

Влияние термического отжига и воздействия кислородной плазмы на свойства структур $\text{TiO}_2\text{—Si}$

© В.М. Калыгина[¶], В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, О.П. Толбанов, Е.В. Черников, С.Ю. Цупий, Т.М. Яскевич

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова Томского государственного университета, 634050 Томск, Россия

(Получена 29 октября 2013 г. Принята к печати 11 ноября 2013 г.)

Исследовано влияние термического отжига и воздействия кислородной плазмы на фазовый состав, структуру и микрорельеф пленок оксида титана, нанесенных высокочастотным магнетронным распылением на кремниевые подложки. Изучено влияние режимов обработки на вольт-фарадные и вольт-сименские характеристики структур $\text{Me—TiO}_2\text{—Si—Me}$, плотность поверхностных состояний на границе полупроводник-диэлектрик. Показано, что пленки TiO_2 после изготовления оказываются аморфными. После отжига при 500°C в атмосфере аргона в аморфной матрице появляются кристаллиты анатаза и рутила. Обработка пленки оксида титана в кислородной плазме приводит к зарождению кристаллитов рутила с новыми кристаллографическими плоскостями. В результате отжига при 750°C исчезает фаза анатаза, пленка становится поликристаллической, содержащей только кристаллиты рутила. Емкость структур $\text{Me—TiO}_2\text{—Si—Me}$ в режиме обогащения достигает максимального значения после отжига при 750°C , что связано с переходом оксида титана в фазу рутила. Удельная емкость составляет $5.9 \cdot 10^{-2}$ Ф/см³. Снижение емкости структур и уменьшение фиксированного заряда в диэлектрике после воздействия кислородной плазмы объясняется диффузией атомов кислорода через слой оксида титана и образованием пленки SiO_2 на границе $\text{TiO}_2\text{—Si}$. В результате отжига и обработки пленки оксида титана в кислородной плазме энергетическая плотность поверхностных состояний снижается больше чем на порядок по сравнению с образцами без отжига.

1. Введение

Оксид титана широко используется в различных отраслях промышленности: от лакокрасочного производства до изготовления антиотражающих покрытий, в технологических процессах, связанных с очисткой от органических загрязнений, до опто- и микроэлектроники. Столь обширный спектр применений оксида титана обусловлен его уникальными свойствами, к числу которых следует отнести большую ширину запрещенной зоны (3.2–3.4 эВ), высокую диэлектрическую проницаемость (от 40 до 100 в зависимости от фазы), фотокаталитическую активность, высокую прочность связей Ti—O и др.

В зависимости от способа, условий получения и последующих технологических приемов пленки оксида титана могут находиться в аморфном состоянии или в одной из трех кристаллических фаз: брукит, анатаз и рутил.

Оксид титана со структурой анатаза является метастабильной фазой при температурах $< 800^\circ\text{C}$ [1]. Фотокаталитические свойства оксида титана проявляются именно в фазе анатаза при воздействии ультрафиолетового излучения.

Рутил представляет собой компактную и термодинамически стабильную фазу, которая имеет наибольший коэффициент отражения — 2.7 на длине волны 500 нм. Наибольшее применение TiO_2 со структурой рутила находит в оптоэлектронике.

Для получения пленок оксида титана в одной из кристаллических фаз обычно подложки, на которые напыляют пленки, подогревают до нужной температуры [2,3]. Однако в работах [1,4] сообщается о получении

кристаллических пленок оксида титана на подложках без подогрева с последующей их термообработкой в различных условиях, включая скорость нагрева, время выдержки при фиксированной температуре, атмосферу, в которой проводился отжиг.

В данном сообщении мы показываем, что появление кристаллической фазы в аморфной матрице TiO_2 возможно не только за счет термического отжига, но и при воздействии на пленку кислородной плазмой.

2. Методика эксперимента

Пленки TiO_2 толщиной 90–100 нм получали на кремниевых подложках методом высокочастотного (ВЧ) магнетронного напыления. Мишень производства К. Lesker (США) была изготовлена из оксида титана диаметром 7.5 см и толщиной 0.6 см; расстояние мишень–подложка равнялось 6 см. В качестве рабочего газа использовалась смесь аргона (45%) и кислорода (55%). Мощность разряда составляла примерно 250 Вт, давление рабочего газа — $6 \cdot 10^{-3}$ мбар.

Перед нанесением пленок оксида титана пластины электронного кремния с концентрацией доноров $N_d = 1.5 \cdot 10^{15}$ см⁻³ подвергали стандартной очистке, которая включала следующие операции: 1 — обезжиривание в толуоле 2–3 раза и сушка в парах толуола; 2 — декапирование в водном растворе серной кислоты ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:1$) в течение 2 мин с последующей заливкой водой; 3 — промывка в деионизованной воде (10 раз); 4 — сушка в потоке азота.

