

11;12

Влияние быстрого термического отжига на свойства тонких диэлектрических пленок оксидов гадолиния, титана и эрбия на поверхности карбида кремния

© Ю.Ю. Бачериков,¹ Н.Л. Дмитрук,¹ Р.В. Конакова,¹ О.С. Кондратенко,¹
О.С. Литвин,¹ В.В. Миленин,¹ О.Б. Охрименко,¹ Л.М. Капитанчук,²
А.М. Светличный,³ В.В. Поляков,³ А.А. Шелкунов³

¹Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,
03028 Киев, Украина
e-mail: olga@isp.kiev.ua

²Институт электросварки им. Е.А. Патона НАН Украины,
Киев, Украина

³Таганрогский государственный радиотехнический университет,
Таганрог, Россия
e-mail: svetlich@tsure.ru

(Поступило в Редакцию 5 апреля 2005 г. В окончательной редакции 6 июня 2006 г.)

Методами атомно-силовой микроскопии, монохроматической эллипсометрии, оптического поглощения и фотолюминесценции исследовано влияние быстрого термического отжига (БТО) на свойства пленок оксидов Ti, Ga, Er на карбиде кремния. Проведен также анализ атомарного состава исследуемых пленок в зависимости от времени БТО. Показано, что в зависимости от времени БТО можно изменять фазовый состав пленок оксидов Ti, Ga, Er на карбиде кремния.

PACS: 85.40.Sz, 81.07.-b

Высокая термическая устойчивость, большие значения диэлектрической проницаемости и относительная простота технологических процессов выращивания пленок ряда оксидов редкоземельных элементов делают их перспективными для получения изолирующих слоев в схемах микроэлектроники. В частности, актуальной задачей для высокотемпературной электроники на основе карбида кремния является разработка стабильных высококачественных диэлектрических слоев, в том числе на основе оксидных пленок титана, эрбия и гадолиния. Несмотря на широкий спектр технологических возможностей создания оксидных пленок металлов (от анодных до окисления на воздухе или в атмосфере кислорода, в воде и водяном паре, в углекислом газе или различных других газовых смесях [1]), до настоящего времени не прекращается поиск хорошо контролируемых, быстрых методов формирования с высокой воспроизводимостью параметров оксидных пленок металлов с заданными свойствами.

Один из таких методов предложен и развивается в Таганрогском государственном радиотехническом университете [2]. Он основан на использовании в процессе окисления быстрых термических обработок (БТО) и был апробирован при формировании оксидных и оксинитридных пленок титана и кремния на поверхности SiC [3,4].

Цель данной работы составляют исследования морфологии, толщины и некоторых оптических свойств тонких оксидных слоев титана, гадолиния и эрбия, полученных

с использованием БТО на поверхности монокристаллов *n*-6H-SiC, выращенных методом Лели.

Оксидные пленки металлов получали окислением тонких металлических пленок Ti, Er и Gd с применением БТО при $T = 623$ К в течение 1, 3 и 5 с. Толщину оксидных слоев определяли методом многолучевой монохроматической эллипсометрии. На всех образцах исследовалась морфология покрытия на атомно-силовом микроскопе NanoScopeIIIa(DJ) и измерялись спектры пропускания и фотолюминесценции (ФЛ). Спектры поглощения и ФЛ регистрировались на установке СДЛ-2 в области $\lambda = 400\text{--}800$ nm. В качестве источника непрерывного спектра для получения спектров пропускания использовалась спектральная лампа СИРШ-200, для возбуждения спектров ФЛ использовалось излучение азотного лазера ($\lambda = 337$ nm). Все оптические измерения проводились при комнатной температуре. Для анализа атомного состава исследуемых структур использовался метод электронной оже-спектроскопии при послойном травлении образцов ионами Ag с энергией 1 keV.

