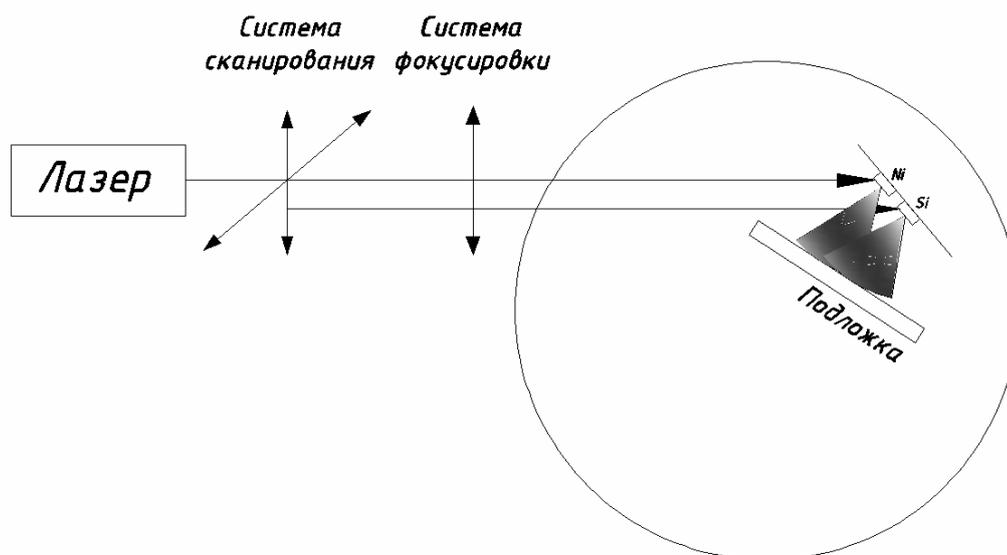


Рис.29. Получение образца с варьирующимся по поверхности образца составом.

В эксперименте, описываемом в данной работе, использовалось со-осаждение Ni и Si на подложку. Предварительная калибровка скоростей осаждения никеля и кремния производилась методом POP. Путем чередования строго заданного числа лазерных импульсов на мишенях Ni и Si осуществлялся рост сплавного слоя силицида, при этом геометрия взаимного расположения мишеней Ni, Si и подложки подбиралась таким образом, чтобы стехиометрия силицида на разных концах образца менялась в достаточно широких пределах.

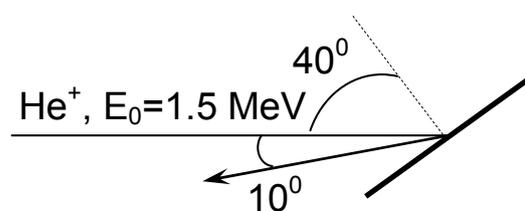


Рис. 30. Геометрия измерения методом POP.

Таблица 6. Значение стехиометрии и толщины силицида в различных точках образца.

Образец №	Стехиометрия $\text{Ni}_1\text{Si}_x$ , $x=$	Толщина, нм
1	2	25
3	2.4	40
5	1.8	40
7	1	50
9	1.1	70
11	1.1	70

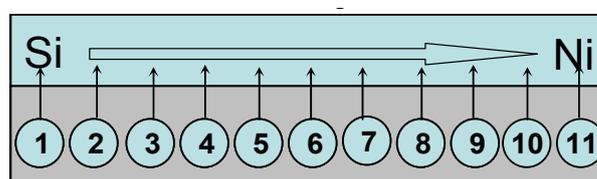


Рис.31. Нумерация областей образца Ni-Si/HfO<sub>2</sub>/Si.

Для определения толщины и стехиометрии образца (Ni-Si)/HfO<sub>2</sub>/Si(100) в различных точках использовался метод POP. Исследование методом POP производилось на экспериментальной установке на ускорителе типа Ван-де-Граф в НИИЯФ МГУ. Геометрия измерений представлена на рис.30. Энергия ионов He<sup>+</sup> составляла 1.5 МэВ. Спектры регистрировались в скользящей геометрии пучка для увеличения разрешения по толщине образца. На спектрах POP (рис.32) отчетливо видно, что величина пика Ni и Si в 750 и 580 каналах, соответственно, изменяется в зависимости от исследуемой точки образца, что свидетельствует о различии состава в этих точках. Полученные спектры анализировались с помощью программы RUMP, где моделировалось резерфордовское обратное рассеяние в многослойной структуре и основными варьируемыми параметрами были толщина и стехиометрия силицида. Значения параметров, при которых достигалось наилучшее соответствие между измеренными и симулированными спектрами POP в различных точках образца приведены в Табл.6.