В процессе нанесения пленки оксида титана кремниевая подложка не подогревалась. После напыления оксидной пленки структуры $\text{TiO}_2\text{—Si}$ отжигали в атмосфере аргона при температурах 500 или 750°C в течение

[¶] E-mail: Kalygina@ngs.ru

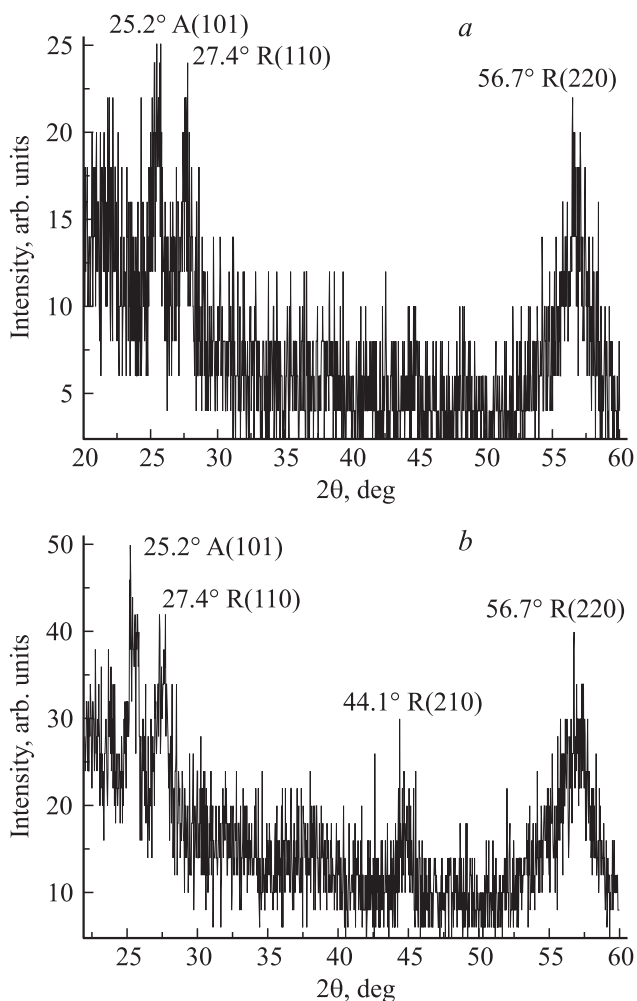


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции пленки оксида титана после отжига в аргоне при 500°C без (а) и с предварительной обработкой в кислородной плазме (б).

30 мин. Часть образцов перед отжигом подвергали воздействию кислородной плазмы в течение 20 мин при 50°C.

Изготовление образцов завершалось напылением электродов V/Ni на тыльную поверхность кремневой подложки и оксид титана. Электроды наносили электронно-лучевым испарением: сплошная металлическая пленка — на кремний, а на поверхность TiO₂ электроды напыляли через маски диаметром 1.15 мм. Площадь электрода к TiO₂ равнялась $S = 1.04 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$. После металлизации пластину кремния с пленкой оксида кремния разрезали на отдельные чипы.

Структуру и фазовый состав пленок TiO₂ определяли методом рентгеновского дифракционного анализа с использованием установки Shimadzu XRD-600. Микрорельеф поверхности пленок и влияние на него используемых технологических обработок исследовали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) марки ASM „Solver HV“.

Исследования вольт-фарадных (ВФХ) и вольт-сименных (ВСХ) характеристик проводили с использовани-

