

Двухзонная проводимость TiO_2

© Д.В. Гриценко, С.С. Шаймеев, В.В. Атучин, Т.И. Григорьева, Л.Д. Покровский, О.П. Пчеляков, В.А. Гриценко, А.Л. Асеев, В.Г. Лифшиц*

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

* Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук,
690041 Владивосток, Россия

E-mail: grits@isp.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 12 мая 2005 г.)

С помощью экспериментов по инжекции неосновных носителей из кремния *n*- и *p*-типов определен вклад электронов и дырок в проводимость TiO_2 в структуре $\text{Si}/\text{TiO}_2/\text{Al}$. Установлено, что в проводимость TiO_2 вносят вклад электроны и дырки: проводимость TiO_2 является двухзонной.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта № 116 СО РАН.

PACS: 71.20.Nr, 72.20.-i

1. Введение

Масштабирование кремниевых приборов металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) сопровождается уменьшением длины канала и толщины подзатворного диэлектрика. На протяжении четырех десятилетий в качестве подзатворного диэлектрика используется термическая двуокись кремния SiO_2 . Уменьшение толщины SiO_2 до 10–15 Å сопровождается неприемлемо большой величиной тока утечки. Магистральный подход к уменьшению тока утечки через подзатворный диэлектрик состоит в замене двуокиси кремния на так называемые альтернативные диэлектрики (диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью — high-k dielectrics). Использование альтернативных диэлектриков позволяет увеличить физическую толщину диэлектрика и таким образом подавить туннельный ток [1,2]. Другое применение альтернативных диэлектриков связано с использованием их в запоминающем конденсаторе ячейки оперативной памяти [2]. В последнее время предложено использовать альтернативные диэлектрики для повышения быстродействия FLASH (быстрой) памяти [3]. Одним из перспективных альтернативных диэлектриков является двуокись титана TiO_2 . Существуют четыре фазы TiO_2 : аморфная, рутил, анатаз, брукит [4]. TiO_2 имеет высокое значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon \approx 80$), ширину запрещенной зоны в диапазоне $E_g \approx 3.2\text{--}3.8\text{ eV}$ [5,6]. Вклад в проводимость диэлектрика в общем случае осуществляется электронами и дырками. Знак носителей заряда в полупроводниках определяется с помощью эффекта Холла либо термоэдс. В диэлектриках эти методы неприменимы из-за пренебрежимо малой концентрации подвижных носителей. Целью настоящей работы является определение вклада электронов и дырок в проводимость диэлектрических пленок TiO_2 , синтезированных методом окисления напыленного на кремниевую подложку металлического титана, в МДП-структуре $\text{Si}/\text{TiO}_2/\text{Al}$.

2. Синтез пленок TiO_2

Структуры $\text{Si}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ были синтезированы на пластинах *n*- и *p*-типов ориентации (100) с сопротивлением $\approx 10\ \Omega \cdot \text{cm}$. Слои оксида титана были получены методом высокотемпературного окисления пленок металлического титана. Напыление Ti производилось методом термического испарения из вольфрамовой лодочки в вакууме $6.7 \cdot 10^{-4}\ \text{Pa}$ на подложки Si , нагретые до 100°C . Толщина пленки металла контролировалась по ее электросопротивлению, измеряемому на специальной кварцевой подложке непосредственно в процессе нанесения. Предварительно зависимость электросопротивления пленок Ti от толщины в диапазоне 50–350 Å была определена методом эллипсометрии. Известно, что при окислении пленок титана с поверхности из-за недостатка продифундировавшего кислорода в объеме окисленного слоя возможно образование субоксидов TiO_{2-x} с существенным отклонением химического состава от стехиометрического [7,8]. Для подавления данного эффекта формирование оксида проводилось в два этапа, на каждом из которых после нанесения пленки металла толщиной $200 \pm 50\ \text{Å}$ образцы подвергались окислению

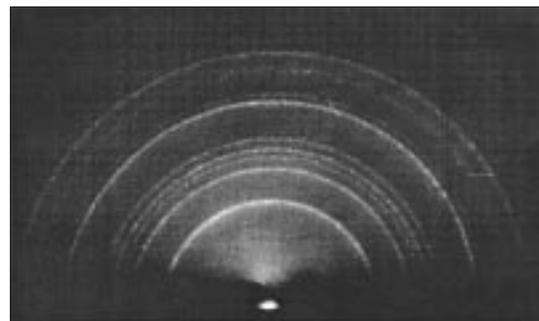


Рис. 1. Картина дифракции электронов высоких энергий (65 kV) от поверхности пленки оксида титана, полученного окислением Ti при 750°C .

