

# Физика и химия формирования межфазовой границы между диэлектриком и металлом

Е.О. Филатова\*, А.С. Конашук, С.С. Сахоненков

Санкт Петербургский государственный университет, физический факультет, Ульяновская ул., 3, Санкт Петербург, 198504

\*elenaofilatova@mail.ru

Экспериментально установлена природа поляризационного слоя на границе TiN/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si. Показано, что образование поляризационного слоя происходит в результате замещения атомов азота кислородом в электроде TiN и, как следствие, искажением октаэдрической симметрии окружения, характерной для TiN. Для состояний, связанных с образованием кислородных вакансий в структуре  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, действительно характерна некоторая преимущественная ориентация, но направление ориентации горизонтально (параллельно плоскости межфазовой границы), поэтому не может быть причиной образования дипольного слоя. Показана возможность управления составом и протяженностью переходного слоя на межфазовой границе диэлектрик/металл путем введения тонкого окисного слоя.

## Введение

Основной тенденцией современного развития высоких технологий является переход к нанометровому масштабу синтезируемых структур и слоев. Развитие нанотехнологий требует развития новых адекватных методов изучения и диагностики химического состава и атомного строения таких материалов и, особенно, многослойных наносистем, в которых возрастает роль межфазовых границ. Уменьшение топологических размеров многослойных структур ведет к существенному увеличению роли процессов, происходящих на межфазовой границе, таких как интердиффузия, окисление и химическая реакция, приводящих к формированию тонких интерслоев. Образовавшиеся промежуточные слои могут существенно влиять на основные характеристики приборов [1].

Методы рентгеновской спектроскопии при использовании синхротронного излучения имеют несомненный потенциал при исследовании наноструктурированных многослойных систем. Особенно следует выделить фотоэлектронную спектроскопию высоких энергий. Являясь неразрушающим методом, этот метод позволяет проводить исследования с высоким разрешением по глубине. Будет рассмотрен комплексный подход к изучению атомного и электронного строения как нанослоев, так и межфазовых границ (включая их протяженность) технологически важных TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si, HfO<sub>2</sub>/TiN/SiHfO<sub>2</sub>/B/TiN/Si (B: TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) систем. Все оксиды синтезированы методом молекулярного наслаивания.

## Обсуждение результатов

В работе изучен полный путь миграции кислорода в системе TiN/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si, т.е. перераспределение кислорода на границе как со стороны пленки  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и со стороны электрода TiN методами ближней тонкой структуры спектров поглощения при использовании разнополяризованного синхротронного излучения, фотоэлектронной спектроскопии и фотоэлектронной спектроскопии высоких энергий [2]. Установлено, что при нанесении металлического электрода (TiN) на изначально стехиометричную пленку  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> даже при сравнительно низкой температуре 300° - 400°С образуется дефицит кислорода в приповерхностном слое  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в результате его вымывания из пленки.

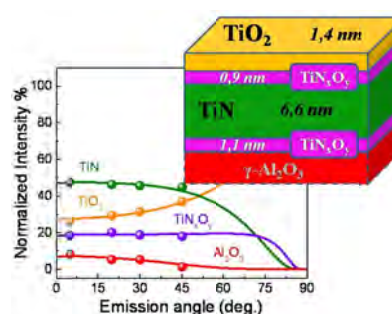


Рис. 1. Экспериментальные (кружки) и рассчитанные (кривые) с использованием пятислойной модели значения интенсивностей фотоэлектронных пиков, отвечающих различным слоям, образующих TiN/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si образец

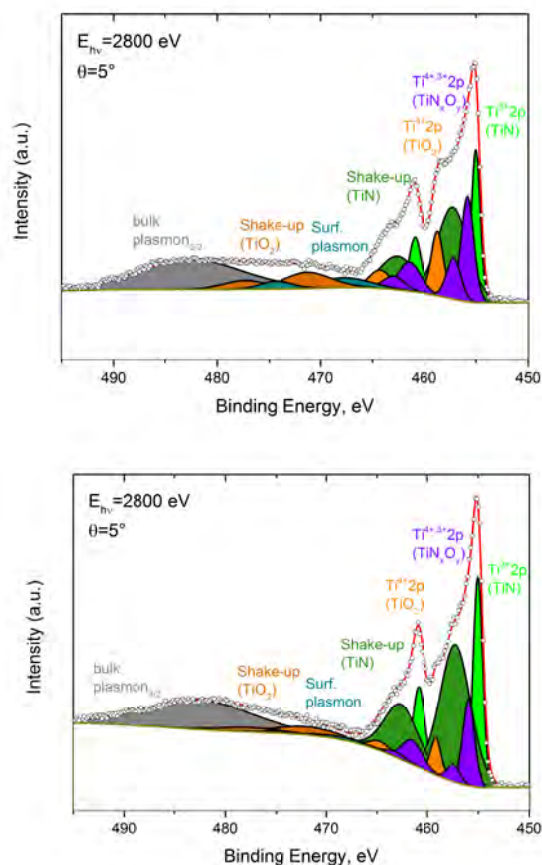
Показано, что для состояний, связанных с образованием кислородных вакансий в структуре  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, характерна некоторая преимущественная ориентация, причем направление ориентации горизонтально (параллельно плоскости межфазовой границы).

