

05;06;12

Кремниевые МОП-структуры с нестехиометрическими металлоксидными полупроводниками

© Е.А. Тутов, С.В. Рябцев, Е.Е. Тутов, Е.Н. Бормонтов

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия
e-mail: ssd126@phys.vsu.ru

(Поступило в Редакцию 12 января 2006 г.)

Окислительным отжигом тонких пленок олова, вольфрама, палладия, никеля и цинка на кремнии сформированы структуры металл–оксид–полупроводник и измерены их высокочастотные вольт-фарадные характеристики. Для нестехиометрических оксидов SnO_{2-x} , WO_{3-x} и PdO_x обнаружены общие особенности в энергетическом спектре плотности поверхностных состояний.

PACS: 81.05.-t

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 — актуальная научная и практическая задача.

Интерес к металлоксидным пленкам и структурам Si/MeO_x 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) характерен 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 семейств 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, последующего воздействия и обработки возможно формирование различных полиморфных 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, отличающийся простотой и большой технологической гибкостью, который предоставляет широкие воз-

можности 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.

Последний метод в решении задач современного материаловедения фактически становится одним из эффективных инструментов нанотехнологии.

Прямые методы изучения структурно-фазовых характеристик металлоксидных пленок, к которым относится прежде всего дифракция рентгеновских лучей, могут быть дополнены измерением вольт-фарадных характеристик (ВФХ) гетероструктуры Si/MeO_x . 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 (ВЧ ВФХ) имеют типичный для структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) вид [2].

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

В работах [3–6] представлены результаты исследований ВЧ ВФХ структур $\text{Si}/a\text{-WO}_3$ со стехиометрическими и кислороддефицитными аморфными пленками триоксида вольфрама, сформированными вакуумной конденсацией. В последних было обнаружено проявление моноэнергетического уровня быстрых поверхностных состояний на гетерогранице кремний–оксид и показана их различная роль в фото- и электрохромном процессах.

Эксперимент и обсуждение результатов

В настоящей работе приведены результаты исследования ВЧ ВФХ структур металл–оксид–полупроводник (МОП), полученных окислением тонких пленок олова, вольфрама, палладия, никеля 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 NiO и PdO_x — p -типа.

Как отмечалось в работе [2], естественный туннельно-прозрачный оксидный слой на кремнии стабилизирует параметры гетерограницы полупроводник–диэлектрик и обеспечивает низкую плотность поверхностных состояний, на фоне которых хорошо проявляются особенности электронной структуры оксидов металлов.

Изучение окислирования пленок олова на кремнии методом рентгеновской дифракции позволяет обнаружить формирование нанокристаллических фаз β -Sn, оксидов SnO , Sn_3O_4 и SnO_2 различных полиморфных модификаций, а также перераспределение из статистической доли в процессе отжига. Большинство промежуточных фаз системы Sn–O, лежащих в области составов Sn– SnO_2 (за исключением SnO_2 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 температуры режимов отжига, так и от толщины исходной пленки металла.

Измерение ВЧ ВФХ образующихся МОП-структур позволяет оценить качество и разброс параметров оксидного слоя по поверхности подложки, в том числе и для аморфных фаз оксидов.

На рис. 1 представлена ВЧ ВФХ структуры n -Si/ SnO_x /In–Ga с пленкой диэлектрика, полученной

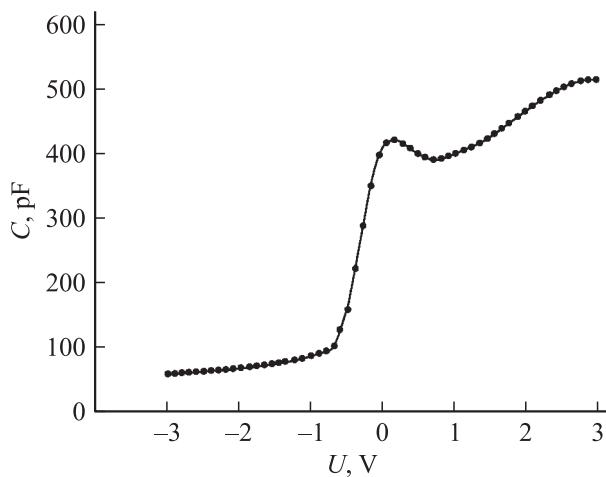


Рис. 1. ВЧ ВФХ структуры n -Si/ SnO_x /In–Ga.

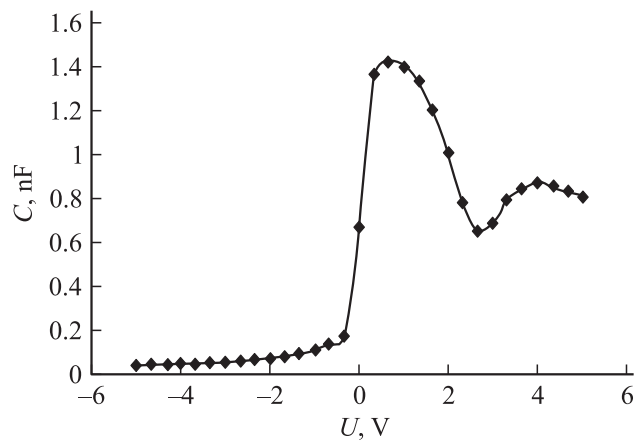


Рис. 2. ВЧ ВФХ структуры Si/ WO_x /Ni. Толщина исходной пленки вольфрама 400 nm. Термообработка в потоке кислорода при температуре 825 K в течение 1 h.

