

02

Диагностика технологии оксидов титана и гафния методами люминесценции

© С.В. Булярский, Г.Г. Гусаров, А.А. Дудин, Д.А. Коива, К.И. Литвинова

Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН,
119991 Москва, Россия
e-mail: bulyar2954@mail.ru

Поступила в редакцию 05.09.2022 г.

В окончательной редакции 18.11.2022 г.

Принята к публикации 14.12.2022 г.

Показана роль вакансий кислорода в формировании полос люминесценции оксидов титана и гафния, а также продемонстрирована связь интенсивности полос люминесценции с условиями синтеза пленок этих материалов. Сделан вывод, что фотолюминесценция является очень чувствительным методом диагностики состава оксидов. Полосы люминесценции 2.45 eV в оксиде титана и 2.91 eV в оксиде гафния позволяют анализировать изменение состава пленок при различных технологических условиях их получения.

Ключевые слова: вакансии кислорода, оксид титана, оксид гафния, фотолюминесценция.

DOI: 10.21883/OS.2023.01.54533.4086-22

1. Введение

С уменьшением транзисторов до наноразмеров растет интерес к high-K-диэлектрикам, в том числе оксиду титана и гафния, а также их твердым растворам, для использования их в качестве подзатворных диэлектриков [1,2]. При этом на первый план выходят высокая диэлектрическая проницаемость и большое удельное сопротивление [3]. Многочисленные исследования показывают, что проводимость оксидов осуществляется с участием собственных точечных дефектов и в первую очередь вакансий кислорода [4–8]. В связи с этим диагностика влияния вакансий кислорода на электрические свойства оксидов становится важной задачей. Метод Оже является широко распространенным для анализа состава вещества, однако точность его недостаточна для определения концентрации вакансий. Более сложным, но точным методом является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФС) [9]. РФС позволяет по площади пика оценить концентрацию дефектов при условии учета побочных факторов расчетным способом. Чувствительность метода достаточна и составляет 0.1 at%. Недостатком этого метода является сложность и высокая стоимость установки для его реализации.

В связи с этим для отработки технологии необходим более простой и экспрессный метод диагностики, тем более что при этом нет необходимости в определении точной концентрации вакансий. Важно проследить тенденции их изменения при вариации параметров технологических процессов. Для этой цели полезен метод фотолюминесценции, который позволяет идентифицировать присутствие вакансий и достаточно просто отслеживать влияние технологических факторов на их содержание.

Люминесценция оксидов исследована достаточно хорошо. Вакансии кислорода в оксиде титана создают полосы излучения с энергией максимума полосы 2.4 eV [10,11]. Фотолюминесценция в наноструктурах TiO_2 возникает за счет донорно-акцепторного механизма [12]. Полоса с максимумом излучения в области 1.2 eV обусловлена ионами Ti^{3+} [13]. Ее природа связана с рекомбинацией свободных дырок с электронами, которые захвачены на данные ловушки. Полоса люминесценции в области 1.4 eV обусловлена ионами междоузельного титана Ti^{4+} [14]. Как показано в работе [15], широкие пики инфракрасной люминесценции 1.87 и 1.47 eV возникают благодаря междоузельному Ti_i^{4+} , а полоса 1.21 eV связана с Ti^{3+} -дефектом. Красная полоса (2.05 eV) является рекомбинацией свободных дырок с электронами на ловушках и может быть обусловлена комплексами междоузельного титана и вакансии кислорода [15]. Фотолюминесценция оксида гафния преимущественно связана с вакансией кислорода, а ее полосы излучения интерпретированы в работе [16].

В настоящей работе устанавливается связь между параметрами проведения технологических процессов и интенсивностью свечения полос люминесценции в оксидах.

2. Экспериментальные результаты

2.1. Синтез пленок

Пленки оксида титана состава TiO_x были синтезированы посредством магнетронного распыления титановой мишени в атмосфере аргона и кислорода на термически окисленные пластины монокристаллического кремния *n*-типа. Синтез проводился в течении 3 h, толщина пленок составляла 1.7 μm . Рабочее давление в рабочей

Таблица 1. Результаты измерения стехиометрического состава пленок титана методом Оже при мощности магнетронного разряда 300 W и различных парциальных давлениях кислорода в реакционной камере