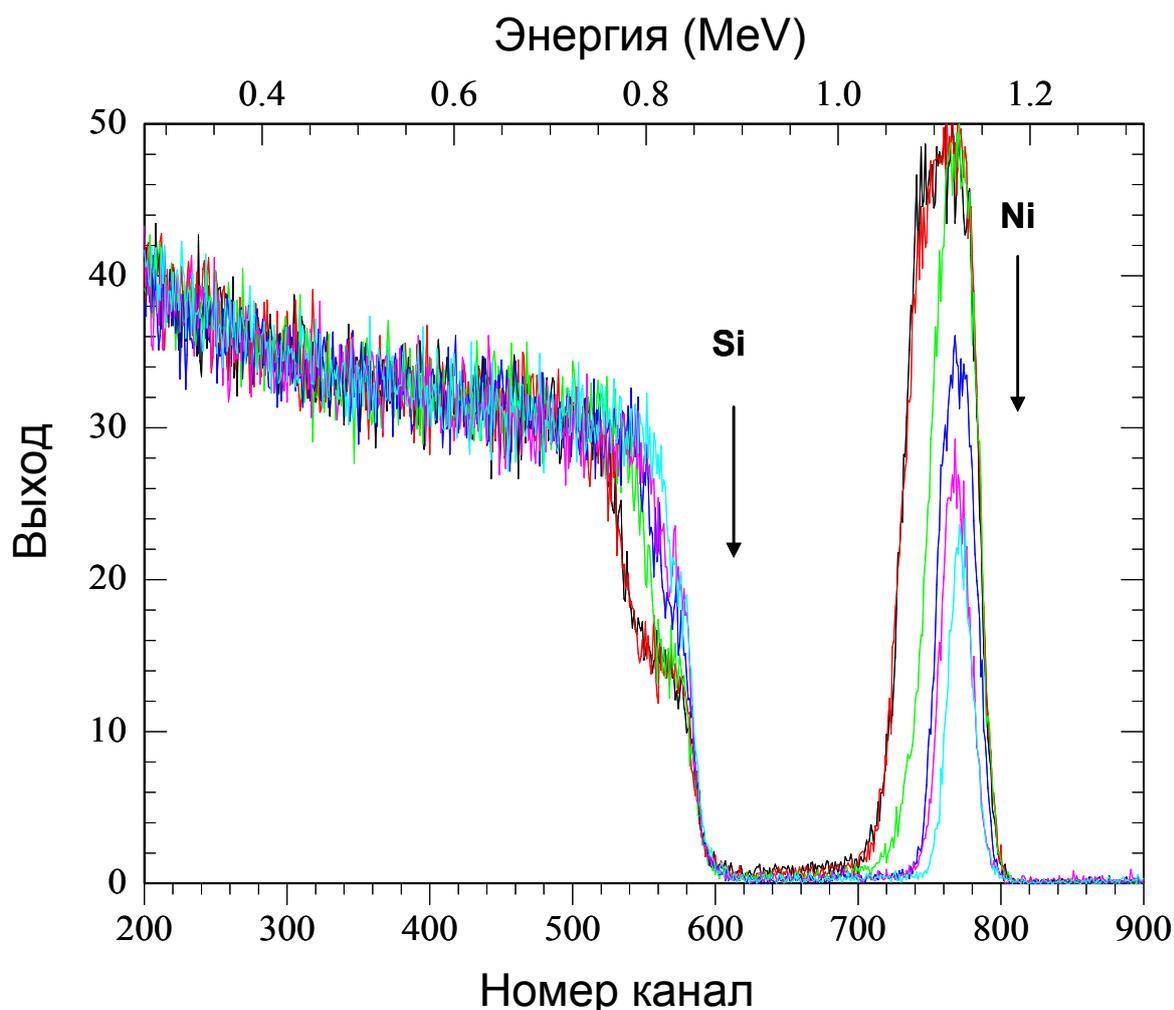


Рис.32. Данные РОР, снятые в различных точках образца (Ni-Si)/HfO<sub>2</sub>/Si(100) (ввиду отсутствия изменений между спектрами высокоэнергетическая часть спектра с пиком Hf не показана).

