

Механизм проводимости пленок оксида титана и структур металл–TiO₂–Si

© В.М. Калыгина, И.М. Егорова, И.А. Прудаев, О.П. Толбанов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

E-mail: Kalygina@ngs.ru

(Получена 29 октября 2015 г. Принята к печати 11 января 2016 г.)

Исследовано влияние отжига пленок оксида титана на электрические характеристики структур металл–TiO₂–*n*-Si. Показано, что независимо от температуры отжига проводимость структур при положительных потенциалах на затворе определяется током, ограниченным пространственным зарядом в диэлектрике с ловушками, экспоненциально распределенными по энергии. При отрицательных потенциалах на затворе основной вклад в ток дает генерация электронно-дырочных пар в области пространственного заряда в кремнии. Свойства границы раздела TiO₂–*n*-Si зависят от структуры и фазового состояния оксидной пленки, которые определяются температурой отжига.

1. Введение

Пленки оксида титана играют ключевую роль в ряде электронных устройств, таких как мемристоры, фотовольтаические ячейки, накопители энергии, прозрачные электроды, газовые сенсоры и т.д. Прорыв в кремниевой микроэлектронике может быть достигнут заменой традиционного SiO₂ на материалы с высокой диэлектрической проницаемостью ϵ .

Одним из возможных кандидатов на роль альтернативного диэлектрика в интегральной технологии на базе МДП структур (металл–диэлектрик–полупроводник) является оксид титана с шириной запрещенной зоны $E_g = 3.0\text{--}3.2\text{ эВ}$ и $\epsilon = 30\text{--}80$ в зависимости от структуры и фазового состава.

Чтобы повысить эффективность использования TiO₂ для различных целей, необходимо глубокое понимание физических процессов в оксидных пленках в зависимости от способа получения, последующих технологических обработок и конструкторских особенностей устройств. В данном сообщении представлены результаты исследования структур металл–TiO₂–Si с целью выяснения механизма проводимости.

2. Методика эксперимента

Пленки оксида титана толщиной 70 нм получали методом высокочастотного магнетронного напыления на пластинах электронного кремния с концентрацией доноров $N_d = 7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. В качестве мишени использовали TiO₂. Более подробно технология нанесения пленок оксида титана описана в работе [1].

После получения диэлектрика кремниевые пластины с пленкой TiO₂ делили на три части, одна из которых не подвергалась обработке, а две другие отжигали при температурах 500 или 750 °С в течение 30 мин в атмосфере аргона.

Структуру и фазовый состав пленок TiO₂ определяли методом рентгеновского дифракционного анализа с использованием установки Shimadzu XRD-600.

Для проведения измерений электрических характеристик на поверхность TiO₂ и тыльную сторону кремниевой пластины электронно-лучевым испарением наносили электроды Ni/V: к кремнию — сплошной электрод, а на поверхность TiO₂ — через маски. Площадь электрода к TiO₂ (затвор) $S = 1.04 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$.

Для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) использовали автоматизированный комплекс, позволяющий измерять токи в пределах $10^{-10}\text{--}10^{-2} \text{ А}$ в интервале напряжений $\pm 30 \text{ В}$. Полученные характеристики сохранялись в текстовом редакторе и переводились в Origin 7.5 для дальнейшей обработки результатов. При исследовании температурной зависимости электрических характеристик использовали термостат, позволяющий во время измерений поддерживать постоянной температуру с точностью 0.1 °С.

3. Результаты эксперимента

После напыления пленки оксида титана, не подвергнутые каким-либо обработкам, были аморфными. Согласно данным рентгеновского дифракционного анализа (РДА), в спектрах образцов, отожженных при 500 °С, на фоне аморфной фазы имеются небольшие рефлексы при углах $2\theta = 25.2, 27.4$ и 56.7° , которые принадлежат кристаллитам анатаза (А) с ориентацией (101) и кристаллитам рутила (R) с плоскостями (110) и (220) (рис. 1, а).

После отжига при 750 °С исчезает аморфная фаза и пленка становится поликристаллической. В оксидной пленке остаются только кристаллиты рутила (рис. 1, б) преимущественно с ориентацией (220) — рефлекс при $2\theta = 56.7^\circ$. На вставке к рис. 1, б в более подробном масштабе показаны пики дифрактограммы, свидетельствующие о наличии в пленке TiO₂ кристаллитов рутила с плоскостями (110), $2\theta = 27.4^\circ$, и (210), $2\theta = 44.1^\circ$. Предполагается, что отжиг в аргоне при более высокой температуре приводит к снижению концентрации кислорода в пленке TiO₂, что, в соответствии с работой [2], способствует образованию рутила.