Для расчета толщины оксидной пленки металла методом многолучевой монохроматической (рабочая длина волны 632.8 nm) эллипсометрии параметры пленок определялись путем подгонки рассчитанных по модели однослойной пленки на подложке угловых зависимостей поляризационных углов ψ и Δ к экспериментальным зависимостям $\psi(\varphi)$ и $\Delta(\varphi)$ с помощью разработанной компьютерной программы минимизации специальной

целевой функции $S(x)$

$$S(x) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{(\psi(x, \varphi_i) - \psi_{\text{exp}}(\varphi_i))^2}{(\delta\psi_{\text{exp}}(\varphi_i))^2} + \frac{(\Delta(x, \varphi_i) - \Delta_{\text{exp}}(\varphi_i))^2}{(\delta\Delta_{\text{exp}}(\varphi_i))^2} \right] \times \sum_{i=1}^N (\delta\psi_{\text{exp}}(\varphi_i))^2 + (\delta\Delta_{\text{exp}}(\varphi_i))^2,$$

где $\psi_{\text{exp}}(\varphi_i)$ и $\Delta_{\text{exp}}(\varphi_i)$ — экспериментально измеренные поляризационные углы при угле падения φ_i , $\psi(x, \varphi_i)$ и $\Delta(x, \varphi_i)$ — результаты расчета прямой задачи эллипсомеррии для угла φ_i и вектора оптических параметров и толщин слоев x ; $\delta\psi_{\text{exp}}(\varphi_i)$ и $\delta\Delta_{\text{exp}}(\varphi_i)$ — ошибки измерений, N — общее число используемых углов падения.

При этом одной из основных трудностей метода многолучевой эллипсомеррии является неоднозначность получаемых при минимизации целевой функции $S(x)$ результатов вне зависимости от точности измерения экспериментальных углов ψ и Δ , что требует либо точного выбора начального приближения, либо привлечения дополнительных методов определения некоторых параметров.

Полученные в результате компьютерной оптимизации решения для специальной целевой функции $S(x)$ коэффициенты поглощения (k_{ox}) и преломления (n_{ox}), а также толщина (d_{ox}) пленок оксидов Er, Ti, Gd приведены в таблице. В качестве контрольных данных также приведены расчетные значения коэффициента поглощения и преломления для карбида кремния. Из таблицы видно, что полученный показатель преломления n_{SiC} хорошо согласуется с ожидаемым усредненным (без учета анизотропии) значением, а показатель поглощения k_{SiC} для $\lambda = 632.8$ весьма мал, что является подтверждением точности метода.

Как показали морфологические исследования, поверхность окисленных слоев металлов, неоднородна по фазовому составу. Наиболее ярко это выражено в пленках Gd. Увеличение времени окисления приводит к росту размеров и плотности островков окислов компонентов структуры и уменьшению толщины слоя металла.

На рис. 1 представлены типичные данные атомно-силовой микроскопии (АСМ) для оксидных пленок эрбия. Как видно из рис. 1, оксидная пленка имеет неоднородный характер, при увеличении времени окисления возрастает общая площадь окислившейся металлической пленки. Кроме „островков“ окисла на поверхности пленок после длительного отжига наблюдаются упорядоченные образования (рис. 2). Организация таких образований по направлениям позволяет сделать вывод, что они возникли вследствие диффузии атомов монокристаллической подложки на поверхность пленки.