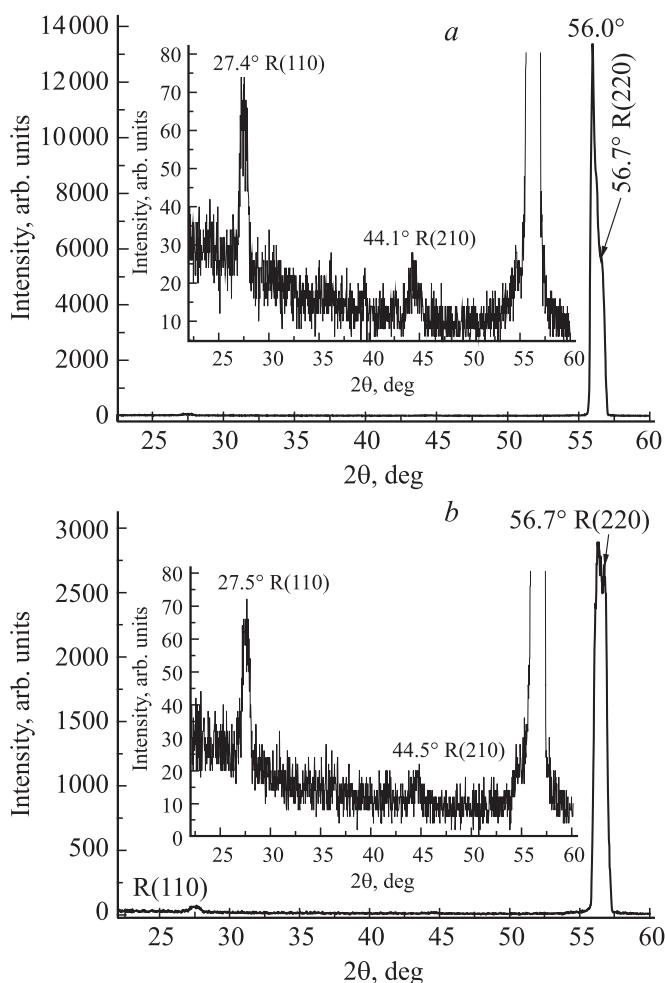


Рис. 2. Спектры рентгеновской дифракции пленки оксида титана после отжига в аргоне при 750°C без (а) и с предварительной обработкой в кислородной плазме (б).

ем автоматизированного комплекса на базе цифрового LCR-измерителя E7-12. Амплитуда тестового сигнала — 25 мВ, частота — 1 МГц.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Согласно данным рентгеновского дифракционного анализа (РДА), в спектрах образцов, отожженных при 500°C, на фоне аморфной фазы имеются небольшие рефлексы при углах $2\theta = 25.2, 27.4$ и 56.7° , которые принадлежат кристаллитам анатаза (А) с ориентациями (101) и рутила (R) с плоскостями (110) и (220) соответственно (рис. 1, а). Таким образом, после отжига при 500°C в атмосфере аргона структуру пленки оксида титана можно представить как аморфную матрицу, в которой находятся отдельные кристаллиты анатаза и рутила.

Воздействие кислородной плазмы при 50°C приводит к росту практически в 2 раза интенсивности рефлексов