### 3.6. Данные РФЭС и вольт-фарадные характеристики образца

На рис.33 представлены энергетические диаграммы, объясняющие принцип измерения энергии связи в образце методом РФЭС. В случае исследования металлического образца (рис.33(а)), несмотря на то, что и образец, и анализатор заземлены, между поверхностью металлического образца и входом анализатора образуется («контактная») разность потенциалов. Это происходит из-за разности работ выхода металлов, из которых «изготовлены» анализатор и образец. Важно отметить, что в связи с вышеуказанным обстоятельством, для унификации экспериментальных результатов, полученных на разных приборах, энергия связи (binding energy, BE) электрона основного уровня отсчитывается от уровня Ферми. В случае, когда исследуется поверхность Si, уровень Ферми определяется типом примеси (рис.33(б)).

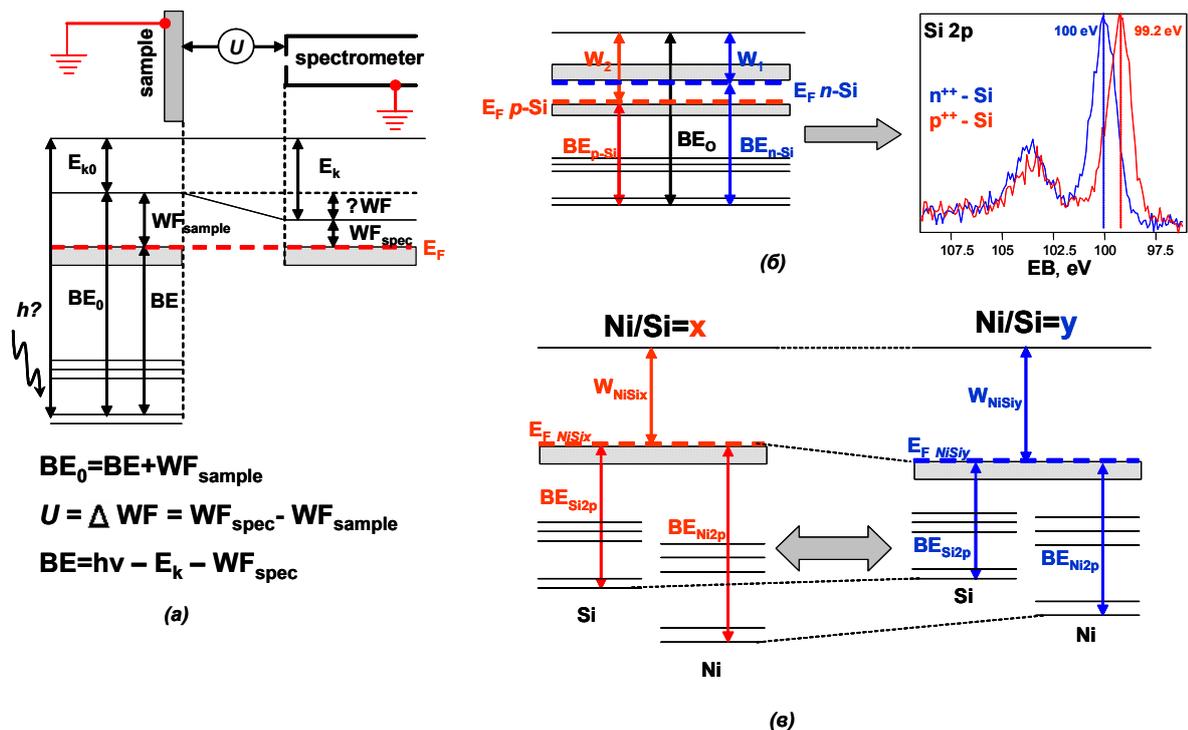


Рис. 33. Измерение энергии связи электронов остовных уровней в различных материалах.

Величина энергии связи для электронов остовного уровня определяется разностью энергий Ферми в каждом из случаев примеси, и фактически линия Si2p имеет разное положение для n- и p-Si (хотя химическая связь при этом разумеется одна и та же) В случае силицида металла, могут меняться как собственно уровни энергии остовных электронов, так и положение уровня Ферми, относительно которого они меряются в эксперименте РФЭС. При этом, отделить вклад двух компонентов в изменение положения пиов кремния и металла, в частности, никеля довольно сложно (рис.33(в)).