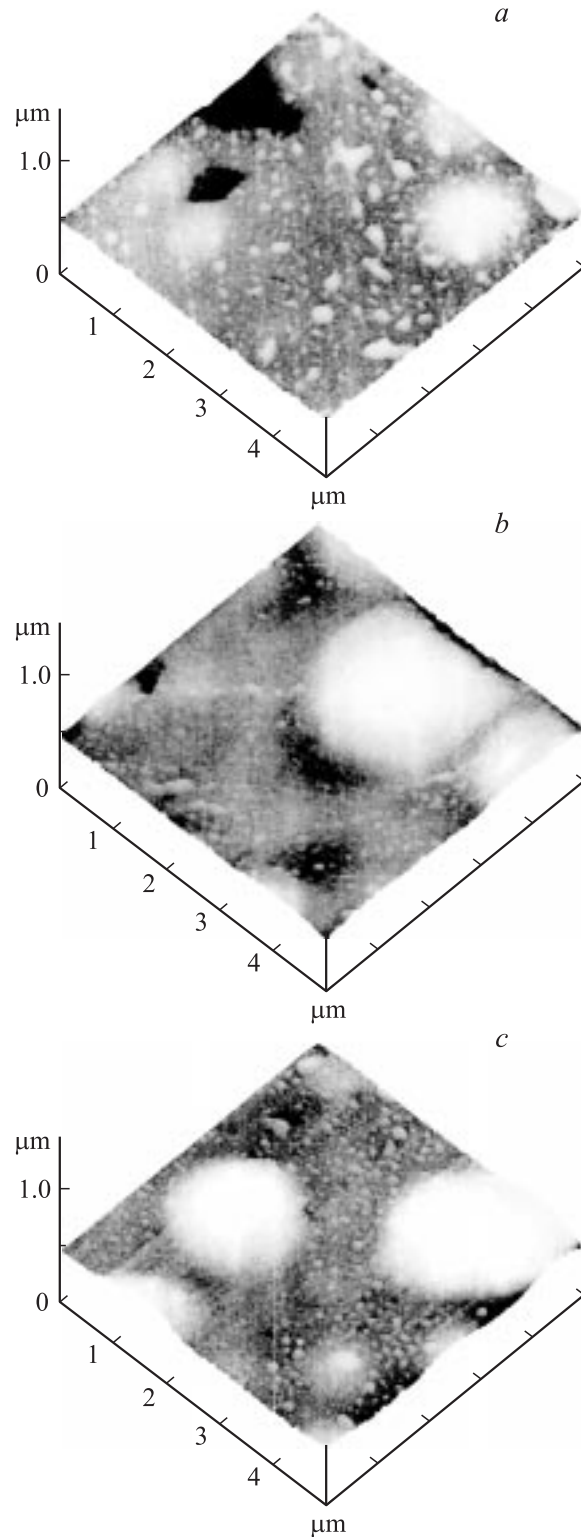


Рис. 1. Поверхность окисленной пленки Er на SiC. Время окисления: *a* — 1, *b* — 3, *c* — 5 с.

Дополнительные сведения о влиянии времени БТО на формирование пленок оксидов Er, Ti, Gd можно получить на основании анализа профилей распределения

Параметры окисных пленок редкоземельных металлов на SiC, определенные методом многолучевой эллипсометрии

Образец;	время БТО, s	n_{ox}	k_{ox}	d_{ox} , нм	n_{SiC}	k_{SiC}
Er/Si;	1	1.900	1.169	100.00	2.653	0.019
Er/SiC;	3	2.007	0.083	125.49	2.590	0.057
Er/SiC;	5	1.910	0.124	147.79	2.679	0.025
Gd/SiC;	1	1.994	0.049	45.97	2.654	0.035
Gd/SiC;	5	2.059	0.049	70.5	2.655	0.039
Ti/SiC;	1	2.292	0.167	34.35	2.644	0.036
Ti/SiC;	3	2.269	0.045	32.62	2.640	0.029
Ti/SiC;	5	2.435	0.034	65.00	2.641	0.021

элементов в данных структурах, полученных методом электронной оже-спектроскопии.

На рис. 3–5 представлены профили распределения концентрации at.% гетерокомпозиций, сформированных оксидами эрбия, гадолиния и титана на подложке SiC

при различной длительности термической обработки (1, 3, 5 s).

Как видно из рис. 3, на поверхности оксидной пленки эрбия присутствуют атомы кислорода и углерода, причем толщина слоя, образованного этими атомами, отличается для разных образцов. Эти данные хорошо коррелируют с наблюдаемым при помощи АСМ рельефом на поверхности пленки, связанным с диффузией атомов подложки в оксидную пленку (рис. 1).

Экспериментально найденная концентрация at.% металла и кислорода наиболее точно отражает состав приповерхностной области оксидной пленки.

Изменение концентрации компонент в области, соответствующей непосредственно объему оксида, наиболее существенно для случая отжигов длительностью 1 s. При больших временах отжига их отношения незначительно отличаются от стехиометрического состава полупроводника в областях, соответствующих переходному слою оксидная пленка–SiC, для разных условий обработки, позволяет предположить возможность взаимодействия атомов Er с поверхностью SiC, следствием чего является изменение элементного состава оксидной фазы и появление восстановленных атомов Er (рис. 1).