Значения показателя степени m , напряжения перехода от закона Ома к ТОПЗ ($U_{\Omega \rightarrow T}$), концентрации ловушек в пленке TiO₂ и энергетического положения рекомбинационного уровня ΔE_t , эВ

Отжиг	Показатель степени m на втором участке прямых ВАХ	$U_{\Omega \rightarrow T}$, В	Концентрация ловушек N_t , см ⁻³	Энергетическое положение рекомбинационного уровня ΔE_t , эВ
Без отжига	2.8	0.46	$7.0 \cdot 10^{16}$	0.44 ± 0.07
Отжиг при 500°C	4.9	0.63	$3.3 \cdot 10^{17}$	0.52 ± 0.04
Отжиг при 750°C	4.6	0.53	$2.6 \cdot 10^{17}$	0.81 ± 0.01

Положительным потенциалам на электроде к TiO₂ (затвор) соответствуют прямые вольт-амперные характеристики. Прямые ВАХ $I(U)$, измеренные при комнатной температуре ($T = 293$ К), показаны на рис. 2, *a* в двойном логарифмическом масштабе. Наименьшие токи наблюдаются в структурах после отжига при 500°C.

Независимо от температуры отжига T_a на прямых ВАХ (рис. 2, *a*) можно выделить три участка, каждый из которых описывается степенной зависимостью тока от напряжения: $I \propto U^m$. Первый участок наблюдается при напряжениях до 0.1 В с $m \approx 0.5-1.0$; на втором участке

$m = 3-5$ и снижается до 2 при напряжениях выше 0.9 В (третий участок ВАХ).

Значения показателя степени m на втором участке прямых ВАХ для образцов с разной температурой отжига приведены в таблице.

На рис. 3, *a* приведен характерный вид температурной зависимости прямого тока для образцов без отжига. Обращает на себя внимание слабая зависимость тока от температуры на втором и третьем участках ВАХ. Аналогичные температурные зависимости прямых токов получены для структур после отжига при 500 и 750°C.

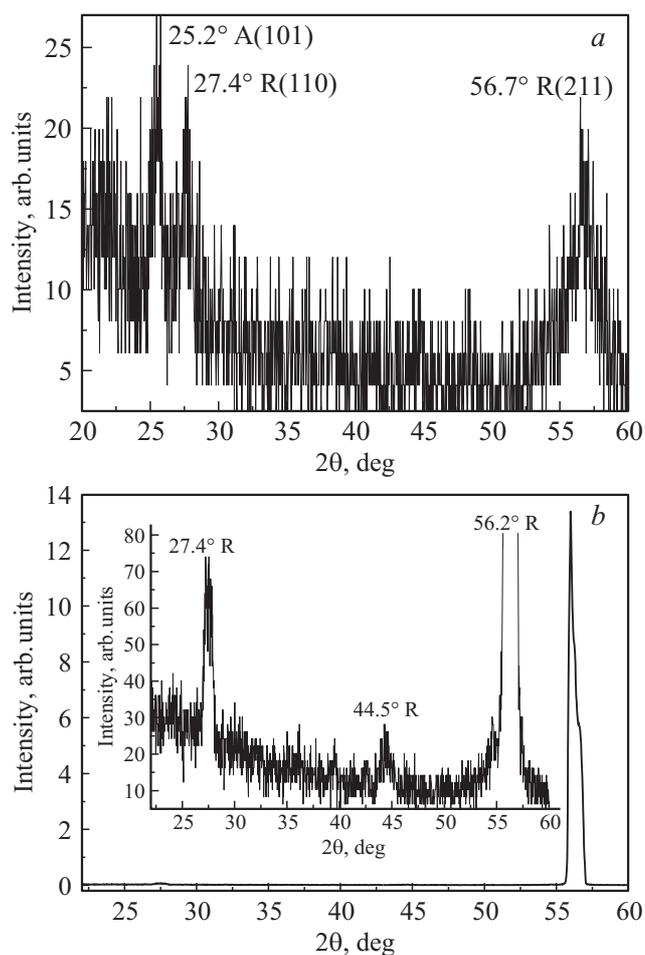


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции пленок оксида титана после отжига в аргоне при 500 (*a*) и 750°C (*b*).