На рис.34 изображены спектры Si2p и Ni2p, снятые в различных областях образца (Ni-Si)/HfO<sub>2</sub>/Si(100) (линии Si2p нормированы). Видно, что положение пика Ni2p меняется в зависимости от исследуемой точки образца, в то время как для Si2p энергия связи (отсчитываемая от уровня Ферми силицида) остается постоянной. Таким образом, для линии Ni2p в силицидах с различной стехиометрией изменение BE может быть связано либо с изменением энергии остовного уровня никеля, либо с изменением уровня Ферми силицида, и необходимо провести дополнительные измерения независимым методом для определения вклада одного из 2-х компонентов. Что касается линии Si2p, изменение уровня Ферми в областях с различным составом силицида, по-видимому, скомпенсировано изменением энергии связи электронов остовных уровней.

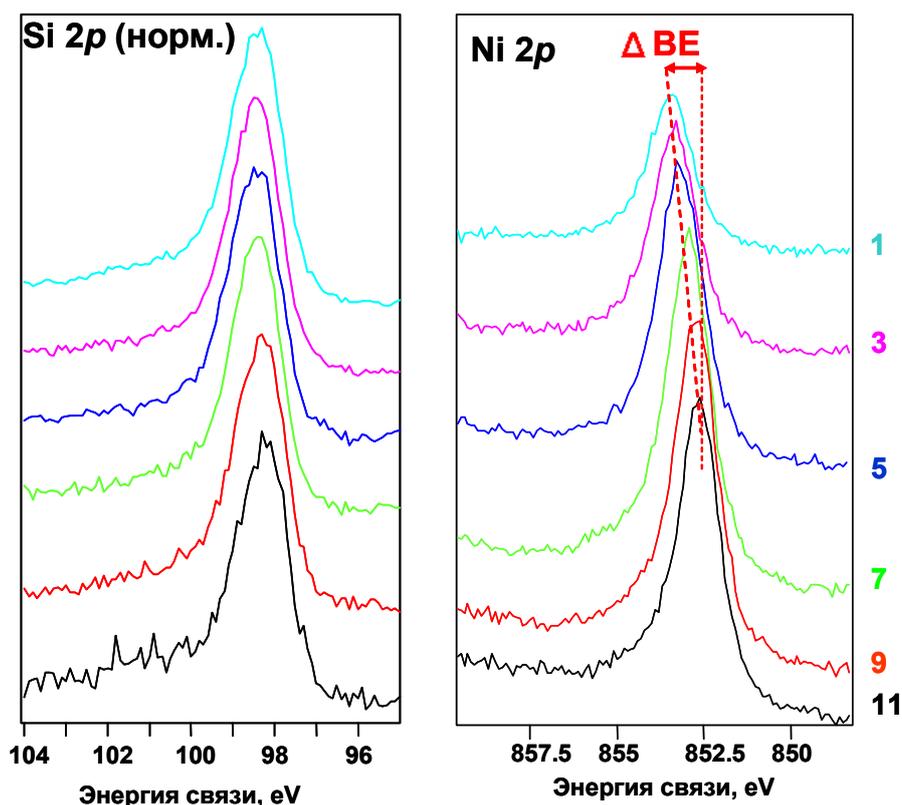


Рис.34. РФЭС линии Si2p и Ni2p, снятые в различных областях образца (Ni-Si)/HfO<sub>2</sub>/Si.

Для определения работы выхода независимым методом были проведены измерения вольт-фарадных характеристик образца в различных точках. На рис.35 представлены полученные вольт-фарадные кривые, снятые при частоте 100кГц. Экстаполируя наклонную прямую до пересечения с осью V, можно определить эффективную величину работы выхода, и зная положение уровня Ферми (тип проводимости) в кремнии подложки (в данном случае-акцепторный), рассчитать работу выхода для силицида с данным составом. (Здесь, правда, необходимо отметить, что в то время как метод РФЭС анализирует электронную структуру слоя Ni-Si в верхних 5 нм, C-V измерения дают информацию об области, контактирующей с диэлектриком HfO<sub>2</sub>.)

Изменение работы выхода для различной стехиометрии достигает 0.3eV для образцов с отношением Ni:Si в пределах от 1:2 до 1:1. Спад в левой части кривых C-V объясняется наличием утечек, так как в экспериментах, для приближения к реальным структурам, предполагаемых к применению в приборах нанoeлектроники, использовался сверхтонкий слой подзатворного диэлектрика HfO<sub>2</sub> толщиной 3 нм.