№	W, W	p_{O_2} , mTorr	O, at%	Ti, at%	Ti/O
1	300	0.33	52	22	0.92
2	300	0.43	62	7	0.61
3	300	0.45	64	4	0.56
4	300	0.48	65	3	0.54
5	300	0.51	66	1	0.51

камере (p_{tot}) поддерживалось на уровне $2 \cdot 10^{-4}$ mmHg. Подача рабочих газов в камеру осуществлялась при помощи двух автоматических регуляторов расхода газа с точностью задания и поддержания состава газовой смеси $\pm 0.8\%$. Поток аргона составлял $20 \text{ cm}^3/\text{min}$, а кислорода $X \text{ cm}^3/\text{min}$, где X — изменялось от 3 до $6 \text{ cm}^3/\text{min}$. Поток газов в реакторе создают определенное парциальное давление, которое рассчитывалось (например, парциальное давление кислорода p_o^g) по формуле:

$$p_o^g = \frac{J_o^g}{J_{Ti}^g + J_o^g + J_{Ar}^g} p_{tot},$$

где J_i^g — величина потока каждого из компонентов в реакторе.

Пленки оксида гафния осаждались на подложку окисленного монокристаллического кремния (КЭМ) методом атомно-слоевого осаждения. При этом температура подложки изменялась в каждом из экспериментов от 150 до 350°C . Синтез осуществлялся последовательной подачей прекурсора $\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ (TDMAN) в течение 0.4 s и H_2O в течение 0.01 s. Толщина пленки 10 nm достигалась последовательным повторением подачи прекурсора, промывки аргоном и подачей воды.

2.2. Экспериментальные результаты синтеза оксида титана

Стехиометрический состав оксида титана оценивался методом Оже, он приведен в табл. 1. Перед измерениями поверхность очищалась ионами аргона.

Такие же измерения проводились при иных мощностях магнетрона. Изменение парциального давления кислорода приводило к существенному изменению удельного сопротивления слоев оксида титана (рис. 1), которое измерялось четырехзондовым методом.

Очевидно, что изменение парциального давления кислорода в реакционной камере магнетронного распыления приводит к существенному изменению сопротивления пленок оксида титана.

Фотолюминесценция тонких пленок оксида титана возбуждалась лазером с длиной волны 325 nm. Из экспе-

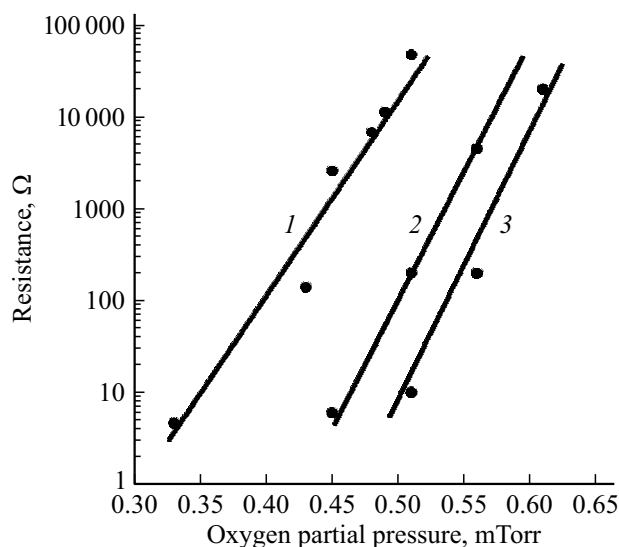


Рис. 1. Влияние парциального давления кислорода при синтезе слоев оксида титана на их удельное сопротивление при различных мощностях магнетрона: 1 — 300, 2 — 330, 3 — 360 W.

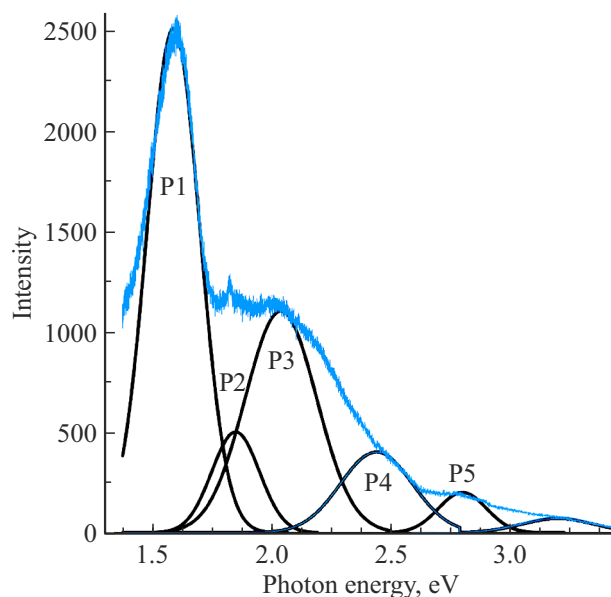


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции тонких пленок оксида титана, синтезированных при парциальном давлении кислорода 0.33 mTorr.