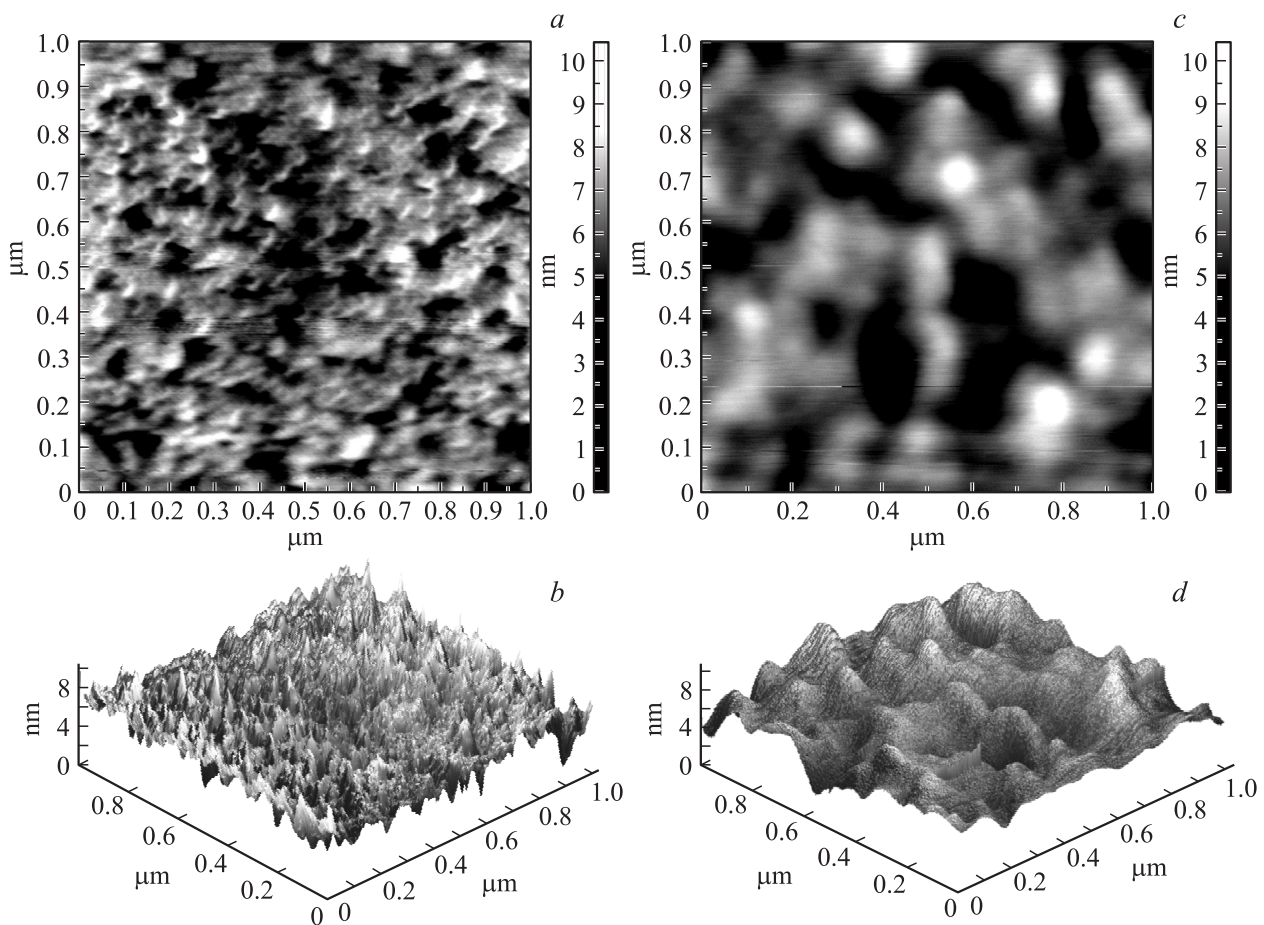


Рис. 3. Двумерные (*a, c*) и трехмерные (*b, d*) изображения поверхности пленок оксида титана после отжига при 500°C в аргоне без (*a, b*) и с предварительной обработкой в кислородной плазме (*c, d*).

от вышеназванных кристаллитов и появлению нового пика при $2\theta = 44.1^\circ$, соответствующего кристаллитам рутила с ориентацией (210) (рис. 1, *b*). В работе [5] наблюдалось аналогичное влияние кислородной плазмы на структуру и фазовый состав анодных пленок Ga_2O_3 .

Из представленных данных следует, что нанесенная ВЧ магнетронным напылением пленка оксида титана даже после отжига при 500°C остается аморфно-кристаллической. Воздействие кислородной плазмы в течение 20 мин при 50°C приводит к увеличению имеющихся ранее кристаллитов и зарождению новых в пленке TiO_2 , но не переводит ее полностью в кристаллическое состояние. Наличие существенной доли аморфной фазы объясняется большой концентрацией дефектов пленок по кислороду и их низкой подвижностью во время отжига при 500°C .

Совершенно иной эффект имеет место, если при прочих равных условиях температуру отжига повысить до 750°C . После отжига при 750°C исчезает аморфная фаза, пленка становится поликристаллической. Исчезает фаза анатаза, и остаются только кристаллиты рутила (рис. 2, *a*) преимущественно с ориентацией (220) — рефлекс при $2\theta = 56.7^\circ$. На вставке к рис. 2, *a* в более подробном масштабе показаны пики дифрактограммы,

свидетельствующие о наличии в оксидной пленке кристаллитов рутила с плоскостями (110) ($2\theta = 27.4^\circ$) и (210) ($2\theta = 44.1^\circ$). Таким образом, в результате повышения температуры отжига увеличилась подвижность кислородных атомов и при той же самой их концентрации пленка TiO_2 из аморфно-кристаллического состояния перешла в поликристаллическое.

Полученные результаты отличаются от данных работы [6], в которой, как и в нашем случае, пленки оксида титана осаждали на ненагретые кремниевые подложки ВЧ магнетронным распылением. После отжига в азоте при 800°C пленка оставалась аморфной с небольшой концентрацией кристаллитов TiO_2 в фазе анатаза, а кристаллиты рутила появлялись только после повышения температуры отжига до 1100°C .

Воздействие кислородной плазмы перед отжигом при 750°C не вызывает существенных изменений в структуре оксидной пленки, содержащей только кристаллиты рутила (рис. 2, *b*). Это связано с тем, что рутил является наиболее химически стойкой высокотемпературной фазой оксида титана.