окислением исходного слоя олова толщиной 120 nm на воздухе в две стадии. Первая включала нагрев до 475 K (несколько ниже температуры плавления Sn) и отжиг в течение 2 h. Вторая стадия — медленный нагрев до температуры 555 K с изотермической выдержкой 10 h.

На кривой C – V наблюдается характерный максимум, соответствующий перезарядке моноэнергетического уровня быстрых поверхностных состояний. По аналогии с вакуумно-конденсированными пленками WO_{3-x} появление этого максимума мы связываем с электронными дефектами типа ионов олова низкой степени окисления (Sn^{2+}) в матрице SnO_2 . 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 SnO_2 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 [7] также показывают наличие максимума при энергиях, меньших ширины запрещенной зоны SnO_2 , который благодаря результатам C – V -метрии можно интерпретировать как электронный дефект (полоса „примесного“ поглощения).

В отличие от вакуумной конденсации аморфного триоксида вольфрама формирование WO_x окислированием пленки металла на кремнии может приводить к образованию многофазных слоев поликристаллических оксидов с широким диапазоном локальной нестехиометрии. Тем не менее ВЧ ВФХ структур Si/ WO_x /Ni (рис. 2) имеют большое сходство с ранее изученными, включая особенности в спектре плотности поверхностных состояний.

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

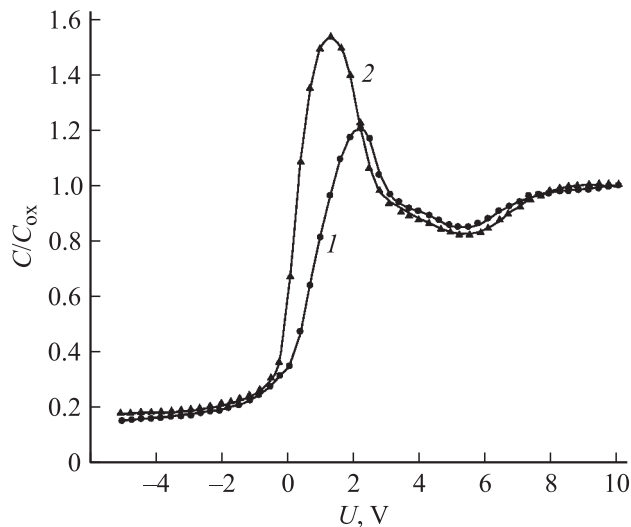


Рис. 3. Приведенные ВЧ ВФХ структуры Si/PdO_x/In–Ga, полученной окислением пленки палладия толщиной 100 (1) и 400 nm (2).

ждает 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} относятся к достаточно широкой группе электронных полупроводников. Металлоксидных полупроводников *p*-типа известно гораздо меньше. На рис. 3 показаны ВФХ структуры Si/PdO_x/In–Ga, полученной окислением пленки палладия толщиной 100 и 400 nm на кремниевой подложке.

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 пленками PdO_x отличаются гораздо более высокой плотностью поверхностных состояний по сравнению с рассмотренными выше. На фоне непрерывного спектра поверхностных состояний проявляется заметный моноэнергетический уровень, положение и плотность состояний которого слабо зависят от толщины оксида. О структурной природе этих состояний пока сложно сделать определенные заключения.

Обсудим общие закономерности ВФХ структур МОП с пленками смешанного фазового состава (нестехиометрическими). Как отмечалось в работе [2], естественный туннельно-прозрачный оксидный слой на кремнии стабилизирует

параметры гетерограницы полупроводник–диэлектрик и обеспечивает достаточно низкую плотность поверхностных состояний, на фоне которых хорошо проявляются особенности электронной структуры оксидов металлов.

Присутствие в фазе высшего оксида WO₃ ионов вольфрама пониженной степени окисления (W⁵⁺ и/или W⁴⁺) является характерным электронным дефектом, приводящим к появлению моноэнергетического уровня быстрых поверхностных состояний на гетерогранице кремний/оксид (рис. 2). Подобный вид ВЧ ВФХ структур МОП наблюдается и для нестехиометрических оксидов других металлов — олова (рис. 1) и палладия (рис. 3).

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 $(1-3) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

Название „моноуровень“ несколько условное, поскольку ширина максимума на ВФХ на половине его высоты более чем на порядок превышает теоретическую величину ($\sim 4kT/q$) термического размытия уровня. Это свидетельствует о достаточно широком энергетическом диапазоне этого „моноуровня“, тем не менее выделяющегося на фоне обычного непрерывного спектра поверхностных состояний.