риментальных результатов проводилось вычитание фона излучения, а затем общий спектр люминесценции раскладывался на отдельные полосы с помощью аппроксимации их функцией Гаусса. Фотолюминесценция оксида гафния обрабатывалась таким же образом. Результаты измерений пленок оксида титана сразу после синтеза при различных парциальных давлениях кислорода представлены на рис. 2. Параметры полос фотолюминесценции при различных парциальных давлениях кислорода показаны в табл. 2.

Таблица 2. Параметры разделения спектров фотолюминесценции оксида титана на составляющие

Номер полосы излучения (рис. 2)	P1 Ti ⁴⁺ [14]		P2 Ti ⁴⁺ [15]		P3 V _o Ti ⁴⁺ [15]		P4 V _o [10,11]		P5 Свободные экситоны	
	E ₁ , eV	σ, eV	E ₂ , eV	σ, eV	E ₃ , eV	σ, eV	E ₄ , eV	σ, eV	E ₅ , eV	σ, eV
0.33	1.59	0.11	1.85	0.10	2.05	0.12	2.49	0.12	2.82	0.10
0.45	1.60	0.10	1.84	0.09	2.04	0.13	2.48	0.13	2.82	0.10
0.48	1.59	0.10	1.82	0.10	2.02	0.14	2.45	0.14	2.81	0.10
0.51	1.60	0.10	1.82	0.10	2.05	0.15	2.43	0.15	2.80	0.10

Примечание. E_i — энергия максимума полосы излучения, σ — ее дисперсия.

Таблица 3. Изменение относительной интенсивности пиков люминесценции при различных давлениях кислорода

Парциальное давление кислорода, mTorr	P1/P5	P2/P5	P3/P5	P4/P5
0.33	31	6	14	8
0.45	33	15	15	6
0.48	36	18	16	6
0.51	40	32	17	5

Результаты изучения люминесценции показывают, что изменение энергии полосы излучения при вариации парциального давления кислорода незначительно. Оно может быть связано с изменением ширины запрещенной зоны материала при синтезе. Этот факт дает нам возможность предположить неизменность механизмов, которые определяют излучение данных полос. Природа полос обсуждалась во введении. Полоса P5 имеет существенно иную природу по сравнению с полосами P1–P4. Она обусловлена автолокализованными экситонами и не связана с собственными дефектами оксида титана. Интенсивность этой полосы обусловлена только степенью упорядоченности образца вообще. Полосы P1–P4 связаны с конкретными дефектами. Их интенсивность также определяется разупорядочением образца, но и напрямую зависит от парциального давления кислорода, которое оказывает влияние на дефектообразование. Поэтому далее осуществлялось сравнение интенсивностей полос дефектов, нормированных на интенсивность полосы P5–P_i/P5 при синтезе при различных парциальных давлениях (табл. 3).

Повышение парциального давления кислорода приводит к относительному росту интенсивности полос люминесценции во всех образцах. Это может быть связано с тем, что дефекты сосредоточены в поверхностном слое нанокристаллов, которые образуют пленку сразу после синтеза. Рост парциального давления кислорода увеличивает число центров кристаллизации, в результате

нанокристаллы становятся более мелкими, и количество их растет, что подтверждается данными рентгеновского фазового анализа [17]. Поэтому совокупная их поверхность становится больше, и концентрация дефектов в целом растет. В соответствии с законом действующих масс [18] давление в газовой фазе летучего компонента (в данном случае кислорода) оказывает влияние как на содержание междоузельного титана, так и на количество вакансий летучего компонента. Результаты настоящей работы позволяют записать квазихимическое уравнение и уравнение действующих масс для связи концентрации вакансий кислорода с парциальным давлением этого газа:

$$O_O \leftrightarrow V_O + \frac{1}{2} P_{O_2} \frac{[V_O]}{[O_O]} = \frac{K_O}{P_{O_2}^{1/2}},$$