Как видно из рис. 3, элементный состав переходных областей оксидная пленка–подложка отличается от элементного состава объема оксидов. Характер изменений профилей распределения концентрации at.% компонент полупроводника в областях, соответствующих переходному слою оксидная пленка–SiC, для разных условий обработки, позволяет предположить возможность взаимодействия атомов Er с поверхностью SiC, следствием чего является изменение элементного состава оксидной фазы и появление восстановленных атомов Er (рис. 1).

Таким образом, можно сделать вывод, что при выращивании оксидов эрбия термообработка необходима для получения равномерных по толщине оксидных слоев Er, состав которых близок к стехиометрическому, а наблюдаемые изменения элементного состава оксидных фаз в приграничных слоях и их протяженность связаны с условиями выращивания оксида.

Выращивание оксида гадолиния характеризуется рядом специфических особенностей: невысокой температурой и сильной зависимостью скорости окисления от толщины пленки [6]. При пониженных температурах, как было показано в [7], наиболее вероятно образование окислов с малым содержанием кислорода. Причем

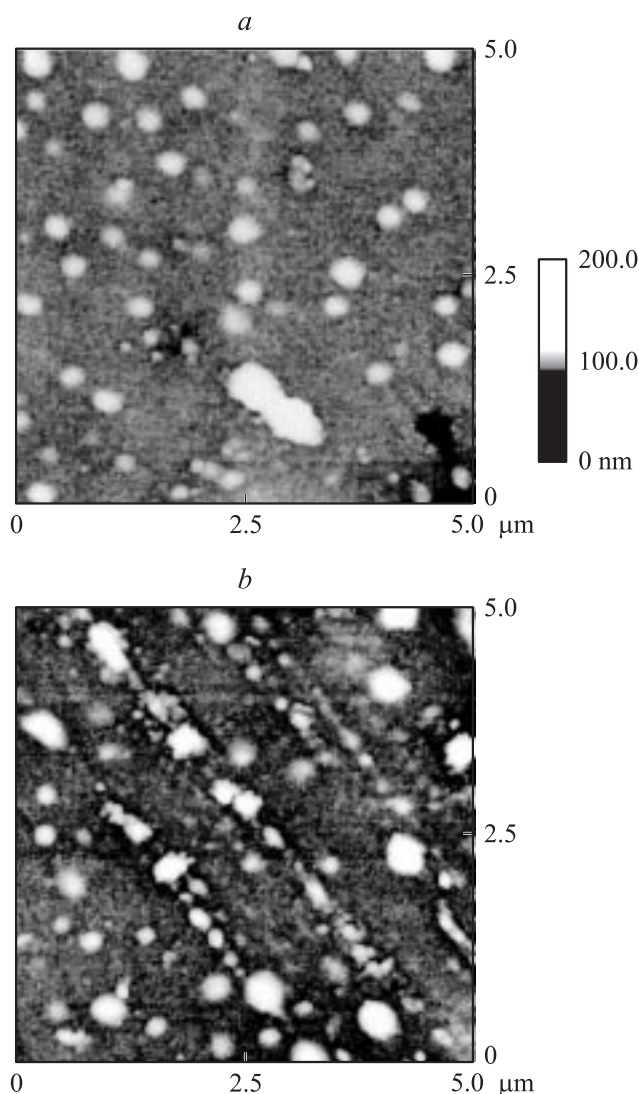


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности оксидных пленок Ti на SiC, полученных после: *a* — 3; *b* — 5 s БТО.