В этой связи образование кислородных вакансий в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  не может быть причиной образования дипольного слоя, приводящего к изменению эффективной работы выхода, и, как следствие, к изменению энергетического барьера, что опровергает существующее мнение.

Установлено, что поляризационный слой образуется в результате замещения атомов азота кислородом в электроде TiN и, как следствие, искажением октаэдрической симметрии окружения, характерной для TiN. Анализ электрода TiN выявил формирование преимущественно «растянутых» октаэдров в своей структуре с преимущественной ориентацией, имеющей ненулевую составляющую, перпендикулярную плоскости межфазовой границы (относительно границы раздела с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Показано, что перераспределение кислорода на межфазовой границе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$  приводит к формированию оксинитрида  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  со стороны TiN, при этом формирование оксида  $\text{TiO}_2$  не происходит. Обнаружено дополнительное окисление электрода в результате воздействия окружающей среды, приводящее к формированию помимо  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  оксида  $\text{TiO}_x$  на поверхности TiN. Результаты расчетов приведены на рис. 1: приведены экспериментальные (кружки) и рассчитанные (кривые) с использованием пятислойной модели значения интенсивностей фотоэлектронных пиков, отвечающих различным слоям, образующих  $\text{TiN}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  образец, в зависимости от угла эмиссии (при фиксированной энергии возбуждения 3010 эВ). Представлен процентный вклад каждого пика в общую суммарную интенсивность сигнала (сумма интенсивностей каждого пика составляет 100%). Выявленные закономерности важны для правильного предсказания величины энергетического барьера в системах оксид/металл.

Анализ систем на основе оксида гафния без/с тонким окисным слоем, введенным на границе  $\text{HfO}_2/\text{TiN}$ , указывает на формирование интерслоя на межфазовой границе, протяженность и состав которого сильно зависят от материала введенного слоя. Во всех изученных системах обнаружено формирование  $\text{TiO}_2/\text{TiN}_x\text{O}_y$  интерслоя. Установлено, что введение слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~2 нм) препятствует в значительной степени вымыванию кислорода из  $\text{HfO}_2$  (рис. 2, нижний). На границе формируется слой  $\text{TiO}_2(0.5\text{нм})/\text{TiN}_x\text{O}_y(0.8\text{нм})$ , обусловленный

созданием функциональных групп на поверхности TiN электрода, активных в последующем синтезе  $\text{HfO}_2$ . Введение слоя  $\text{TiO}_2$  (~1 нм) формирует наиболее протяженный слой  $\text{TiO}_2$  (толще, чем в исходной системе  $\text{HfO}_2/\text{TiN}$ ), существенно уменьшая толщину  $\text{TiN}_x\text{O}_y$ . В этом случае на границе формируется слой  $\text{TiO}_2(1.4\text{нм})/\text{TiN}_x\text{O}_y(1\text{нм})$  без учета толщины введенного слоя  $\text{TiO}_2$  (1 нм). Состав интерслоя в системе  $\text{HfO}_2/\text{TiN}$ , согласно проведенным расчетам,  $\text{TiO}_2(1\text{нм})/\text{TiN}_x\text{O}_y(1.7\text{нм})$ .



**Рис. 2.** Экспериментальный Ti2p фотоэлектронный спектр (кружки)  $\text{HfO}_2/\text{TiN}$  (верхний рисунок) и  $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$  (нижний рисунок) образцов, измеренный при энергии возбуждения 2800 эВ и угле эмиссии  $5^\circ$ . Разложение выполнено с помощью программы CASAXPS. Результирующая модельная кривая показана красным

## Литература

1. V.V. Afanas'ev et al. // Appl. Phys. Lett. V. 98, 132901 (2011).
2. E.O. Filatova, A.S. Konashuk, S.S. Sakhonenkov et. al. // Scientific Reports V. 7,4541(2017).