а также концентрации междоузельного титана и концентрации вакансий кислорода:

$$Ti_{Ti}O_O \leftrightarrow Ti_i + V_O \frac{[Ti_i][V_O]}{[Ti_{Ti}][O_O]} = K_i,$$

$$[Ti_i] = [Ti_{Ti}][O_O] \frac{K_i}{K_O} P_{O_2}^{1/2},$$

где [O_O] — концентрация кислорода, который занимает места в узлах решетки оксида титана, [V_O] — концентрация вакансий кислорода, P_{O₂} — парциальное давление кислорода; K_i, K_O — константы равновесия квазихимических реакций, [Ti_{Ti}] — концентрация титана в узлах, [Ti_i] — концентрация титана в междоузлиях.

Уравнения показывают, что чем выше парциальное давление кислорода в реакторе, тем меньше концентрация вакансий кислорода в пленках оксида титана и больше концентрация междоузельного титана. Поэтому относительная интенсивность полос P1–P3, которые связаны с междоузельным титаном, растет, а интенсивность полосы P4, которая обусловлена вакансией кислорода, уменьшается.

2.3. Результаты синтеза оксида гафния

Спектры фотолюминесценции оксида гафния возбуждались излучением лазера с длиной волны 325 nm

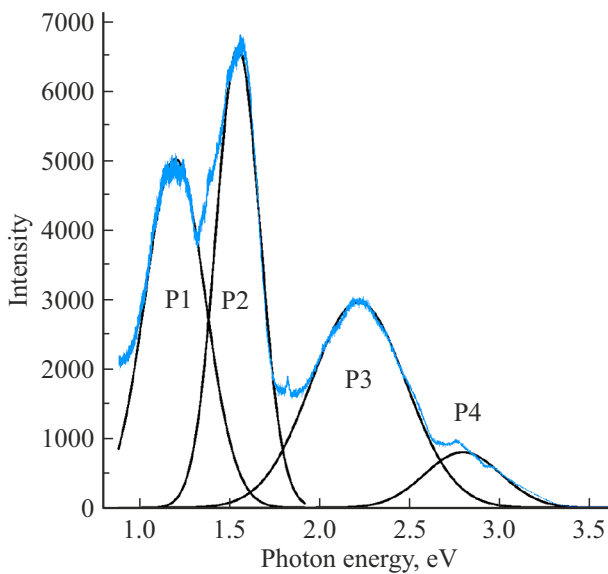


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции оксида гафния при $T = 173$ К. Тонкие линии являются разделением спектра на отдельные полосы с помощью функций Гаусса.

Таблица 4. Параметры полос излучения синтезированных образцов оксида гафния, измеренные при $T = 173$ К

№	$h\nu_i$, eV	σ^2 , eV ²	Переход
P1	1.21	0.028	Внутрицентровый переход между локальными состояниями V^{-2} [16]
P2	1.56	0.015	Внутрицентровый переход между локальными состояниями V^{-1} [16]
P3	2.23	0.070	Переход с локального состояния V^{+2} в валентную зону [16]
P4	2.91	0.040	Переход с локального состояния V^{+1} в валентную зону [16]

и мощность 200 mW. Энергия фотонов, возбуждаемая лазерным излучением с длиной волны 325 nm, была меньше ширины запрещенной зоны и не возбуждала электронно-дырочные пары. Однако она была достаточной для возбуждения излучения с участием дефектов (рис. 3).

Аппроксимация полос излучения позволяла достаточно точно определить максимум полосы излучения и найти дисперсию этого распределения. Данные параметры для полос P1–P4 приведены в табл. 4.

На рис. 4, *a* показана зависимость интенсивности пика P4 фотолюминесценции от температуры подложки при синтезе пленки оксида гафния. На рис. 4, *b* возрастающая часть интенсивности пика построена в координатах Аррениуса.

