

УДК 621.382.2

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ В КРЕМНИЕВЫХ МДП-СТРУКТУРАХ С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПЛЕНКАМИ ИЗ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2006 А.М. Гурьянов, А.В. Пашин,¹ Н.В. Латухина,² В.М. Лебедев³

Методами резерфордовского обратного рассеяния и ядерных реакций исследованы элементный состав и концентрационные профили компонентов в кремниевых МДП-структурах с одно- и двухслойными диэлектрическими пленками из оксидов редкоземельных элементов. Установлено наличие резких межфазных границ в данных структурах. Определен элементный состав пленок оксидов диспрозия, гадолиния, иттрия, эрбия, гольмия и скандия, а также двойных диэлектрических пленок оксид скандия-оксид эрбия и оксид скандия-оксид гольмия. Отмечается, что элементный состав пленок близок к стехиометрическому.

Электрофизические и фотоэлектрические свойства МДП-структур (структур металл-диэлектрик-полупроводник) зависят от условий формирования диэлектрических пленок, а также их элементного состава. В данной работе рассматривались МДП-структуры с диэлектрическими пленками из оксидов редкоземельных элементов (ОРЗЭ) [1, 2].

МДП-структуры с диэлектрическими пленками из ОРЗЭ обладают рядом преимуществ по сравнению с такими же структурами, имеющими в качестве диэлектрика термический оксид кремния. Это высокий коэффициент перекрытия по емкости, хорошие изолирующие свойства, высокое качество границы раздела полупроводник-диэлектрик, лучшие шумовые характеристики. Диэлектрические пленки из ОРЗЭ характеризуются высокой химической и термической стойкостью, большими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 8-20$) и удельного сопротивления.

¹Гурьянов Александр Михайлович (gurjanov@ssaba.smr.ru), Пашин Алексей Владимирович (Pashin@ssaba.smr.ru), кафедра физики Самарского государственного архитектурно-строительного университета, 443001, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 194.

²Латухина Наталья Виленовна (natalat@yandex.ru), кафедра электроники твердого тела Самарского государственного университета, 443011, Россия, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

³Лебедев Владимир Михайлович (lebedev@pnpi.spb.ru), Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук, 188350, Россия, Ленинградская обл., Гатчина

Исследуемые МДП-структуры изготавливались на кремниевых монокристаллических подложках марки КЭФ-5 с ориентацией (111) и марки КЭФ-4,5 с ориентацией (100). Кремниевые пластины предварительно проходили ультразвуковую мойку в ацетоне в течение 10 минут и затем сушились на воздухе. Пленки редкоземельного металла наносились методом термического распыления в вакууме при давлении $(1-2) \cdot 10^{-5}$ Торр из молибденовой лодочки на установке типа ВУП-5. Полученные слои редкоземельного металла окислялись в трубчатой муфельной печи типа СУОЛ-0.4.4 на воздухе при температурах $500-800^\circ\text{C}$ в течение 40 минут. Толщина диэлектрического слоя ОРЗЭ в исследуемых структурах лежала в пределах $350-3500 \text{ \AA}$. Для получения МДП-структуры контакты к диэлектрической пленке изготавливались вакуумным термическим распылением алюминия через трафарет. Площадь металлического электрода составляла $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$. С противоположной стороны кремниевой пластины наносился сплошной контакт из алюминия.

Элементный состав и концентрационные профили кислорода, кремния и редкоземельного металла в структурах диэлектрическая пленка ОРЗЭ-кремниевая подложка исследовались с помощью неразрушающих ядерно-физических методов элементного микроанализа: спектрометрии резерфордского обратного рассеяния и ядерных реакций с дейтронами [3–6]. Объединение в одном эксперименте двух этих методов позволяет с высокой точностью определить отношение концентраций тяжелых и легких элементов в слоях ОРЗЭ и кремния. Этим способом определяется только элементный состав, а не вид химического соединения.

Работа по определению структуры диэлектрических пленок ОРЗЭ выполнялась на аналитическом комплексе для исследования материалов методами ядерного микроанализа на базе электростатического ускорителя Петербургского института ядерной физики имени Б.П. Константинова РАН. Исследуемый образец в вакуумной камере установки облучался дейтронами с энергией $E_d = 0.9 \text{ МэВ}$ при токе дейтронов на образце до 100 нА и диаметре пучка 3 мм . Вакуум в камере поддерживался на уровне 10^{-6} Торр с помощью магнитно-разрядных насосов НОРД-250. Вторичные частицы (рассеянные дейтроны и продукты ядерных реакций) регистрировались планарным кремниевым детектором с энергетическим разрешением $\Delta E = 10 \text{ кэВ}$ для $E_p = 2.7 \text{ МэВ}$, установленным под углом 135° к направлению пучка.