Межплоскостные расстояния d_{exp} и интенсивности линий I_{exp} для поверхностной фазы TiO₂, полученной окислением при 750°C

$d_{\text{exp}}, \text{Å}$	I_{exp}	$d_{\text{tab}}, \text{Å}$	I_{tab}^*	hkl
3.29	Очень сильная	3.248	100	110
2.51	Сильная	2.487	50	101
2.31	Слабая	2.297	8	200
2.21	Среднеслабая	2.188	25	111
2.07	»»	2.054	10	210
1.70	Сильная	1.687	60	211
1.64	Очень слабая	1.624	20	220

* Power Diffraction File. Inorg. Phases / Ed. JCPDS — Int. Cent. Diff. Data. 1601 Park Line, Swarthmore, Pennsylvania 19081, USA. Data cards, set 21-1276.

на воздухе в платиновом контейнере при температуре 750°C в течение 7 h. Интегральная толщина пленок TiO₂, согласно данным эллипсометрических измерений, находилась в диапазоне 600–1000 Å. Контактные площадки для электрических измерений формировались путем термического напыления пленок Al толщиной ~ 2000 Å через маску в вакууме $6.7 \cdot 10^{-4}$ Pa при температуре подложки 150°C.

После каждой стадии окисления фазовый состав пленок контролировался методом дифракции электронов высоких энергий на отражение (ДЭВЭО). Типичная картина дифракции приведена на рис. 1. Во всех четырех случаях поверхностная фаза представляла собой поликристаллический рутил. Индексация наблюдаемых картин ДЭВЭО, произведенная на основе табулированных параметров рутила, представлена в таблице.

3. Электрические измерения

Вольт-амперные и вольт-фарадные (на частоте 100 kHz) характеристики измерялись при комнатной температуре. Подсветка осуществлялась вольфрамовой лампой. На рис. 2 представлены вольт-амперные характеристики структуры $p\text{-Si}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ при двух полярностях потенциала на металле: в режиме обогащения (отрицательный потенциал на Al) и обеднения (положительный потенциал на Al). В режиме обеднения при положительном потенциале на металле в темноте наблюдается насыщение тока, величина которого относительно слабо зависит от напряжения. Величина тока возрастает при включении подсветки. Насыщение тока в режиме обеднения связано с инжекцией неосновных носителей заряда (в данном случае электронов) из кремния в диэлектрик. При отрицательном потенциале на металле, в режиме обогащения, ток экспоненциально возрастает с ростом потенциала. Подсветка не влияет на величину тока. В этом случае практически все приложенное напряжение падает на диэлектрике.

Приближенная энергетическая диаграмма структуры Si/TiO₂/Al для кремния p - и n -типов представлена на

рис. 3, *a-f*. Предполагается, что ширина запрещенной зоны TiO₂ составляет 3.2 eV [5], а барьер для электронов на границе Si/TiO₂ — 1.0 eV [9]. Тогда при ширине запрещенной зоны кремния 1.12 eV барьер для дырок на границе Si/TiO₂ составляет 1.1 eV. Уровень Ферми алюминия совпадает с положением края зоны проводимости кремния; следовательно, барьер для электронов на границе Al/TiO₂ составляет 1.0 eV. На рис. 3 приведена энергетическая диаграмма структур $p\text{-Si}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ и $n\text{-Si}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ при положительном (*b, e*) и отрицательном (*c, f*) потенциале на металле.