Результаты, представленные на рис. 4, *a*, показывают, что синтез при различных температурах подложки ведет к изменению концентрации вакансий кислорода. При

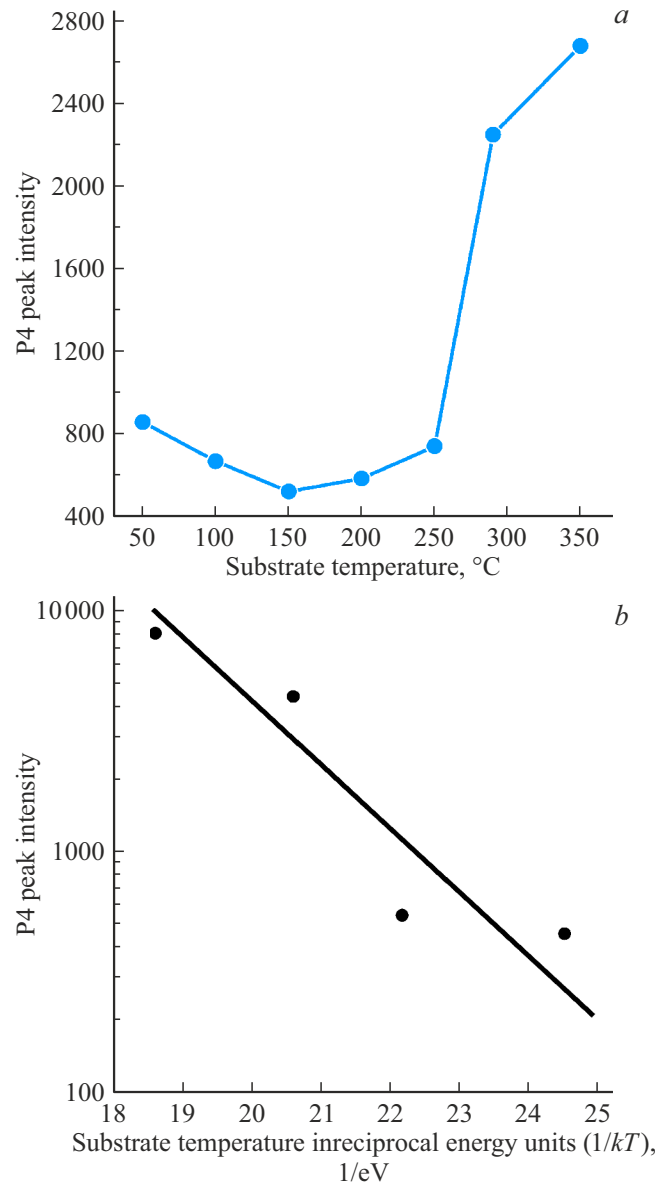


Рис. 4. Зависимость интенсивности пика P4 от температуры подложки.

низких температурах отталкивающий барьер для присоединения воды к подложке препятствует проникновению кислорода в растущую пленку. При высоких температурах вода испаряется быстрее. Оба процесса обедняют пленку по кислороду. Поэтому растет интенсивность полосы люминесценции, которая связана с вакансией кислорода. Зависимость интенсивности люминесценции в области высоких температур позволяет оценить энергию адсорбции воды с поверхностью кремния. Для того чтобы оценить эту энергию, экспериментальные данные по излучению полосы P4 были перестроены в зависимости от обратной температуры, выраженной в энергетических единицах. Линия на рис. 4, *b*, которая аппроксимирует экспериментальные результаты, была построена методом регрессионного анализа. Энергия

адсорбции составляла величину порядка 0.8 eV и была вычислена по формуле

$$E = \ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right) / \left(\frac{1}{kT_2} - \frac{1}{kT_1}\right), \quad (1)$$

где I_i — интенсивность люминесценции при температуре T_i , k — постоянная Больцмана. Для оценки энергии выбирались две точки на аппроксимирующей эксперимент прямой линии, определялись интенсивности излучения и обратные температуры в энергетических единицах, соответствующие этим точкам, проводилось вычисление по формуле (1).

3. Заключение

Эксперимент по синтезу оксида титана показал, что с уменьшением концентрации вакансий кислорода падает проводимость пленки, вместе с этим увеличивается концентрация междоузельных атомов титана. Эти процессы изменяют относительную интенсивность люминесценции оксида титана. В частности, полосы, связанные с междоузельным титаном, разгораются. Люминесценция вакансии кислорода в оксиде гафния тесно связана с температурой подложки, которая поддерживается при синтезе пленки методом атомного слоевого осаждения. При низких температурах разложение прекурсора с присоединением гафния к растущему слою затруднено, поэтому вакансий больше, и их концентрация уменьшается с ростом температуры подложки. При высоких температурах вода испаряется с подложки, и вакансий кислорода в пленке становится больше. Можно сделать вывод, что изучение изменения интенсивности полосы 2.9 eV оксида гафния позволяет оптимизировать условия синтеза пленки.

