

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ОКСИДИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОВ НА КРЕМНИИ

Е. А. Тутов, С. В. Рябцев, В. А. Логачева, Е. Е. Тутов, Е. Н. Бормонтов, А. М. Ховив

Воронежский государственный университет

Окислительным отжигом тонких пленок олова, вольфрама, палладия и цинка на кремнии сформированы структуры металл—оксид—полупроводник и измерены их высокочастотные (1 МГц) вольт-фарадные и вольт-сиemensные характеристики. Последние представлены как динамические вольт-амперные характеристики. Для нестехиометрических оксидов олова, вольфрама и палладия обнаружены общие особенности в энергетическом спектре плотности поверхностных состояний.

ВВЕДЕНИЕ

В микроэлектронной технологии тонкие пленки металлов на кремнии помимо непосредственного применения используются для формирования силицидных или оксидных слоев различного функционального назначения. Исследование процессов образования соответствующих фаз и характеристик межфазных границ является актуальной научной и практической задачей.

Интерес к металлоксидным пленкам и структурам MeO_x/Si связан в значительной степени с развитием полупроводниковой сенсорики [1]. Для активно изучаемых в качестве сенсорных материалов высших оксидов металлов (ZnO , SnO_2 , WO_3 , TiO_2) характерным дефектом является дефицит аниона (кислорода) и наличие катионов металла в более низкой по сравнению со стехиометрической формулой степени окисления, что определяет электронный характер их проводимости.

Свойства тонких пленок могут существенно отличаться от свойств массивного материала. При уменьшении характеристического параметра объекта (размера кристаллита, толщины пленки) до значений, сравнимых с расстоянием туннелирования для электронов, экспериментально наблюдаются структурные аномалии и изменения фазового состояния. Возрастающий вклад поверхностной энергии делает термодинамически возможным и даже выгодным образование фаз с более высокой симметрией при более низких температурах и давлениях. В зависимости от метода получения металлоксидной пленки и последующих воздействий и обработка возможно формирование различных поли-

морфных модификаций таких оксидов, а также управление концентрацией и преобладающим типом дефектов в них.

Наряду с разнообразными вакуумными и невакуумными методами получения оксидных слоев значительный интерес представляет отжиг в кислородсодержащей атмосфере конденсированных металлических пленок, который отличается простотой и большой технологической гибкостью, а также предоставляет широкие возможности для исследования процессов взаимодействия металл—кислород.

Задача исследования фазо- и дефектообразования в металлоксидных пленках на кремнии имеет фундаментальный и прикладной аспекты. Первый заключается в получении информации о механизме и электронных процессах, сопровождающих окисление тонких пленок металлов. Второй состоит в возможности управления составом и микроструктурой пленки на стадии формирования вариацией температурных режимов оксидирования металла и сорбционно-десорбционным воздействием.

Прямые методы изучения структурно-фазовых характеристик металлоксидных пленок, к которым относится прежде всего дифракция рентгеновских лучей, могут быть дополнены измерением электрофизических характеристик гетероструктуры MeO_x/Si .

Исследование электрофизических характеристик структур металл—оксид—полупроводник (МОП) обычно включает измерение их высокочастотных вольт-фарадных характеристик (ВЧ ВФХ) в случае диэлектрических оксидных слоев и измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) на постоянном токе в случае оксидных слоев, обладающих относительно высокой проводимостью.

С расширением номенклатуры МОП структур различного назначения возрастает интерес к “диэлектрическим” материалам, функциональная реакция которых связана с изменением их электропроводности. Традиционный анализ механизмов токопереноса в структурах с такими материалами, имеющий целью определение величин барьеров на гетерограницах, концентраций собственных носителей заряда и ловушечных центров, основан на измерении статических ВАХ [2].

Скрытым недостатком этого подхода является невозможность прямого сопоставления ВАХ и ВФХ, так как в первом методе может быть получена интегральная информация об электрически активных состояниях в диэлектрике и на интерфейсах, имеющих существенно различные времена релаксации, не все из которых в силу кинетических ограничений будут проявляться в функциональных структурах, работающих на переменном токе различного диапазона частот или при импульсных воздействиях. Различие статических и динамических ВАХ обусловлено влиянием поверхностных состояний на гетерограницах и возможным нарушением функции распределения носителей заряда протекающим током, причем наблюдаются отклонения как в одну, так и в другую сторону [3].