Чувствительность методики резерфордского обратного рассеяния при измерении концентрации редкоземельного элемента была лучше $0,01 \text{ at.}\%$ с погрешностью от 2 до 3 %, чувствительность измерения концентрации кислорода в исследуемых структурах с использованием метода ядерных реакций с дейтронами (ядерная реакция $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$) составляла $0,1 \text{ at.}\%$ с погрешностью до 5 %.

Концентрационные профили элементов в пленке были рассчитаны с помощью программы DVBS (Дубна), предназначенной для анализа спектров

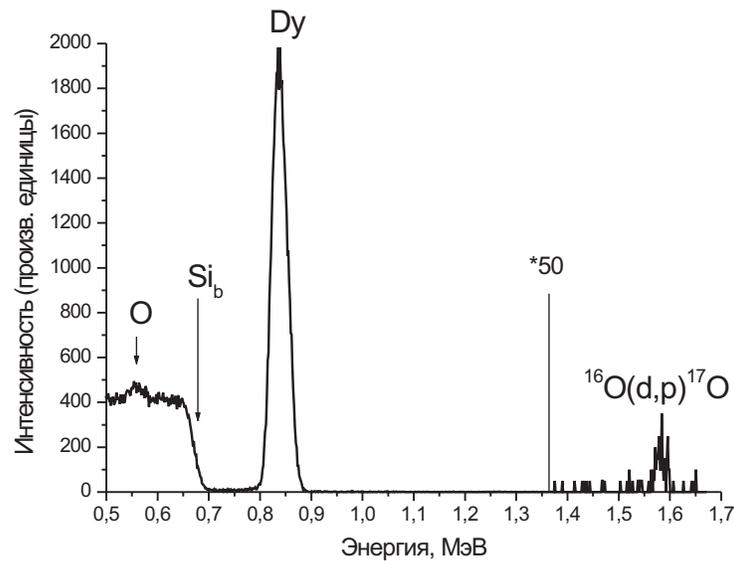


Рис. 1. Экспериментальный энергетический спектр, полученный при облучении пленки оксида диспрозия на кремниевой подложке дейтронами с энергией $E_d = 0.9$ МэВ

упруго рассеянных ионов. Образец разбивался на тонкие слои толщиной 50 нм. В каждом слое задавались концентрации элементов, а затем создавался модельный спектр, сравниваемый с экспериментальными данными. При подгонке спектров в слоях изменялось содержание редкоземельного элемента и кремния по отношению к концентрации кислорода, полученной из данных по ядерной реакции. Концентрация редкоземельного элемента определялась из площади пика резерфордского обратного рассеяния дейтронов, а концентрация кислорода — как из пика обратного рассеяния, так и из пика протонов с энергией $E_p = \sim 1.6$ МэВ, образовавшихся в результате ядерной реакции дейтронов с кислородом ^{16}O ($Q_R = 1.049$ МэВ): $^{16}\text{O} + d = ^{17}\text{O} + p + Q_R$. Эта ядерная реакция является экзотермической (энергия реакции $Q_R > 0$), поэтому образующиеся в реакции протоны имеют энергию большую, чем рассеянные от образца дейтроны. Пики вторичных частиц от ядерных реакций на легких элементах наблюдаются практически на нулевом фоне, так как ядерные реакции дейтронов с тяжелыми атомами, содержащимися в пленке и подложке, при малых энергиях запрещены кулоновским барьером. Это позволяет с высокой чувствительностью и точностью определять концентрации легких элементов.

Возможность построения глубинных концентрационных профилей элементов в пленке с помощью методов резерфордского обратного рассеяния и ядерных реакций основана на свойстве вещества тормозить ионы.