В режиме обеднения в структуре $p\text{-Si}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ приложенное напряжение делится между диэлектриком и неравновесным слоем обеднения (рис. 3, *b*). Это обстоятельство вызвано тем, что ток инжекции неосновных носителей (электронов) сравним с темпом их генерации в кремнии. Подсветка приводит к увеличению темпа генерации неосновных носителей, сужению толщины обедненного слоя, уменьшению падения напряжения на слое обеднения, увеличению падения напряжения на диэлектрике и, следовательно, к возрастанию проводимости диэлектрика. Таким образом, поведение вольт-амперных характеристик в режиме обеднения (рис. 2) указывает на то, что при положительном потенциале на алюминии основной вклад в проводимость TiO₂ вносит инжекция электронов из кремния (рис. 3, *b, e*). Поток дырок из диэлектрика в кремний пренебрежимо мал по сравнению со встречным потоком электронов из кремния в диэлектрик. При отрицательном потен-

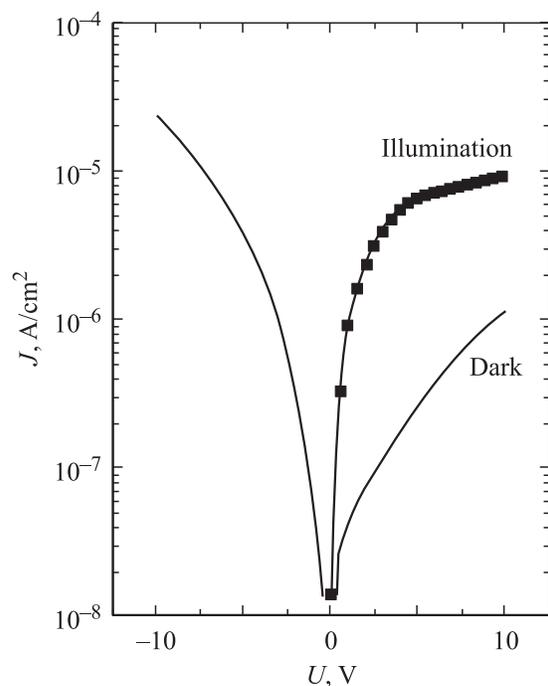


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики структуры $p\text{-Si}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ в режиме обеднения и обогащения (сплошные линии). Точками представлена вольт-амперная характеристика в режиме обеднения при подсветке. Толщина пленки TiO₂ 800 Å.