Шероховатость пленок оксида титана после отжига при 500°C , как без обработки в плазме, так и при воздействии плазмой перед отжигом, не превышает 10 нм

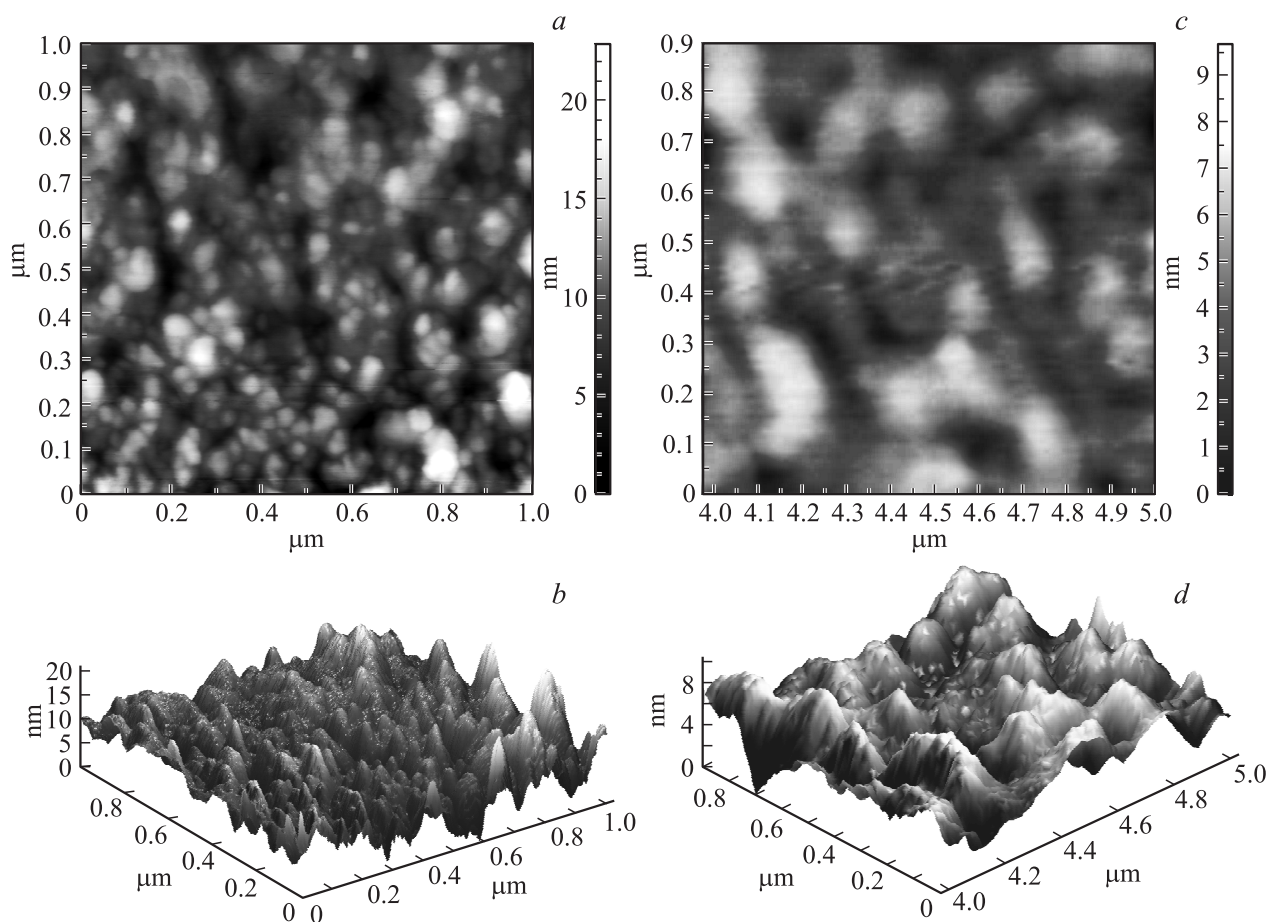


Рис. 4. Двумерные (*a, c*) и трехмерные (*b, d*) изображения поверхности пленок оксида титана после отжига при 750°C в аргоне без (*a, b*) и с предварительной обработкой в кислородной плазме (*c, d*).

(рис. 3). Обработка оксидной пленки в кислородной плазме приводит к слиянию отдельных неоднородностей и увеличению их размеров в плоскости подложки (рис. 3, *a* и *c*).

После отжига при 750°C на поверхности пленки TiO₂ видны кристаллиты, средний размер которых составляет 40–50 нм (рис. 4, *a*). В то же время встречаются отдельные фрагменты размером 100 нм, которые представляют собой сросшиеся более мелкие кристаллиты. По сравнению с отжигом при 500°C шероховатость пленок увеличивается в 2 раза.

Обработка пленки оксида титана в кислородной плазме и последующий отжиг при 750°C приводят к дальнейшему срачиванию отдельных кристаллитов (рис. 4, *c*). Размер неоднородностей увеличивается до 150–200 нм, а шероховатость пленок снижается до 8–10 нм (рис. 4, *d*).