Анализ статических ВАХ позволяет выяснить механизм активной проводимости, однако при эксплуатации МОП структур на переменном токе (или переменном напряжении) проводимость имеет преимущественно реактивный характер [4], поэтому динамические ВАХ представляют самостоятельное значение.

По отношению к кремнию широкозонные ($> 3 \text{ eV}$) металлоксидные полупроводники, толщина которых, как правило, не превышает дебаевской длины экранирования, проявляют себя как диэлектрики, и высокочастотные вольт-фарадные характеристики имеют типичный для структур металл—диэлектрик—полупроводник (МДП) вид [5].

Метод ВЧ ВФХ, в отличие от рентгеноструктурных исследований, может быть применен для изучения параметров оксидов в аморфном состоянии, обладает большей локальностью анализа, дает наглядную информацию об электронных состояниях на межфазной границе кремний/оксид.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе представлены ВЧ ВФХ и динамические ВАХ структуры SiO_2/Si , а также приведены результаты исследования структур металл—оксид—полупроводник, полученных окислением тонких пленок олова, вольфрама, палладия и цинка на кремнии. Пленки металлов наносили на подложки магнетронным распылением металлических мишеней на постоянном токе в плазме аргона. Оксиды SnO_{2-x} , WO_{3-x} и ZnO являются полупроводниками n -типа проводимости, а оксид PdO_x — p -типа.

В качестве модельного объекта рассмотрим сначала реакцию на воздействие импульсного электромагнитного излучения (ЭМИ) наиболее изученной и наиболее важной структуры SiO_2/Si [6,7], тем более, что естественный оксидный слой с кремниевой подложки мы не удаляли и при формировании описываемых ниже МОП структур, и именно он определял достаточно высокое качество гетерограниц в этих структурах.

Представляемые далее результаты получены с использованием методики высокочастотных вольт-фарадных характеристик в стационарном режиме с помощью автоматизированной установки на базе измерителя иммитансов Е7-12 (частота тестового сигнала 1 МГц, амплитуда 25 мВ). Все измерения проведены при температуре 295 К.

Воздействие импульсного электромагнитного излучения СВЧ диапазона на МДП структуры может индуцировать как кратковременные, так и необратимые изменения в объеме материалов и на границе раздела слоев, связанные с перестройкой дефектной структуры, спектра ПС, возникновением токов утечки и влияющее на величину порогового напряжения полевых структур.

Экспериментальные результаты (рис. 1) свидетельствуют о том, что даже в наилучшей из гетероструктур полупроводник/диэлектрик SiO_2/Si имеются метастабильные дефекты, перестройка которых под действием различных внешних факторов может приводить к тому, что наблюдаемые вольт-фарадные характеристики структур становятся неравновесными: в режиме обеднения полупроводника основными носителями заряда инверсионный слой не образуется, а при прямом смещении через диэлектрик протекает сквозной ток.