Таким образом, люминесценция является очень чувствительным методом диагностики состава оксидов и позволяет анализировать изменение состава при различных технологических условиях.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, проект № 0004-2022-0004, с использованием Уникальной научной установки кремний-углеродной технологии гетерогенной интеграции Института нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] M.M. Frank, S. Kim, S.L. Brown, J. Bruley, M. Copel, M. Hopstaken, M. Chudzik, V. Narayanan. *Microelectron. Eng.*, **86** (7–9), 1603 (2009). DOI: 10.1016/j.mee.2009.03.063

- [2] S.S. Jiang, G. He, J. Gao, D.Q. Xiao, P. Jin, W.D. Li, J.G. Ly, M. Liu, Y.M. Liu, Z.Q. Sun. *Ceram. Int.*, **42** (10), 11640 (2016). DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.04.067
- [3] R. Liu, S. Zollner, P. Fejes, R. Gregory, S. Lu, K. Reid, D. Gilmer, B.-Y. Nguyen, Z. Yu, R. Droopad. *MRS Proc.*, **670** (2001). DOI: 10.1557/PROC-670-K1.1
- [4] G. Pacchioni, S. Valeri. *Oxide Ultrathin Films* (Wiley, 2011). DOI: 10.1002/9783527640171
- [5] C.M. Yim, C.L. Pang, G. Thornton. *Phys. Rev. Lett.*, **104** (3), 36806 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.036806
- [6] A.C. Papageorgiou, N.S. Beglitis, C.L. Pang, G. Teobaldi, G. Cabailh, Q. Chen, A.J. Fisher, W.A. Hofer, G. Thornton. *PNAS*, **107** (6), 2391 (2010). DOI: 10.1073/pnas.0911349107
- [7] N.S. Portillo-Vélez, O. Olvera-Neria, I. Hernández-Pérez, A. Rubio-Ponce. *Surf. Sci.*, **616**, 115 (2013). DOI: 10.1016/j.susc.2013.06.006
- [8] D.W. McNeill, S. Bhattacharya, H. Wadsworth, F.H. Ruddell, S.J.N. Mitchell, B.M. Armstrong, H.S. Gamble. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **19** (2), 119 (2008). DOI: 10.1007/s10854-007-9337-y
- [9] Д. Вудраф, Т. Делчар. *Современные методы исследования поверхности* (Мир, М., 1989).
- [10] S.V. Bulyarskiy, V.S. Gorelik, G.G. Gusarov, D.A. Koiva, A.V. Lakalin. *Opt. Spectrosc.*, **128** (5), 590 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20050057
- [11] X. Wang, Z. Feng, J. Shi, G. Jia, S. Shen, J. Zhou, C. Li. *Phys. Chem. Phys.: PCCP*, **12** (26), 7083 (2010). DOI: 10.1039/b925277k
- [12] F.J. Knorr, C.C. Mercado, J.L. McHale. *J. Phys. Chem. C*, **112** (33), 12786 (2008). DOI: 10.1021/jp8039934
- [13] M. Gallart, T. Cottineau, B. Hönerlage, V. Keller, N. Keller, P. Gilliot. *J. Appl. Phys.*, **124** (13), 133104 (2018). DOI: 10.1063/1.5043144
- [14] C. Mercado, Z. Seeley, A. Bandyopadhyay, S. Bose, J.L. McHale. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **3** (7), 2281 (2011). DOI: 10.1021/am2006433
- [15] B. Santara, P.K. Giri, K. Imakita, M. Fujii. *J. Phys. Chem. C*, **117** (44), 23402 (2013). DOI: 10.1021/jp408249q
- [16] D.R. Islamov, V.A. Gritsenko, V.N. Kruchinin, E.V. Ivanova, M.V. Zamoryanskaya, M.S. Lebedev. *Phys. Solid State*, **60** (10), 2050 (2018). DOI: 10.1134/S1063783418100098
- [17] S.V. Bulyarskiy, D.A. Koiva, G.A. Rudakov, G.G. Gusarov. *Physica Status Solidi (b)*, **259** (6), 2100407 (2022). DOI: 10.1002/pssb.202100407
- [18] S. Pizzini. *Physical Chemistry of Semiconductor Materials and Processes* (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2015). DOI: 10.1002/9781118514610