На рис. 5, *a* представлены вольт-фарадные характеристики $C(U)$ структур TiO₂–Si с пленкой оксида титана без отжига (кривая 1) и после отжига в атмосфере аргона при 500 (кривые 2, 3), 750°C (кривые 4, 5). Отжиг при 500°C не приводит к существенным изменениям ВФХ, что соответствует данным рентгеновского анализа. Значительно больший эффект наблюдается, если перед

отжигом пленки TiO₂ подвергали воздействию кислородной плазмы (рис. 5, *a*, кривая 3). В результате обработки в кислородной плазме и последующего отжига при 500°C ВФХ смещается в область отрицательных потенциалов, а максимальная емкость структуры (емкость диэлектрика C_d) понижается с 4250 до 2500 пФ.

Изменения зависимостей $C(U)$ после указанных обработок объясняются диффузией кислорода и его реакцией с кремнием. Пленка TiO₂ после воздействия плазмы и отжига при 500°C остается аморфно-кристаллической и содержит кристаллиты анатаза и рутила (рис. 1, *b*), т.е. находится в метастабильном состоянии. Кислород диффундирует через оксид титана и окисляет кремний. В результате на границе TiO₂–Si появляется тонкий слой оксида кремния. Таким образом, снижение емкости в режиме обогащения объясняется появлением дополнительного диэлектрического слоя с меньшей диэлектрической проницаемостью.

Сдвиг ВФХ влево по оси напряжений связан с изменением знака встроенного заряда в двойном диэлектрике (TiO₂ и SiO₂), так как известно, что слои SiO₂ содержат положительно заряженные ионы щелочных металлов. В таблице приведены результаты расчетов плотности встроенного заряда Q_f при разных режимах обработки

Параметры структур

Режим работы	C_d , пФ	G_{\max} , мкС	U_m , В	C_m , пФ	D_{it} , $\text{эВ}^1 \cdot \text{см}^{-2}$	U_{fb} , В	Q_f , см^{-2}
Без отжига	3979	6466	1.2	1850	$3.50 \cdot 10^{12}$	0.77	$-3.83 \cdot 10^{12}$
Отжиг при 500°C	4150	5029	0.5	2342	$4.24 \cdot 10^{11}$	-0.05	$-1.96 \cdot 10^{12}$
Обработка в кислородной плазме, отжиг при 500°C	2524	2489	-0.8	1166	$1.52 \cdot 10^{11}$	-1.18	$0.53 \cdot 10^{12}$
Отжиг при 750°C	6154	3720	0.7	2406	$1.53 \cdot 10^{11}$	0.35	$-4.35 \cdot 10^{12}$
Обработка в кислородной плазме, отжиг при 750°C	3604	1813	0.6	2043	$1.79 \cdot 10^{11}$	0.19	$-2.20 \cdot 10^{12}$

структур $\text{TiO}_2\text{-Si}$, которые подтверждают это предположение. Плотность фиксированного заряда рассчитывали по формуле

$$Q_f = (C_d/eS) (\varphi_{ms} - U_{fb}), \quad (1)$$

где φ_{ms} — контактная разность потенциалов металл/полупроводник, U_{fb} — напряжение плоских зон,