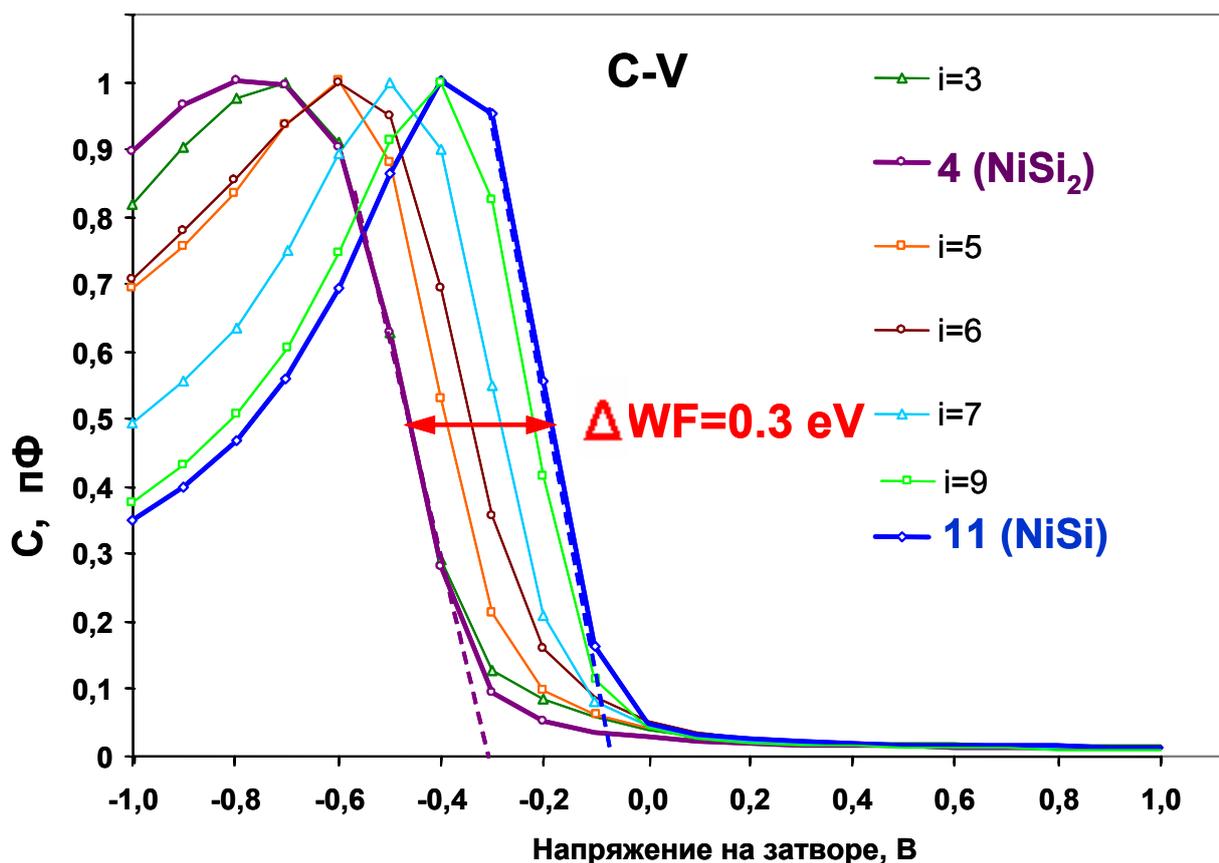


Рис.35. C-V кривые для структур (Ni-Si)/HfO<sub>2</sub>/Si(100), снятые в различных точках образца (см. Табл. 5).

### 3.7. Сравнение данных РФЭС и вольт-фарадных характеристик

На рис. 36 величины работы выхода, полученные из вольт-фарадных характеристик, сведены с данными энергии связи, полученными методом РФЭС. Величина работы выхода чистого никеля  $WF_{Ni}=5.1$  эВ взята из справочника [29]. Из рис.36 видно, что величина работы выхода, определенная с помощью этих двух различных экспериментальных методов, монотонно возрастает при увеличении количества Ni в силициде. Минимальная работа выхода была достигнута при соотношении Ni:Si как 1:2 и составляла  $WF_{NiSi_2}=4.4$  эВ, максимальная- при соотношении Ni:Si как 1:1  $WF_{NiSi}=4.8$  эВ. Необходимо также отметить, что из сравнения этих данных следует, что основной вклад в изменение BE при анализе силицидов методом РФЭС даёт изменение уровня Ферми (WF).