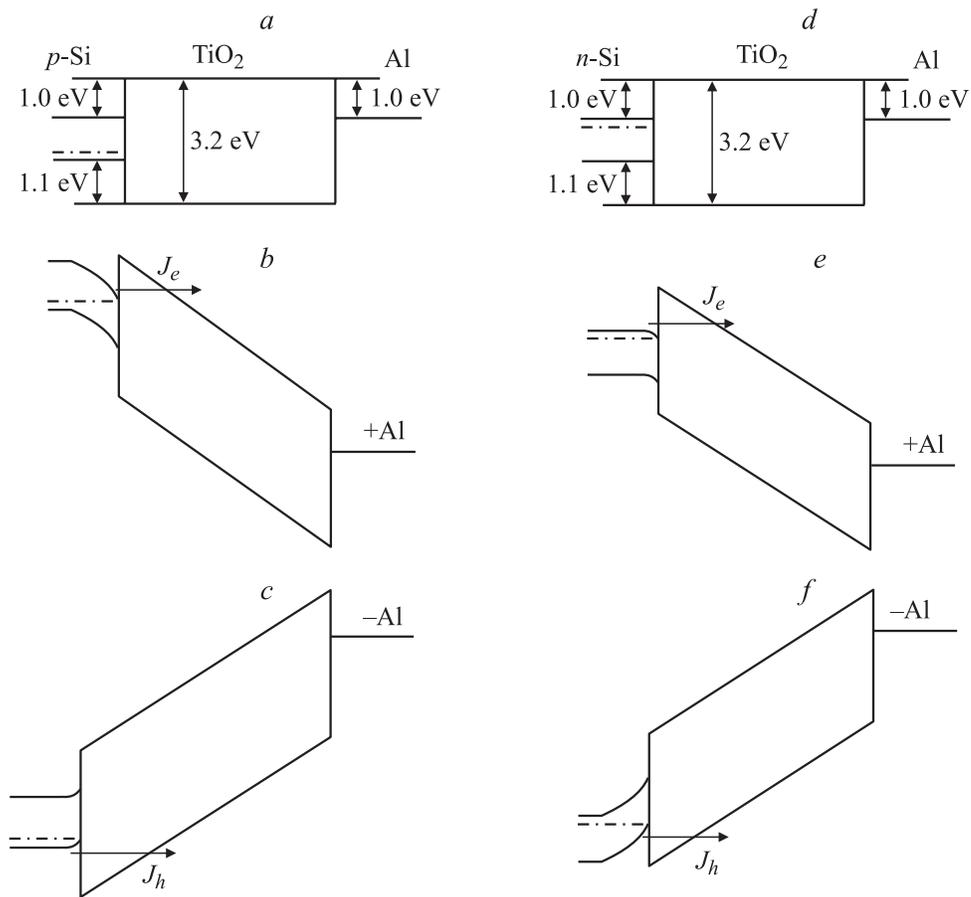


Рис. 3. Энергетическая диаграмма структур $p\text{-Si}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ ($a-c$) и $n\text{-Si}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ ($d-f$) без приложенного напряжения (a, d), в режиме обеднения (b, f) и обогащения (c, e).

циале на металле, в режиме обогащения (рис. 3, c), все приложенное напряжение падает на диэлектрике. Естественно предположить, что при этом проводимость диэлектрика также осуществляется электронами, инжектированными из кремния, поскольку величины барьеров для электронов на границах Si/TiO_2 и Al/TiO_2 одинаковы (рис. 3, a, d).

Аналогичное поведение вольт-амперных характеристик наблюдается в структуре $n\text{-Si}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ (рис. 4). При положительном потенциале на металле, в режиме обогащения, все приложенное напряжение падает на диэлектрике (рис. 3, e). Естественно предположить, что в этом случае, так же как и в структуре $p\text{-Si}/\text{TiO}_2/\text{Al}$, перенос заряда в диэлектрике осуществляется электронами, инжектированными из кремния (рис. 3, e). В режиме обеднения, при отрицательном потенциале, на металле наблюдается насыщение вольт-амперных характеристик (рис. 4). Подсветка приводит к увеличению уровня тока. Это означает, что в данном случае в кремнии имеет место развитие слоя неравновесного обеднения за счет инжекции дырок из кремния в диэлектрик (рис. 3, f). Как следует из данных для $n\text{-Si}$, вблизи границы Si/TiO_2 ток переносится дырками, инжектированными из кремния в диэлектрик.

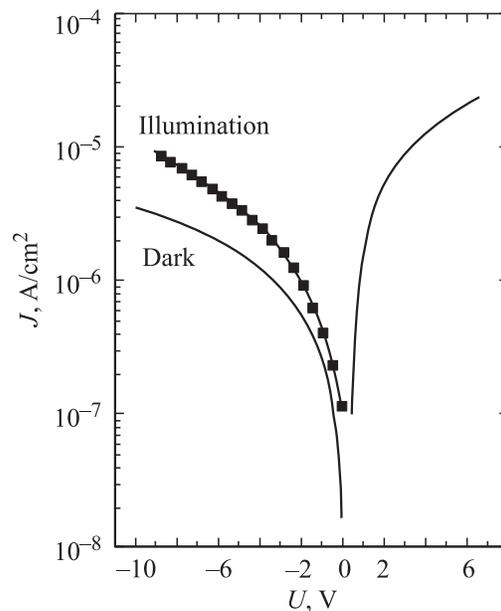


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики структуры $n\text{-Si}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ в режиме обеднения и обогащения (сплошные линии). Точками представлена вольт-амперная характеристика в режиме обеднения при подсветке. Толщина пленки TiO_2 900 Å.

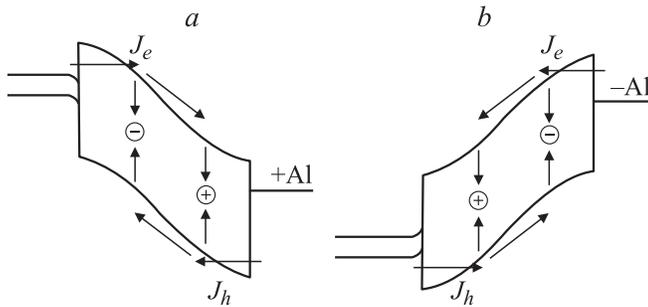


Рис. 5. Схема протекания тока в структуре $\text{Si}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ при положительном (a) и отрицательном (b) потенциале на металле. Предполагается, что в режиме обеднения темп генерации неосновных носителей превышает темп инжекции их в диэлектрик.