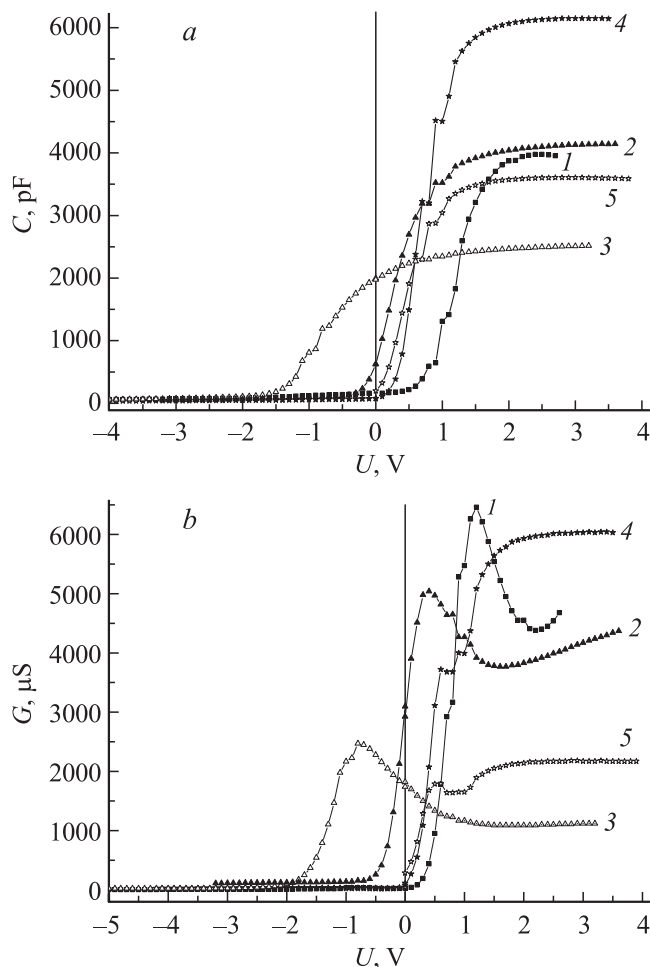


Рис. 5. Вольт-фарадные (а) и вольт-сименсные (б) характеристики структур $\text{TiO}_2\text{-}n\text{-Si}$ без отжига (1) и после отжига при 500°C (2, 3), 750°C (4, 5) без обработки в кислородной плазме перед отжигом (2, 4) и с обработкой в плазме (3, 5).

e — заряд электрона. Полученные данные приведены в таблице.

Резкий рост емкости структур $\text{TiO}_2\text{-Si}$ в режиме обогащения после отжига при 750°C объясняется переходом пленки оксида титана в кристаллическое состояние в фазе рутила (рис. 5, а, кривая 4). При толщине TiO_2 , равной 100 нм, и площади электрода $S = 1.04 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ удельная емкость структуры составляет $5.9 \cdot 10^{-2} \text{ Ф/см}^3$.

Обработка пленки TiO_2 в кислородной плазме перед отжигом приводит к снижению максимальной емкости в 2 раза (рис. 5, а, кривая 5). Снижение емкости структур в режиме обогащения, как и в случае отжига при 500°C с предварительной обработкой в кислородной плазме, связано с образованием слоя SiO_2 на границе $\text{TiO}_2\text{-Si}$. Таким образом, в соответствии с представленными данными следует предположить, что оксиды титана, как в аморфном, так и в кристаллическом состояниях, оказываются достаточно „прозрачными“ для кислородных атомов.

Емкость структур $\text{TiO}_2\text{-Si}$ с пленкой SiO_2 можно рассматривать как емкость двух последовательно включенных конденсаторов. Зная толщину TiO_2 и емкость структуры в режиме обогащения, рассчитали толщину пленки SiO_2 (d_{SiO_2}). Для образцов, отожженных при 500 и 750°C с предварительной обработкой в кислородной плазме, d_{SiO_2} составляет 6.0 и 5.8 нм соответственно.

Вольт-сименсные характеристики $G(U)$ изображаются кривыми с максимумом при положительных потенциалах U_m (рис. 5, б), за исключением кривой 3, для которой $U_m = -0.8$ В. После отжига при 500°C максимальное значение проводимости G_{\max} снижается и вся кривая $G(U)$ смещается в область меньших положительных потенциалов (рис. 5, б, кривая 2). Обработка пленки оксида титана в кислородной плазме перед отжигом (500°C) способствует снижению G_{\max} в 2 раза и смещению в область отрицательных напряжений (рис. 5, б, кривая 3).

Переход пленки TiO_2 из аморфного в кристаллическое состояние после отжига при 750°C приводит к росту проводимости структуры (рис. 5, б, кривая 4). Однако в результате обработки диэлектрической пленки в кислородной плазме перед высокотемпературным отжигом максимальная проводимость снижается более чем в 2 раза (рис. 5, б, кривая 5).

Термический отжиг и обработка в кислородной плазме приводят к изменению плотности поверхностных состояний (ПС) на границе $\text{TiO}_2\text{--Si}$.

Энергетическая плотность поверхностных состояний D_{it} на границе полупроводник/оксид титана рассчитывалась методом Хилла [7] с использованием экспериментальных вольт-фарадных и вольт-сиemensных характеристик, измеренных на частоте 10^6 Гц:

$$D_{it} = \frac{2G_{\max}/eS\omega}{[(G_{\max}/\omega C_d)^2 + (1 - C_m/C_d)^2]}, \quad (2)$$

где ω — угловая частота. В таблице приведены максимальные значения емкости и проводимости, напряжения U_m , соответствующего G_{\max} , емкости структуры C_m при $U = U_m$ и энергетической плотности поверхностных состояний D_{it} на границе $\text{TiO}_2\text{--Si}$ при указанных выше режимах обработки пленки оксида титана. После отжига при 500°C D_{it} снижается практически на порядок (см. таблицу). Еще большее уменьшение плотности ПС наблюдалось в результате воздействия кислородной плазмы.