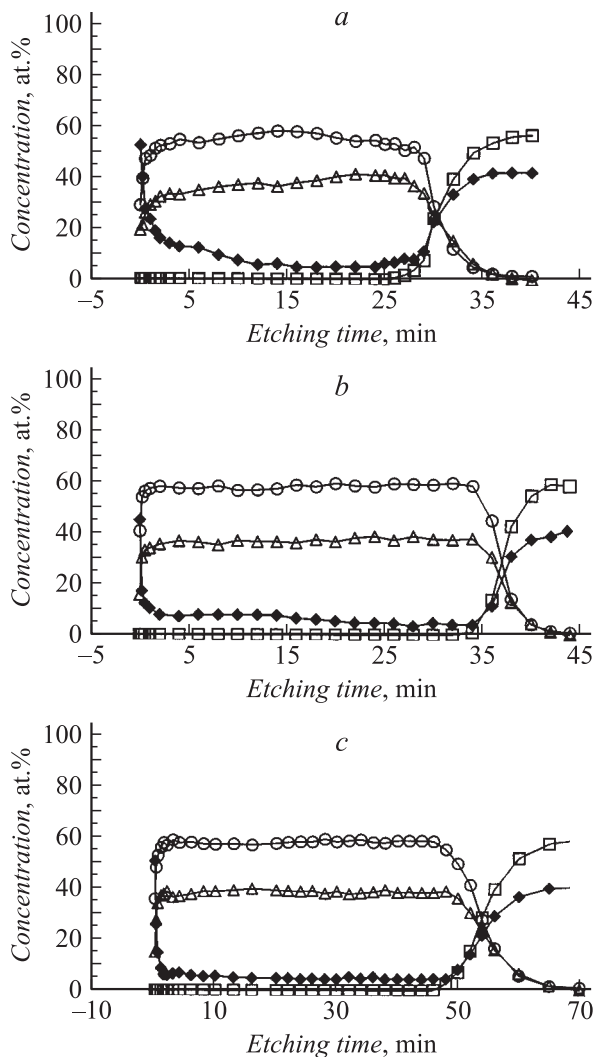


Рис. 3. Содержание элементов в атомных процентах в образцах оксид Er-SiC время БТО: *a* — 1, *b* — 3, *c* — 5 s (-◆- — C, -○- — O, -△- — Er, -□- — Si).

замечено, что эти фазы переходят в полуторные оксиды при кратковременном нагреве до 300°C.

Анализ элементного состава оксидных фаз, возникающих при окислении слоя Gd на SiC (рис. 2), показывает, что БТО способствует формированию оксидных слоев с отношением компонент $N_{O}/N_{Gd} \approx 1.7, 1.6, 1.5$ соответственно для времени БТО 1, 3 и 5 s. Наблюдаемые изменения толщины оксидного слоя при отжиге 3 s (рис. 4) вполне могут быть следствием этого процесса.

Получение и свойства оксидов титана изучены значительно полнее, чем гадолиния и эрбия [8,9]. Фазовое равновесие в системе титан-кислород характеризуется наличием нескольких соединений [8,9]. Как следует из анализа профилей распределения концентрации ат.-% (рис. 5), стехиометрический состав полученных в работе оксидных слоев близок к двуокиси титана. Ее низкотемпературной модификацией является анатаз, область температурного существования которого лежит в диа-

пазоне 280–800°C. Известно [10], что ниже 280°C двуокись титана аморфна. При нагревании низкотемпературная модификация двуокиси титана переходит в рутил. Переход начинается вблизи 300°C. Можно полагать, что, как и в случае формирования оксидов Gd [6,7], уменьшение толщины слоя оксида, получаемое по ожепрофилированию образцов, отожженных при 3 s, связано со структурным фазовым переходом аморфное состояние-рутил. Рост толщины оксидной пленки при отжиге 5 s, по-видимому, является результатом изменения толщины оксидного слоя и слоя металлического титана, насыщенного кислородом.

При анализе спектров поглощения и ФЛ анализируемых структур следует учитывать, что данные спектры будут являться своего рода интегральной характеристикой структуры. Так, в спектрах поглощения образцов край поглощения каждого отдельного образца будет определяться тем компонентом структуры, который в данной области имеет максимальный коэффициент поглощения. Отсутствие в спектре пропускания структур окисленная металлическая пленка-карбид кремния от-