Оксид палладия — материал экзотический и малоизвестный. Из оксидных полупроводников *p*-типа проводимости наиболее изученным и востребованным является оксид никеля NiO. Типичная ВЧ ВФХ структуры Si/NiO/In–Ga показана на рис. 4. Отметим здесь нерав-

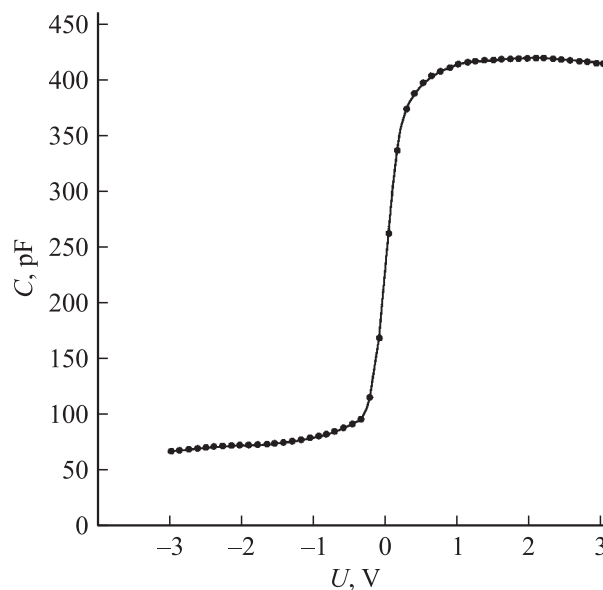


Рис. 4. ВЧ ВФХ структуры Si/NiO/In–Ga. Толщина исходной пленки никеля 100 nm. Термообработка на воздухе при температуре 1025 K.

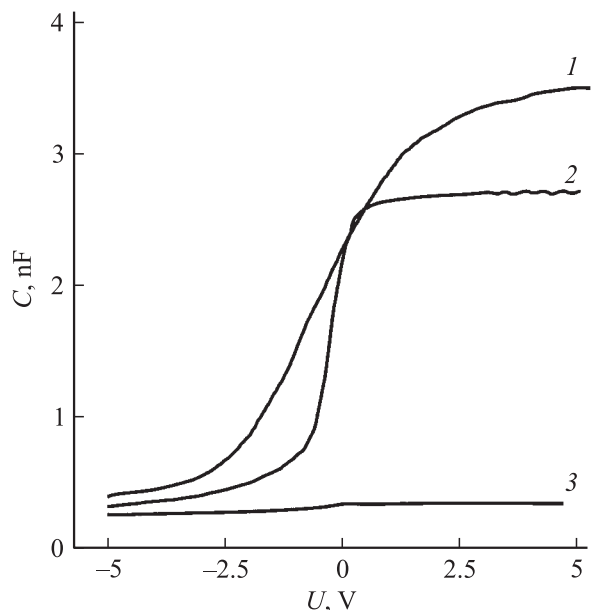


Рис. 5. ВЧ ВФХ структуры Si/ZnO/In-Ga. Толщина исходной пленки цинка 100 нм. Термообработка на воздухе при температуре 700 (1), 900 (2) и 1200 (3) К.

новесный характер кривой $C-V$ в области обеднения, говорящий о несколько худших по сравнению с SiO₂ свойствах диэлектрика, и отсутствие особенностей в спектре поверхностных состояний на гетерогранице с кремнием, что можно считать свидетельством в пользу предположения о стехиометричности и однофазности пленки оксида никеля.

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

Заключение

Кремниевые МОП-структуры с поликристаллическими пленками оксидов металлов отличаются достаточно высоким качеством зарядовых характеристик границы раздела полупроводник/оксид, сопоставимым с параметрами структуры Si/SiO₂ (за исключением оксида палладия). Наблюдаемое 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 за-

висимости 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 [8,9]. 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., Румянцев М.Н., Гасков А.М. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 10. С. 1019–1038.
- [2] Тутов Е.А., Бормонтов Е.Н. // Полупроводниковые гетероструктуры. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2005. С. 81–95.
- [3] Кукуев В.И., Тутов Е.А., Лесовой М.В. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1988. № 11. С. 87–92.
- [4] Кукуев В.И., Тутов Е.А., Домашевская Э.П. и др. // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 10. С. 1957–1961.
- [5] Тутов Е.А., Кукуев В.И., Баев А.А. и др. // ЖТФ. Т. 65. Вып. 7. С. 117–124.
- [6] Tutov E.A., Baev A.A. // Appl. Surf. Sci. 1995. Vol. 90. P. 303–308.
- [7] Ховив А.М., Лукин А.Н., Логачева В.А. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 1. С. 89–97.
- [8] Рябцев С.В., Тутов Е.А., Лукин А.Н., Шапошник А.В. // Сенсор. 2001. № 1. С. 26–30.
- [9] Рябцев С.В., Тутов Е.А., Бормонтов Е.Н. и др. // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 7. С. 869–873.