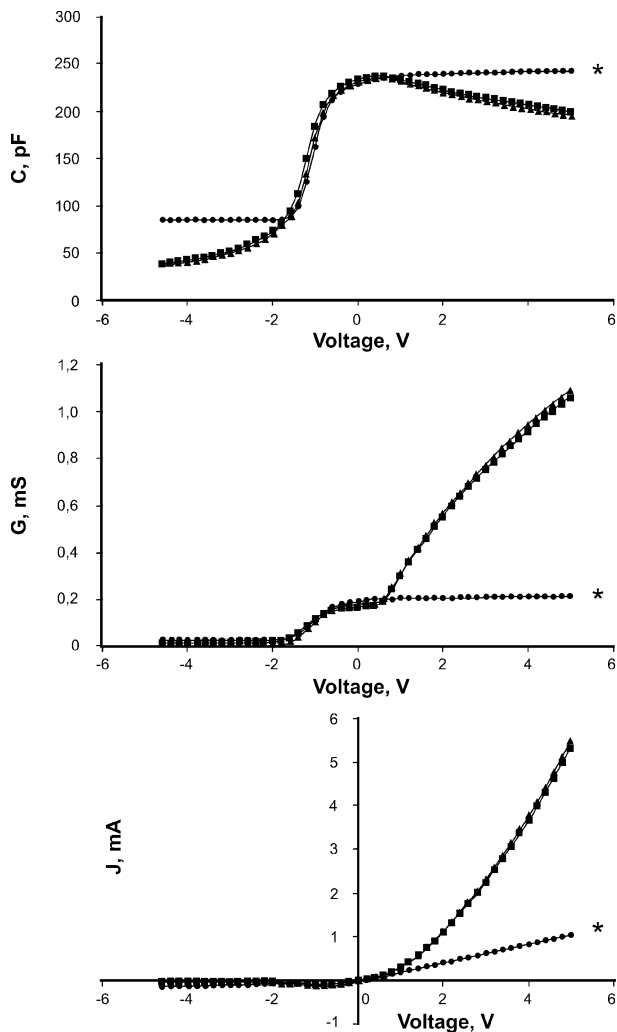


Рис. 1. Высокочастотные вольт-фарадная, вольт-сименсная и вольт-амперная характеристики структуры Al/SiO₂/n-Si до (*) и после воздействия импульсного ЭМИ

Отклонения первого типа от равновесных C—V характеристик могут быть как необратимыми, так и иметь динамический характер — проявляться только под внешним воздействием и возвращаться к исходному (метастабильному) состоянию после прекращения воздействия. Отклонения второго типа свидетельствуют о неудовлетворительном качестве диэлектрика и обычно не рассматриваются.

Для гетероструктур кремний / неупорядоченный широкозонный полупроводник неравновесные C—V характеристики скорее норма, чем отклонение [8]. И в этом случае метод вольт-фарадных характеристик позволяет получать очень наглядную качественную, а в ряде случаев и количественную информацию об электронных процессах в неупорядоченных материалах при различных внешних воздействиях.

Изучение оксидирования пленок олова на кремнии методом рентгеновской дифракции позволяет обнаружить формирование нанокристаллических фаз β -Sn, оксидов SnO, Sn₃O₄ и SnO₂ различных полиморфных модификаций, а также перераспределение их статистической доли в процессе отжига, давая усредненную картину результатов процесса. Большинство промежуточных фаз системы Sn—O, лежащих в области составов Sn—SnO₂ (за исключением SnO₂ тетрагональной модификации), являются метастабильными, и многие их характеристики надежно не определены.

В соответствии с представлениями термодинамики необратимых процессов состав продуктов реакций в таких пленках определяется условиями наиболее быстрого снижения свободной энергии в области реакции, причем результат зависит как от температурных режимов отжига, так и от толщины исходной пленки металла. Измерение ВЧ ВФХ образующихся МОП структур дает возможность оценить качество и разброс параметров оксидного слоя по поверхности подложки, в том числе и для аморфных фаз оксидов.

На рис. 2 представлена ВЧ ВФХ структуры In-Ga/SnO_x/n-Si с пленкой диэлектрика, полученной окислением исходного слоя олова толщиной 120 nm на воздухе.

На C—V-кривой наблюдается характерный максимум, соответствующий перезарядке высокоэнергетического уровня быстрых поверхностных состояний. По аналогии с вакуумно-конденсированными пленками WO_{3-x} [9, 10], появление этого максимума мы связываем с электронными дефектами типа ионов олова низкой степени окисления (Sn²⁺) в матрице SnO₂. Плотность этих состояний N_{SS} составляет $2,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. С повышением температуры отжига этот максимум уменьшается, и для 975 K, когда преобладает фаза высшего оксида SnO₂ тетрагональной модификации, на ВФХ в этой области имеется лишь незначительный перегиб.

Исследование ВЧ ВФХ, отражающих, фактически, энергетическую плотность занятых электронных состояний на гетерогранице кремний/оксид, хорошо дополняет результаты оптической спектроскопии тех же пленок SnO_x. Спектры поглощения [11, 12] также показывают наличие максимума при энергиях, меньших ширины запрещенной зоны SnO₂, кото-