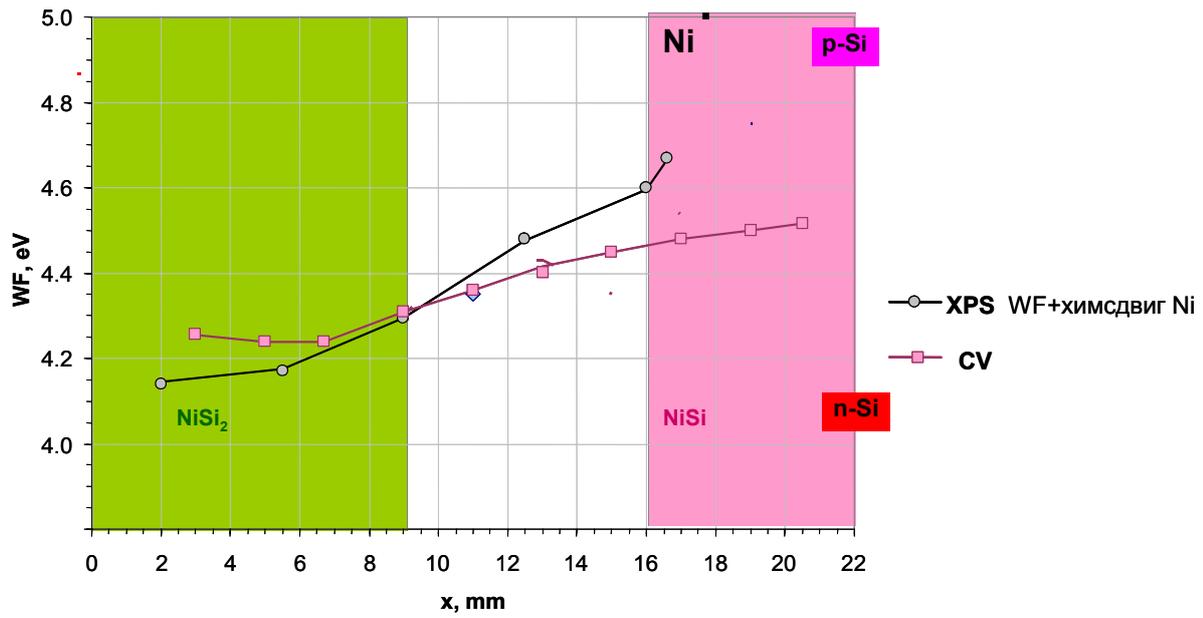


Рис.36. Сравнение экспериментальных данных, полученных методом РФЭС и С-V- метрией.

#### 4. Выводы

1. Экспериментально продемонстрирована возможность роста сверхтонких (~1 нм) аморфных слоев Si, а также, силицидов металлов заданного состава методом импульсного лазерного осаждения.
2. Обнаружена зависимость энергии связи для силицида никеля от элементного состава, которая пропорциональна количеству Ni в силициде.
3. Измерением вольт-фарадных характеристик на МДП-структуре (Ni-Si)/HfO<sub>2</sub>(3 нм)/p-Si(100) показано, что работа выхода меняется  $WF=4.2\div 4.5\text{eV}$  для слоев силицидов с составом Ni/Si от 0,5 до 1, соответственно.
4. Показано, что основной вклад в изменение энергии связи Ni2p составляет изменение работы выхода (уровня Ферми) силицида никеля.

\* \* \*

Считаю своим приятным долгом выразить глубочайшую благодарность научному руководителю кандидату физико-математических наук, В.С. Куликаускасу за руководство дипломной работой, неоценимую помощь в работе и обучении.