4. Заключение

Исследовано влияние термического отжига и воздействия кислородной плазмы на фазовый состав, структуру и микрорельеф пленок оксида титана, нанесенных ВЧ магнетронным распылением на кремниевые подложки. Изучено влияние режимов обработки на вольт-фарадные и вольт-сиemensные характеристики структур $\text{Me--TiO}_2\text{--Si--Me}$. В результате проведенных экспериментов показано следующее.

— Пленки TiO_2 , нанесенные на кремниевые подложки, оказываются аморфными. После отжига при 500°C в атмосфере аргона в аморфной матрице появляются кристаллиты анатаза и рутила. Обработка пленки оксида титана в кислородной плазме приводит к зарождению кристаллитов рутила с новыми кристаллографическими плоскостями. В результате отжига при 750°C исчезает фаза анатаза, пленка становится поликристаллической, содержащей только кристаллиты рутила.

— Емкость структур $\text{Me--TiO}_2\text{--Si--Me}$ в режиме обогащения достигает максимального значения после отжига при 750°C , что связано с переходом оксида титана в фазу рутила. Удельная емкость составляет $5.9 \cdot 10^{-2}$ Ф/см³.

— Снижение емкости структур и уменьшение фиксированного заряда в диэлектрике после воздействия кислородной плазмы объясняется диффузией атомов кислорода через слой оксида титана и образованием пленки SiO_2 на границе $\text{TiO}_2\text{--Si}$. В результате отжига и обработки пленки оксида титана в кислородной плазме энергетическая плотность поверхностных состояний снижается больше чем на порядок.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-867.2012.4.

Список литературы

- [1] K. Shubham, R.U. Khan. *J. Electron. Dev.*, **17**, 1439 (2013).
- [2] G.X. Liu, F.K. Shan, W.J. Lee, B.C. Shin. *J. Korean Phys. Soc.*, **50**, 1827 (2007).
- [3] А.П. Беляев, А.А. Малыгин, В.В. Антипов, В.П. Рубец. *ФТТ*, **51**, 465 (2009).
- [4] А.Е. Комлев, А.Е. Лапшин, О.В. Магдысюк, В.В. Плотников, В.И. Шаповалов, Н.С. Шутова. *Письма ЖТФ*, **36** (20), 29 (2010).
- [5] В.М. Калыгина, А.Н. Зарубин, Е.П. Найден, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, О.П. Толбанов, А.В. Тяжев, Т.М. Яскевич. *ФТП*, **46**, 278 (2012).
- [6] D. Yoo, I. Kim, S. Kim, C.H. Hahn, C. Lee, S. Cho. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 3888 (2007).
- [7] W.A. Hill, C.C. Coleman. *Solid-State Electron.*, **23**, 987 (1980).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of thermal annealing and effect of exposure to oxygen plasma on the properties of $\text{TiO}_2\text{--Si}$ structure

V.M. Kalygina, V.A. Novikov, Y.S. Petrova,
O.P. Tolbanov, E.V. Chernikov, S.Y. Tsupiy,
T.M. Yaskevich

Kuznetsov Siberian Physical-Technical Institute
at Tomsk State University,
634050 Tomsk, Russia

Abstract It was investigated the influence of thermal annealing and effect of exposure to oxygen plasma on the phase composition, the structure and microstructure of titanium dioxide films deposited by RF magnetron sputtering on Si substrates. The influence of processing conditions on the capacitance–voltage, conductance–voltage characteristics of the structure $\text{Me--TiO}_2\text{--Si--Me}$ and the density of surface states on semiconductor–insulator interface was studied. It was shown that the TiO_2 films after fabricated turned out amorphous. After annealing at 500°C in argon anatase and rutile crystallites appeared in amorphous matrix. The treatment of titanium dioxide films in oxygen plasma induced the origin of rutile crystallites with new crystallographic planes. As a result of annealing at 750°C anatase phase disappeared, titanium dioxide film became polycrystalline containing only rutile crystallites. Capacitance of the structures $\text{Me--TiO}_2\text{--Si--Me}$ in accumulation regime had maximal value after annealing at 750°C what was connected with transformation of titanium dioxide in rutile phase. The permittivity was $\sim 5.9 \cdot 10^{-2}$ F/cm³. The decrease of capacity and fixed charge in insulator after exposure to oxygen plasma are explained by the diffusion of oxygen atoms through the titanium oxide films and emergence of SiO_2 layer at $\text{TiO}_2\text{--Si}$ interface. As a result of annealing and treatment of titanium dioxide films in the oxygen plasma energy density of surface states decreases more than one order compared to the samples without annealing.