Естественно предположить, что в структуре $p\text{-Si}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ при отрицательном потенциале на металле перенос заряда в диэлектрике осуществляется также дырками, инжектированными из кремния (рис. 3, c). В общем случае из отрицательно смещенного электрода в диэлектрик инжектируются электроны, а из положительно смещенного электрода в диэлектрик инжектируются дырки. Эксперимент свидетельствует о том, что в TiO_2 имеются ловушки [10–13]. На рис. 5 представлена двухзонная модель протекания электронного и дырочного тока в структуре $\text{Si}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ при двух полярностях потенциала на металле. Согласно этой модели, в TiO_2 имеются электронные и дырочные ловушки, которые выступают в качестве рекомбинационных центров. Рассмотрим подробнее протекание тока при положительной полярности потенциала на металле (рис. 5, a). Электроны инжектируются из кремния в TiO_2 и захватываются на ловушки. Часть электронов ионизируется из ловушек по механизму Френкеля или по многофононному механизму [13,14]. Далее электроны зоны проводимости рекомбинируют с дырками, захваченными на ловушки, вблизи анода (металла). Из положительно смещенного металла дырки инжектируются в валентную зону диэлектрика, захватываются на ловушки и рекомбинируют со свободными электронами. Часть дырочных ловушек ионизируется, освобожденные дырки движутся к кремнию и рекомбинируют с локализованными электронами. Рассмотренная модель объясняет развитие слоя неравновесного обеднения в кремнии n - и p -типов за счет инжекции неосновных носителей в диэлектрик. Аналогичная картина имеет место при отрицательном потенциале на металле (рис. 5, b). Предложенная модель подобна модели протекания тока в нитриде кремния [14–16].

Список литературы

- [1] A.I. Kingon, J.-P. Maria, S.K. Streiffor. *Nature* **406**, 1032 (2000).
- [2] G.D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony. *J. Appl. Phys.* **89**, 5243 (2001).

- [3] V.A. Gritsenko, K.A. Nasyrov, Yu.N. Novikov, A.L. Aseev, S.Y. Yoon, J.-W. Lee, E.-H. Lee, C.W. Kim. *Solid-State Electron.* **47**, 10, 1651 (2003).
- [4] S.-D. Mo, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **51**, 13 023 (1995).
- [5] V. Mikhelashvili, G. Eisenstein. *J. Appl. Phys.* **89**, 3256 (2001).
- [6] S.A. Campbell, D.C. Kim. *IBM J. Research Development* **43**, 383 (1999).
- [7] Bryce S. Richards, S. Raymond Richards, Matthew B. Boreland, David N. Jamieson. *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 2, 339 (2004).
- [8] Gang He, Qi Fang, Liqiang Zhu, Mao Liu, Lide Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **395**, 259 (2004).
- [9] S.A. Campbell, D.C. Gilmer, X.-C. Wang, M.-T. Hsieh, H.-S. Kim, W.L. Glasdelfer, J. Yan. *IEEE Trans. Electron Dev.* **44**, 104 (1997).
- [10] J.W. Halley, M.T. Michalewicz, N. Ti. *Phys. Rev. B* **41**, 10 165 (1990).
- [11] F. Montoncello, M.C. Carotta, B. Cavicchi, M. Ferroni, A. Giberti, V. Guidi, C. Malagu, G. Martinelli, F. Meinardi. *J. Appl. Phys.* **94**, 1501 (2003).
- [12] G.K. Dalapati, S. Chatterjee, S.K. Samantu, S.K. Nandu, P.K. Bose, S. Varma, S. Patil, C.K. Maiti. *Solid-State Electron.* **47**, 1793 (2003).
- [13] K.A. Nasyrov, V.A. Gritsenko, Yu.N. Novikov, E.-H. Lee, S.Y. Yoon, C.W. Kim. *J. Appl. Phys.* **96**, 4293 (2004).
- [14] V.A. Gritsenko, E.E. Meerson, Yu.N. Morokov. *Phys. Rev. B* **57**, R2081 (1997).
- [15] A.S. Ginovker, V.A. Gritsenko, S.P. Sinita. *Phys. Stat. Sol. (b)* **26**, 489 (1974).
- [16] K.A. Насыров, Ю.Н. Новиков, В.А. Гриценко, С.Ю. Юн, Ч.В. Ким. *Письма в ЖЭТФ* **77**, 455 (2003).