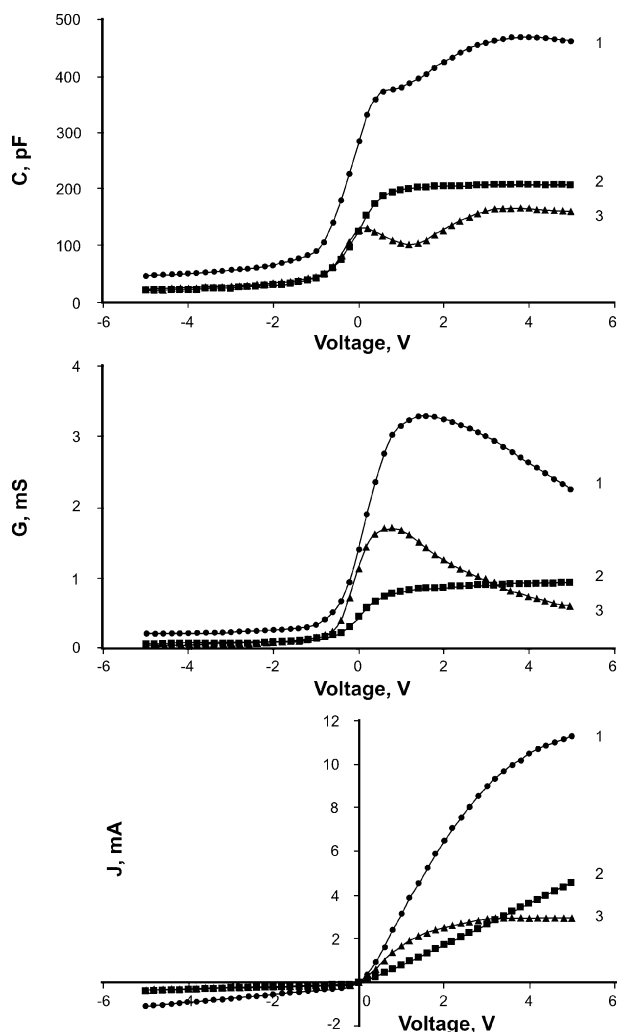


Рис. 2. Высокочастотные вольт-фарадная, вольт-сименсная и вольт-амперная характеристики структуры $\text{In-Ga/SnO}_x/n\text{-Si}$, в зависимости от режима термообработки: (1) — 5 ч, 450 °С, (2) — 4 ч, 700 °С, (3) — 10 ч, 280 °С

рый, благодаря результатам $C-V$ -метрии, можно интерпретировать как электронный дефект (полоса “примесного” поглощения).

В отличие от вакуумной конденсации аморфного триоксида вольфрама, формирование WO_{3-x} оксидированием пленки металла на кремнии приводит к образованию многофазных слоев поликристаллических оксидов с широким диапазоном локальной нестехиометрии. Тем не менее, ВЧ ВФХ структур $\text{Ni/WO}_{3-x}/\text{Si}$ (рис. 3) имеют большое сходство с ранее изученными, включая особенности в спектре плотности поверхностных состояний.

Отметим тот факт, что для разных методов формирования оксидных слоев МОП структуры имеют близкие зарядовые характеристики гра-

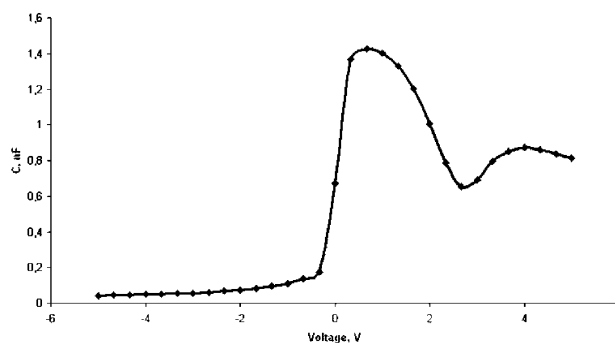


Рис. 3. ВЧ ВФХ структуры $\text{Ni/WO}_x/\text{Si}$. Толщина исходной пленки вольфрама 400 нм. Термообработка в потоке кислорода при температуре 825 К в течение 1 часа

ницы раздела, что подтверждает наши выводы об определяющей роли начальной стадии образования интерфейса и естественного подслоя оксида кремния.

Для кремниевых МОП структур металлоксидные слои выступают в роли диэлектрика, однако для сенсорных применений таких структур с активным подзатворным оксидом важно иметь возможность выбора материалов с n - и p -типом проводимости.

Рассмотренные оксиды SnO_{2-x} и WO_{3-x} являются яркими представителями достаточно широкой группы электронных полупроводников. Металлоксидных полупроводников p -типа известно гораздо меньше. На рис. 4 показаны ВФХ структуры $\text{In-Ga/PdO}_x/\text{Si}$, полученной окислением пленки палладия толщиной 100 нм на кремниевой подложке.