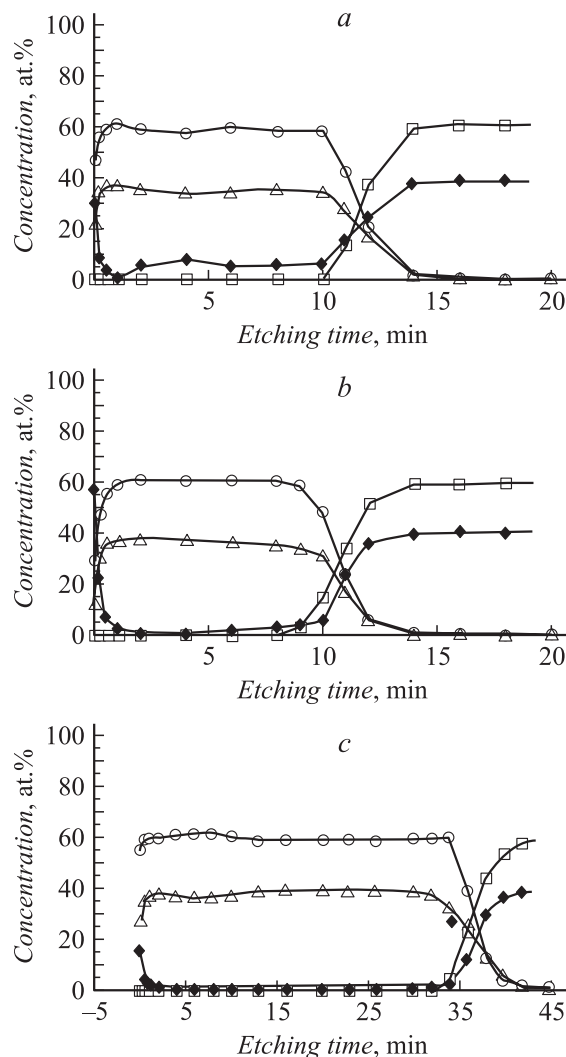


Рис. 4. То же, что на рис. 3, для Gd-SiC (-△- — Gd).

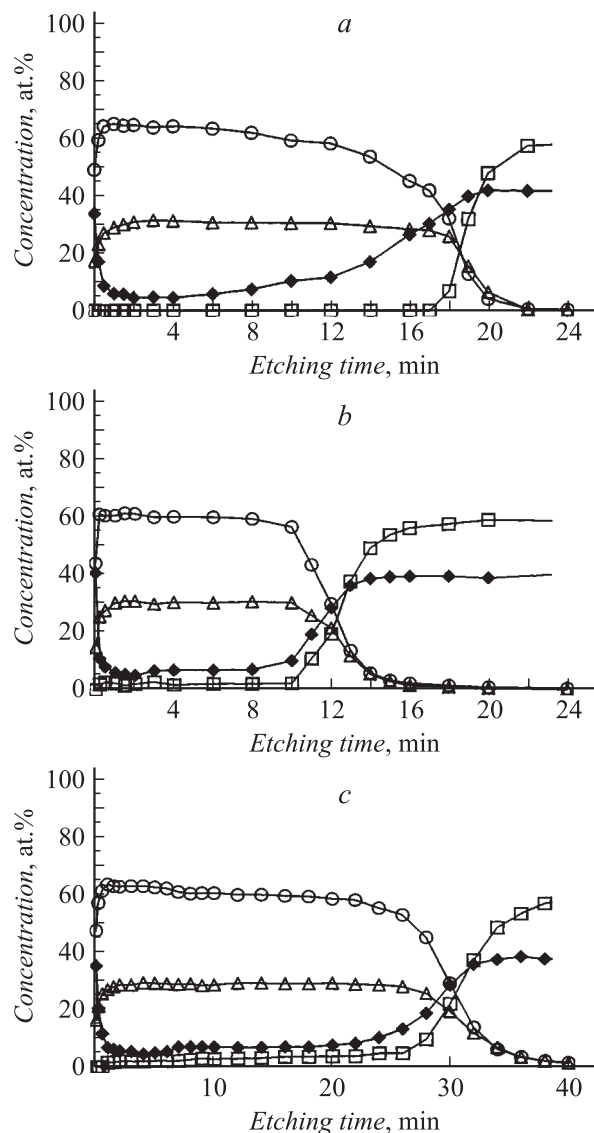


Рис. 5. То же, что на рис. 3, для Ti-SiC (-△- — Ti).

дельных полос поглощения свидетельствует об относительно невысоких концентрациях примесных атомов (в частности, бора и азота) [11].

Вид спектров люминесценции будет определяться несколькими факторами: степенью прозрачности окисленной металлической пленки в области возбуждающего излучения, спектрами ФЛ собственно пленки и карбида кремния, степенью прозрачности оксидной пленки в области люминесценции карбида кремния.