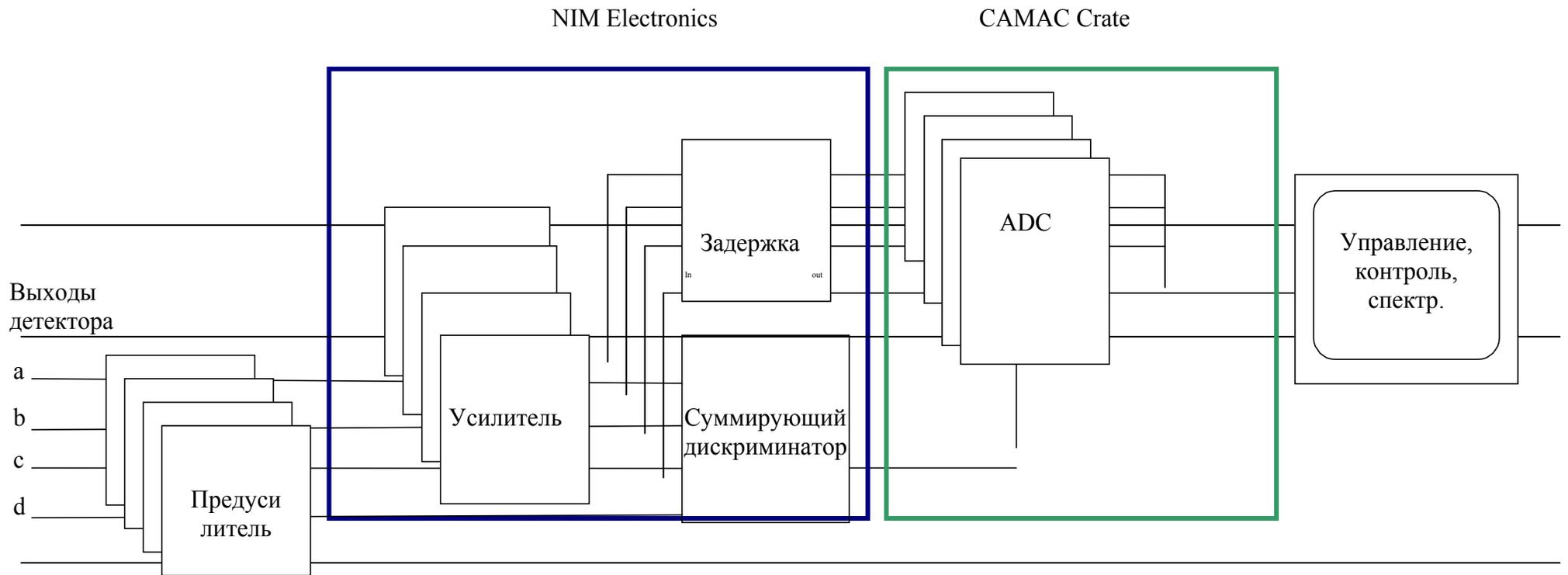
Я очень благодарен кандидату физико-математических наук А.В. Зенкевичу за огромную помощь и многочисленные консультации при выполнении этой работы.

Выражаю благодарность доктору физико-математических наук Н.Г. Чеченину и всем сотрудникам лаборатории за помощь при создании дипломной работы.

Автор выражает глубокую благодарность коллективу кафедры общей ядерной физики и заведующему кафедрой профессору Б.С. Ишханову.

## 5. Приложение

Схема обработки сигнала с позиционно-чувствительного детектора установки MEIS-TUBA.