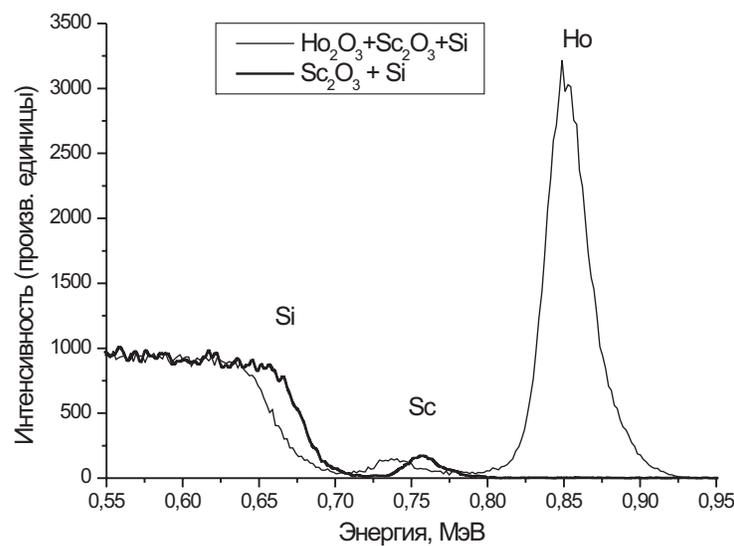


Рис. 2. Экспериментальный энергетический спектр, полученный при облучении пленки оксида скандия и двойной пленки оксид скандия — оксид гольмия на кремниевой подложке дейтронами с энергией $E_d = 0.9$ МэВ

Рассеянные дейтроны и ионы от ядерных реакций, образовавшиеся внутри исследуемой пленки на разных глубинах, из-за ионизационных потерь в образце имеют на выходе из него различные энергии. Свою энергию в образце из-за торможения теряют также вступающие в реакцию налетающие дейтроны, изменяя тем самым энергетический баланс реакции. Следовательно, чем на большей глубине произошло взаимодействие (рассеяние или ядерная реакция), тем с меньшей энергией частица вылетает из мишени. Вылетающие с поверхности образца частицы имеют максимальную энергию, определяемую кинематикой процесса. Для пленок толщиной до 1 мкм энергия регистрируемой детектором частицы $E(x)$ и глубина x , на которой она образовалась, связаны выражением [3] $E(x) = E(0) - gx$, где g — отнесенные к единичной длине суммарные энергетические потери налетающей и вылетающей частиц, $E(0)$ — энергия частиц, вылетающих с поверхности образца. Значения коэффициентов в этой формуле определяются взаимодействием при рассеянии или ядерной реакции, элементарным составом образца, геометрией эксперимента и тормозной способностью вещества мишени для дейтронов и протонов [3, 4]. Таким образом, энергия регистрируемой частицы дает информацию о глубине слоя, в котором произошли рассеяние или ядерная реакция, а их количество — о содержании соответствующего элемента в этом слое.

На рис. 1 представлен экспериментальный энергетический спектр, полу-

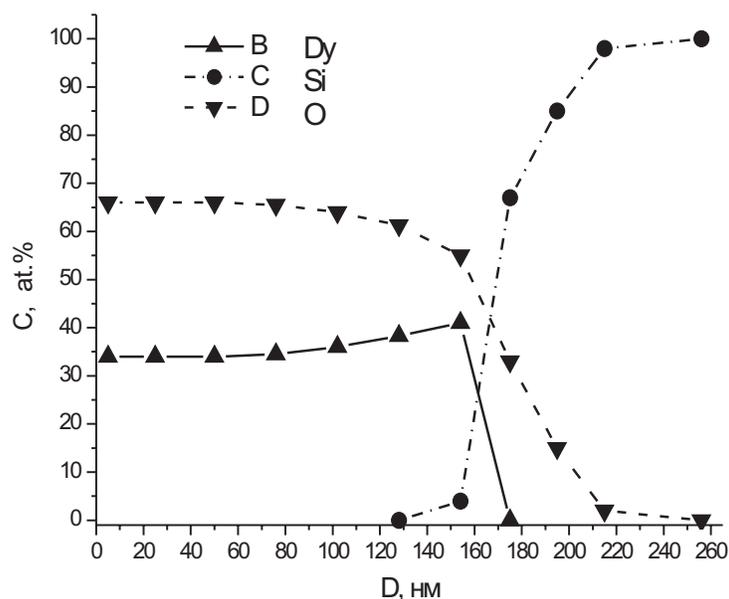


Рис. 3. Концентрационные профили элементов в образце с пленкой из оксида диспрозия

ченный при облучении пленки оксида диспрозия на кремниевой подложке дейтронами с энергией $E_d = 0.9$ МэВ.