Сравнение спектров ФЛ, зарегистрированных со стороны окисленной металлической пленки и карбида кремния, показало, что спектральный состав полосы люминесценции структуры окисленная металлическая пленка-карбид кремния обусловлен в основном вкладом карбида кремния. Наблюдаемая полоса ФЛ с максимумом в области 630 нм связывается в литературе [11–14] с излучательными переходами в центрах примесь-

дефект либо примесь-вакансия (обычно рассматривается вакансия углерода). В более ранней работе [15] эту полосу связывают с рекомбинационными процессами, обусловленными наличием дефектов вблизи поверхности кристалла карбида кремния.

Наиболее четкая корреляция между спектрами поглощения и ФЛ, зарегистрированными со стороны оксидной пленки, анализируемых структур наблюдается для случая оксидных пленок Er: при увеличении времени БТО возрастает интенсивность фотолюминесценции в диапазоне 500–800 нм и уменьшается коэффициент поглощения во всем исследуемом спектральном интервале. Такое уменьшение коэффициента поглощения для окисляемых пленок эрбия можно объяснить ростом толщины оксидной пленки по отношению к недоокисленному металлическому слою.

Более сложные зависимости интенсивности спектров ФЛ от времени БТО наблюдаются для пленок, которые образуются в результате окисления Gd и Ti. Этот факт может объясняться тем обстоятельством, что для оксидов титана и гадолиния характерно явление полиморфизма [8,9], кроме того, в оксидах титана существуют достаточно большие области с нарушенной стехиометрией [9]. Все это приводит к изменению показателя поглощения как в области длины волны возбуждающего ФЛ излучения, так и в области люминесценции подложки карбида кремния.

Таким образом, анализ всей совокупности полученных экспериментальных данных показал, что использованный нами метод получения оксидных слоев Er, Gd, Ti на поверхности SiC позволяет создавать такие пленки. Механизм формирования оксидных слоев Er, Gd, Ti представляет предмет дальнейших исследований.

Список литературы

- [1] *Окисление металлов* / Под ред. Ж. Бернара. Т. 1. М.: Металлургия, 1968. 499 с.
- [2] Поляков В.В., Светличный А.М., Кочеров А.Н., Шелкунов А.А. // Микроэлектронные преобразователи и приборы на их основе. Баку: Мутарджим, 2003. С. 62–64.
- [3] Светличный А.М., Поляков В.В., Кочеров А.Н. // Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники. Таганрог: ТГРУ, 2002. С. 90.
- [4] Бачериков Ю.Ю., Конакова Р.В., Кочеров А.Н. и др. // ЖТФ. 2003. Т. 7. Вып. 5. С. 75–78.
- [5] Палатник Л.С. и др. // Физ. мет. и металловед. 1961. Т. 11. С. 864–871.
- [6] Пленки оксидов редкоземельных элементов в МДМ и МДП структурах / Под ред. З.И. Кирияшкиной. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1983. 160 с.
- [7] Ущановский Л.В. // Физика магнитных пленок. вып. 2. Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1970. С. 49–53.
- [8] Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983. 239 с.

- [9] Анацкая Н.О., Осадчев Л.А., Савельев С.П. и др. // Обзоры по электронной технике. Сер. „Материалы“. Вып. 5 (968). М.: ЦНИИ „Электроника“, 1983. 53 с.
- [10] Абрамов А.А., Ковтонюк Н.Ф., Лебедев Е.Н. и др. // Обзоры по электронной технике. Сер. „Материалы“. Вып. 14(251). М.: ЦНИИ „Электроника“, 1974. 45 с.
- [11] Горбань И.С., Крохмаль А.П. // ФТП. 2001. Т. 36. Вып. 11. С. 1299–1305.
- [12] Сафаралиев Г.К., Эмиров Ю.Н., Курбанов М.К., Билалов Б.А. // ФТП. 2000. Т. 34. Вып. 8. С. 929–931.
- [13] Patrick L., Choike W.J. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. N 8. P. 3253–3259.
- [14] Choike W.J., Patrick L. // Phys. Rev. B. 1971. Vol. 4. N 6. P. 1843–1847.
- [15] Горбань И.С., Рудько С.Н. // ФТТ. 1963. Т. 5. Вып. 5. С. 1368–1372.