## 6. Список литературы

---

- <sup>1</sup> International Technology Roadmap for Semiconductors (Semiconductor Industry Association, San Jose, CA, 2003 <http://public.itrs.net/Files/2003ITRS/PIDS2003.pdf>).
- <sup>2</sup> K. Takahashi, K. Manabe, T. Ikarashi, N. Ikarashi, T. Hase, T. Yoshihara, H. Watanabe, T. Tatsumi, and Y. Mochizuki, Dual workfunction Ni-silicide/HfSiON gate stacks by phase-controlled full-silicidation technique for 45nm-node LSTP and LOP devices, IEDM Tech. Dig., 2004.
- <sup>3</sup> D.A. Muller, T.Sorsch, S.Moccio et al. Nature(London) 399, 758(1999)
- <sup>4</sup> R.Rios and N.D. Arora, Tech.Dig.Int.Electron.Devices Meet. 1994, 613 (1994).
- <sup>5</sup> Yee-Chia Yeo, Tsu-Jae King, Chenming Hu Metal-dielectric band alignment and its implications for metal gate complementary metal-oxide-semiconductor technology, Journal of applied physics, vol 92, N 12, (2002)
- <sup>6</sup> W. Monch, J. Vac. Sci. Technol. B 14, 2985 (1996).
- <sup>7</sup> W. Monch, Phys. Rev. Lett. 58, 1260 (1987).
- <sup>8</sup> R. Garron, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 258, 1458 (1964).
- <sup>9</sup> R. E. Eastment and C. H. B. Mee, J. Phys. F: Met. Phys. 3, 1738 (1973).
- <sup>10</sup> S. Berge, P. O. Gartland, and B. J. Slagsvold, Surf. Sci. 43, 275 (1974).
- <sup>11</sup> J. Robertson, J. Vac. Sci. Technol. B 18, 1785 (2000).
- <sup>12</sup> Huicai Zhong, Shin-Nam Hong<sup>1</sup>, You-Seok Suh, Heather Lazar, Greg Heuss and Veena Misra, Properties of Ru-Ta Alloys as Gate Electrodes For NMOS and PMOS Silicon Devices, IEEE (2001)
- <sup>13</sup> Dae-Gyu Park, Tae-Ho Cha, Kwan-Yong Lim, Heung-Jae Cho, Tae-Kyun Kim, Se-Aug Jang, You-Seok Suh<sup>#</sup>, Veena Misra<sup>#</sup>, In-Seok Yeo, Jae-Sung Roh, Jin Won Park, and Hee-Koo Yoon, Robust Ternary Metal Gate Electrodes for Dual Gate CMOS Devices, IEEE (2001)
- <sup>14</sup> M.Qin et al., J.Electrochem.Soc., 148(5), p.G271, 2001
- <sup>15</sup> Kedzierski, J., D. Boyd, P. Ronsheim, S. Zafar, J. Newbury, J. Ott, C. Cabral, M. Jeong, and W. Haensch, Threshold voltage control in NiSi-gated MOSFETs through silicidation induced impurity segregation, IEDM Tech. Dig., 2003: p. 1331.
- <sup>16</sup> W.P.Maszara et al., IEDM Tech.Digest, p. 271, 2002
- <sup>17</sup> Yu. Lebedinskii, A. Zenkevich and E.P. Gusev, Monitoring of Fermi level variations at metal/high-k interfaceS with *in situ* X-ray Photoelectron Spectroscopy, NATO ARW “Defects in high-k dielectrics”, Springer, Ed. E. Gusev, 2005.
- <sup>18</sup> Н. Н. Рыкалин, А. А. Углов, Ф. Н. Кокора “Лазерная обработка материалов”  
Машиностроение, с. 315 (1975)

- 
- <sup>19</sup> Ю. А. Быковский, С. М. Сильнов, Е. А. Сотниченко, Б. А. Шестаков “Масс-спектрометрическое исследование нейтральных частиц лазерной плазмы” ЖЭТФ 93, 500-507 (1987)
- <sup>20</sup> А. В. Зенкевич Диссертационная работа “Структуро- и фазообразование в лазерно-осаждённых слоях силицидов металлов” 1997
- <sup>21</sup> P. C. Zalm “Some useful estimates for ion beam sputtering and ion plating at low bombarding energies” J. Vac. Sci. Tech., B2, 151-152 (1984)
- 22 Л.Фельдман, Д.Майер Основы анализа поверхности и тонких пленок, Издательство «Мир», (1989).
- <sup>23</sup> Д.Вудраф, Т.Делчар Современные методы исследования поверхности, Издательство «Мир», (1989)
- <sup>24</sup> P.Zagwijn Ga.delta-doping layers in silicon,(1993)
- <sup>25</sup> M.Copel Medium energy ion scattering for analysis of microelectronic materials, IBM J.Res.Develop. vol.44 no.4, (2000)
- <sup>26</sup> Тулинов А.Ф., Куликаускас ВС., Похил Г.П., Сироткин Е.И, Чеченин Н.Г. Электронная техника. Серия 7. 1986. вып. 1(134). с.75
- 27 Тулинов А.Ф., Чеченин Н.Г., Бедняков А.А. и др. Оборудование и методы, используемые в НИИЯФ МГУ для модификации и контроля свойств полупроводниковых и других материалов. Препринт НИИЯФ МГУ. М. 1988. №88-57/76. 24 с.
- 28 Doolittle L.R. Nucl. Inst. Meth. In Phys. Res. 1994. v.B84. p.497
- <sup>29</sup> Физические величины. Справочник под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова, Энергоатомиздат, Москва, 1991.