В энергетическом спектре отчетливо наблюдаются: ступенька при энергии около 0,7 МэВ от дейтронов, рассеянных на содержащихся в подложке атомах кремния; пик при энергии около 0,6 МэВ дейтронов, рассеянных на атомах кислорода; пик протонов при энергии около 1,6 МэВ, являющихся продуктами ядерной реакции дейтронов с кислородом ^{16}O . Также в энергетическом спектре имеется пик при энергии около 0,84 МэВ дейтронов, рассеянных на атомах диспрозия.

Аналогичный вид имели экспериментальные энергетические спектры, полученные при облучении рассматриваемых структур с пленками из оксидов гадолиния, иттрия, эрбия, гольмия и скандия. Основное различие спектров заключалось в том, что пик от дейтронов, рассеянных на атомах редкоземельного элемента, наблюдался при различных значениях энергии (для гадолиния — 0,83 МэВ, для иттрия — 0,81 МэВ, для эрбия — 0,84 МэВ, для гольмия — 0,86 МэВ и для скандия — 0,76 МэВ).

Изменение температуры окисления пленок редкоземельных металлов в пределах от 500 до 800 °С не меняло энергетический спектр. В свою очередь, увеличение толщины пленки ОРЗЭ отражалось на возрастании пика энергии дейтронов, рассеянных на атомах редкоземельного металла.

Интерес представляют МДП-структуры с двойными диэлектрическими

пленками из ОРЗЭ [7, 8]. В данной работе были рассмотрены двойные пленки оксид скандия-оксид эрбия и оксид скандия-оксид гольмия на кремниевой подложке. На рис. 2 представлены экспериментальные энергетические спектры, полученные при облучении пленки оксида скандия и двойной пленки оксид скандия-оксид гольмия на кремниевой подложке дейтронами с энергией $E_d = 0.9$ МэВ. Пик энергии дейтронов, рассеянных на атомах гольмия, заметно больше, чем на атомах скандия. Это связано с различием в толщине пленок оксидов, а также с тем, что пленка оксида скандия располагалась глубже, чем пленка оксида гольмия. Следует отметить также смещение пика энергии дейтронов, рассеянных на атомах скандия, для двухслойной структуры, что связано с изменениями в энергетическом спектре дейтронов при прохождении через пленку оксида гольмия.

На рис. 3 представлены концентрационные профили элементов в образце с диэлектрической пленкой из оксида диспрозия, рассчитанные по экспериментальному энергетическому спектру. При изготовлении данного образца с пластины кремния не стравливался слой естественного окисла. Поэтому на рис. 3 можно выделить пленку оксида диспрозия (толщиной 150 нм), а также переходный к кремниевой подложке слой окиси кремния толщиной до 30 нм. Из рисунка также видно, что существует достаточно резкая граница между пленкой ОРЗЭ и кремниевой подложкой. Это можно объяснить технологическими особенностями, при которых происходит образование пленок ОРЗЭ, а именно сравнительно низкими температурами, при которых осуществляется окисление редкоземельного металла. Элементный состав пленки достаточно однороден.

Таблица

Элементный состав пленок ОРЗЭ

Пленка ОРЗЭ	Температура окисления, °С	Толщина, нм	Состав
Оксид диспрозия	620	150	Dy ₂ O _{3,3}
Оксид гадолиния	800	135	Gd ₂ O _{3,1}
Оксид иттрия	630	130	Y ₂ O _{3,2}
Оксид эрбия	550	230	Er ₂ O _{3,3}
Оксид гольмия	540	42	Ho ₂ O _{3,0}
Оксид скандия	510	50	Sc ₂ O _{3,0}
Оксид скандия	540	122	Sc ₂ O _{3,1}
Оксид скандия	580	108	Sc ₂ O _{3,3}
Оксид скандия-оксид эрбия	550	110+232	Sc ₂ O _{2,9} Er ₂ O _{3,3}
Оксид скандия-оксид гольмия	540	120+44	Sc ₂ O _{3,1} Ho ₂ O _{3,0}
Оксид скандия-оксид гольмия	500	34+75	Sc ₂ O _{3,1} Ho ₂ O _{2,9}