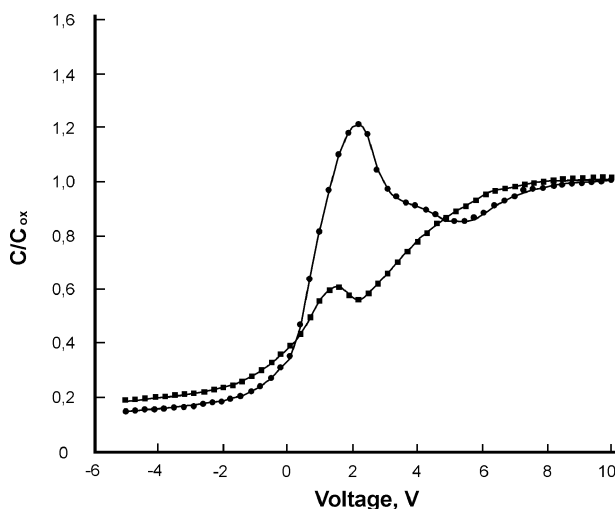


Рис. 4. Приведенные ВЧ ВФХ структуры $\text{In-Ga/PdO}_x/\text{Si}$, полученной окислением пленки палладия толщиной 100 нм

Металлический палладий в сенсорике используется достаточно широко как каталитически активная добавка для повышения чувствительности других материалов, главным образом в сенсорах водорода. О применении оксида палладия — термодинамически неустойчивого нестехиометрического соединения — как материала для сенсоров в литературе практически ничего не известно. Полученные нами пленки оксида проявляли свойства дырочного полупроводника.

МОП структуры с такими пленками отличаются гораздо более высокой плотностью поверхностных состояний по сравнению со всеми рассмотренными в настоящей работе. На фоне непрерывного спектра поверхностных состояний проявляется заметный моноэнергетический уровень. О структурной природе этих состояний пока сложно сделать определенные заключения.

Обсудим общие закономерности ВФХ МОП структур с пленками смешанного фазового состава (нестехиометрическими). Присутствие в фазе высшего оксида WO_3 ионов вольфрама пониженной степени окисления (W^{5+} и/или W^{4+}) является характерным электронным дефектом, приводящим к появлению моноэнергетического уровня быстрых поверхностных состояний на гетерогранице кремний / оксид (рис. 3). Подобный вид ВЧ ВФХ МОП структур наблюдается и для нестехиометрических оксидов других металлов — олова (рис. 2) и палладия (рис. 4).

Максимальное значение емкости моноэнергетических поверхностных состояний, равное $q^2 N_t / (4kT)$, где q — заряд электрона; N_t — концентрация поверхностных состояний на моноуровне; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура, наблюдается при совпадении уровня Ферми на поверхности кремния с энергетическим положением моноуровня. Величина N_t для структуры Si/PdO_x составляет $(1-3) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Плотность этих состояний для структуры Si/WO_{3-x} имеет величину порядка 10^{11} см^{-2} .

Название “моноуровень” несколько условное, поскольку ширина максимума на ВФХ на половине его высоты для всех трех структур более чем на порядок превышает теоретическую величину ($\sim 4kT/q$) термического размытия уровня. Это свидетельствует о достаточно широком энергетическом диапазоне этих “мо-

ноуровней”, тем не менее выделяющихся на фоне обычного непрерывного спектра поверхностных состояний.

Для последнего из исследованных оксидов металлов — оксида цинка ZnO, материала для полупроводниковых газовых сенсоров с *n*-типом проводимости, — ВЧ ВФХ МОП структур не имели специфических особенностей для всего достаточно широкого диапазона температур оксидирования металла на кремнии (рис. 5).