Аналогичные концентрационные профили наблюдались и для пленок оксидов других редкоземельных металлов (гадолиния, иттрия, эрбия, гольмия и скандия). Резкие границы наблюдались также в структурах с двойными пленками ОРЗЭ (оксид скандия-оксид эрбия и оксид скандия-оксид гольмия). В таблице приведены параметры диэлектрических пленок (условия формирования) и их усредненный элементный состав.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что ряд параметров МДП-структур с диэлектрическими пленками из ОРЗЭ, выгодно отличающих их от МДП-структур с диэлектрическими пленками из оксида кремния [2, 7, 8], можно объяснить однородностью этих пленок и высоким качеством межфазных границ ОРЗЭ-кремниевая подложка. В структурах термический оксид кремния-кремниевая подложка межфазная граница является более размытой, что объясняется высокой температурой, при которой происходит образование пленки оксида кремния.

Литература

- [1] Пленки оксидов редкоземельных элементов в МДМ- и МДП-структурах / О.С.Вдовин [и др.] Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1983. 160 с.
- [2] Оксид гадолиния. Новые диэлектрические структуры для СБИС / В.А.Рожков [и др.] // Вестник Самарского гос. университета. Естественнонаучная серия. 2004. №4. С. 124–131.
- [3] Дюмин, А.Н. Количественный анализ глубинного распределения кислорода с помощью ядерной реакции на дейтронах / А.Н. Дюмин, В.К. Еремин, С.Г. Конников [и др.] // ЖТФ. 1993. Т. 63. Вып. 9. С. 166–172.
- [4] Gavrilov, G. Application of nuclear reaction analysis for aging investigations of detectors / G. Gavrilov, A. Krivchitch, V. Lebedev // Nucl. Instr. Meth. 2003. V. A515. P. 108–117.
- [5] Определение профиля диффузии кислорода в поликристаллических слоях селенида свинца методами ядерного микроанализа / А.Е. Гамарц [и др.] // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 10. С. 1195–1198.
- [6] Латухина, Н.В. Распределение компонентов в структурах кремний-оксид кремния и кремний-оксид редкоземельного элемента / Н.В. Латухина, В.М. Лебедев // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 13. С. 58–64.
- [7] Кремниевые МДП-варианты с двухслойными диэлектрическими пленками из оксидов редкоземельных элементов / В.А. Рожков [и др.] // 14-я Международная Крымская конференция "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии" (КрыМиКо'2004). Севастополь, 13–17 сентября 2004 г.: материалы конференции. Севастополь: Вебер, 2004. С. 566–567.

- [8] Рожков, В.А. Рекомбинационные свойства кремния, пассивированного диэлектрическими двухслойными пленками из оксидов гадолиния и диспрозия / В.А. Рожков В.А., М.А. Родионов, А.В. Пашин // Вестник Самарского гос. университета. Естественнонаучная серия. 2004. Специальный выпуск. С. 135–140.

Поступила в редакцию 21/IX/2005;
в окончательном варианте — 21/IX/2005.

COMPONENTS DISTRIBUTION IN SILICON MIS STRUCTURES WITH RARE EARTH METAL OXIDE FILMS

© 2005 А.М. Guryanov, А.В. Pashin⁴ N.V. Latukhina⁵ V.M. Lebedev⁶

Using the Rutherford backward scattering spectrometry method and nuclear reaction analysis the elemental composition and the concentration depth profiles of components in silicon MIS structures with the one- and two-layered rare earth metal oxide films as insulator are studied. Strong phase boundaries in this MIS structures are found. The elemental composition one-layered dielectric films of dysprosium, gadolinium, yttrium, erbium, holmium and scandium oxide and two-layered scandium oxide – erbium oxide and scandium oxide – holmium oxide is determined. The elemental composition of this films is Similar to stoichiometric composition.

Paper received 21/IX/2005.

Paper accepted 21/IX/2005.

⁴Guryanov Alexandr Michaylovich (gurjanov@ssaba.smr.ru), Pashin Alexey Vladimirovich (Pashin@ssaba.smr.ru), Dept. of Physics, Samara State Architecture Building University, Samara, 443001, Russia.

⁵Latuhina Natalya Vilenovna (natalat@yandex.ru), Dept. Solid State Electronics, Samara State University, Samara, 443011, Russia.

⁶Lebedev Vladimir Michaylovich (lebedev@npi.spb.ru), St. Petersburg Nuclear Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Gatchina, 188300, Russia.