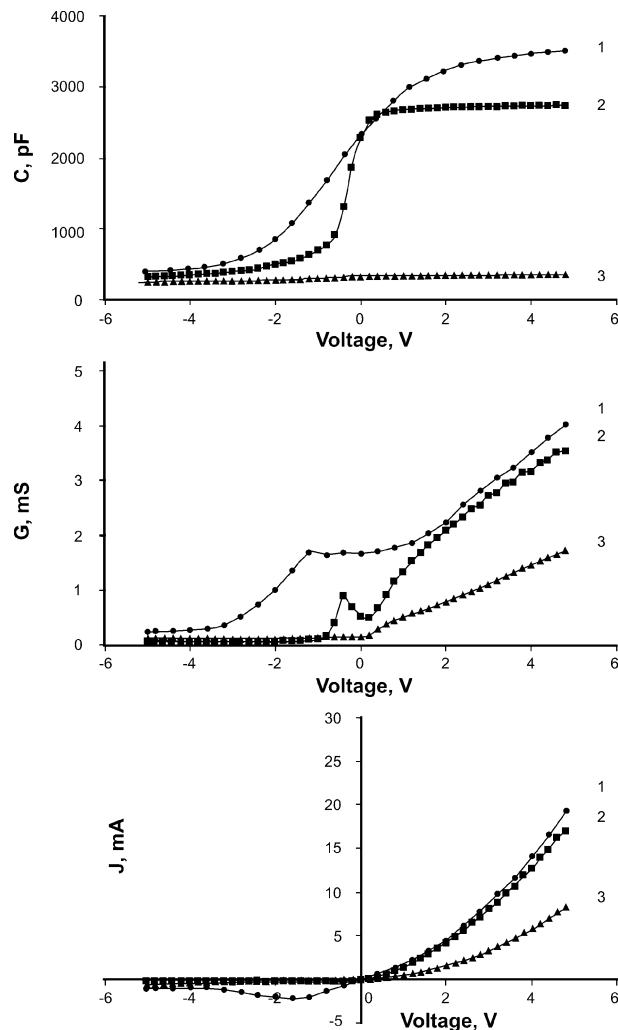


Рис. 5. Высокочастотные вольт-фарадная, вольт-сименсовая и вольт-амперная характеристики структуры In-Ga/ZnO/*n*-Si, полученной окислением пленки цинка толщиной 100 нм. Термообработка на воздухе при температурах 400 °С (1), 600 °С (2), и 900 °С (3)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кремниевые МОП структуры с поликристаллическими пленками оксидов металлов отличаются достаточно высоким качеством зарядовых характеристик границы раздела полупроводник/оксид, сопоставимым с параметрами

структуры SiO₂/Si (за исключением оксида палладия). Наблюдаемое практически для всех структур глубокое неравновесное обеднение при отрицательном смещении объясняется относительно высокой проводимостью оксидов, при которой неосновные носители заряда в кремнии не в состоянии накопиться в достаточном количестве, чтобы возник инверсионный слой.

Тонкопленочные оксиды металлов могут найти применение в качестве альтернативных диэлектриков для будущих поколений МОП полевых структур в силу более высокой по сравнению с диоксидом кремния величины диэлектрической проницаемости, которая в зависимости от характера субструктурного упорядочения может меняться в широких пределах.

Некоторые сенсорные свойства оксидов SnO₂ и NiO как модельных металлоксидных полупроводников *n*- и *p*-типа проводимости исследованы в работах [13, 14]. Роль электронных состояний, связанных с дефектами стехиометрии, в функциональных структурах с металлоксидными пленками требует специального изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев Р.Б., Рябова Л.И., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 10. С. 1019—1038.
2. Тутов Е.А., Тума Ф.А., Кукуев В.И. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 4 (Поступила в редакцию).
3. Стриха В.И., Бузанева Е.В., Радзиевский И.А. Полупроводниковые приборы с барьером Шоттки (физика, технология, применение). М.: Сов. радио. 1974. — 248 с.
4. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Т. 1. М.: Мир. 1984. — 456 с.
5. Тутов Е.А. // Сенсор. 2005. № 5. С. 2—12.
6. Терехов В.А., Тутов Е.А., Манько А.Н., Домашевская Э.П. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. № 1. С. 86—90.
7. Терехов В.А., Манько А.Н., Бормонтов Е.Н., Левченко В.Н., Требунских С.Ю., Тутов Е.А., Домашевская Э.П. // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 12. С. 1435—1438.
8. Тутов Е.А., Рябцев С.В., Тутов Е.Е., Бормонтов Е.Н. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 12. С. 65—68.
9. Тутов Е.А., Кукуев В.И., Баев А.А., Бормонтов Е.Н., Домашевская Э.П. // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 7. С. 117—124.
10. Tutov E.A., Baev A.A. // Applied Surface Science. 1995. Vol. 90. P. 303—308.
11. Ховив А.М., Лукин А.Н., Логачева В.А., Касаткина Е.В., Бобрешов И.В., Рябцев С.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 1. С. 89—97.
12. Домашевская Э.П., Рябцев С.В., Тутов Е.А., Юраков Ю.А., Чувенкова О.А., Лукин А.Н. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 18. С. 7—12.
13. Рябцев С.В., Тутов Е.А., Лукин А.Н., Шапошник А.В. // Сенсор. 2001. № 1. С. 26—30.
14. Рябцев С.В., Тутов Е.А., Бормонтов Е.Н., Шапошник А.В., Иванов А.В. // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 7. С. 869—873.