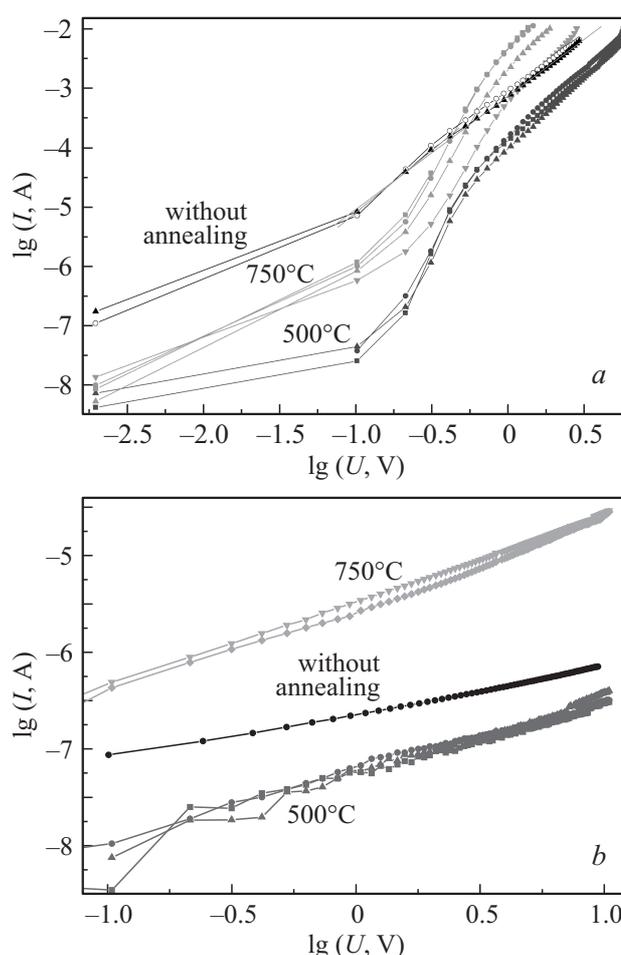


Рис. 2. Прямые (*a*) и обратные (*b*) вольт-амперные характеристики структур без отжига и после отжига при 500 и 750°C.

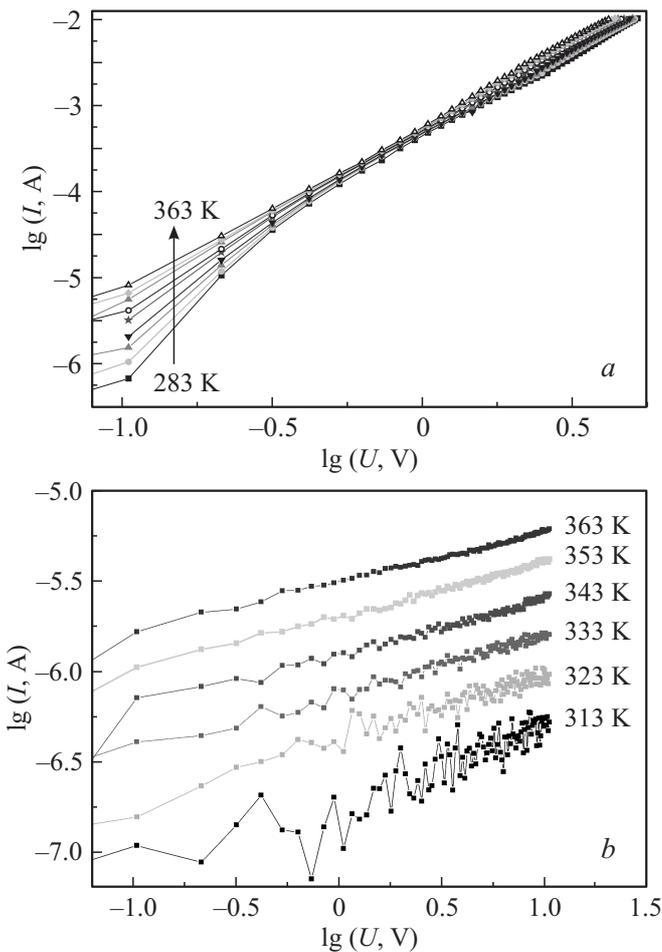


Рис. 3. Температурные зависимости прямых (а) и обратных (б) токов образца без отжига.

Обратные ВАХ $I(U)$ структур TiO_2 - n -Si наблюдаются при отрицательных потенциалах на затворе. Зависимость тока от напряжения в двойном логарифмическом масштабе изображается прямой, что соответствует степенной зависимости, показатель степени $m = 0.5$. В отличие от токов при положительных потенциалах, обратный ток растет с повышением температуры по экспоненциальному закону (рис. 3, б). После отжига при 500 и 750°C характер температурной зависимости обратного тока не изменяется.

4. Обсуждение результатов эксперимента

Наблюдаемые изменения электрических характеристик исследованных структур после отжига объясняются структурно-фазовыми превращениями в пленке оксида титана и на границе диэлектрик-полупроводник.

На рис. 2 показано влияние температуры отжига на поведение токов при положительных и отрицательных потенциалах на затворе. Из представленных данных видно, что максимальные значения прямых токов наблю-

даются в структурах без отжига, а минимальные — в образцах после отжига при температуре 500°C. Такое поведение токов связано с большей шириной запрещенной зоны анатаза по сравнению с рутилом и аморфной пленкой оксида титана.

При обсуждении результатов эксперимента воспользуемся энергетической диаграммой, представленной на рис. 4, с учетом значений ширины запрещенной зоны и электронного сродства материалов, входящих в исследованные структуры. Обратим внимание на малые значения разрыва зоны проводимости, $\Delta E_c = 0.3$ эВ, и большой разрыв валентной зоны, $\Delta E_v = 2.3$ эВ. При положительных потенциалах на затворе электроны из кремния инжектируются в оксид титана. Уже при небольших смещениях на структуре барьер на границе Si-TiO₂ исчезает и все приложенное напряжение падает в основном на диэлектрике. Ток через образец определяется процессами в TiO₂.

На основе анализа прямых ВАХ и их температурных зависимостей предполагается, что проводимость пленок TiO₂ на кремниевых подложках определяется током, ограниченным пространственным зарядом (ТОПЗ) в диэлектрике с ловушками, экспоненциально распределенными по энергии [3], и для плотности тока имеем

$$J = N_c \mu e^{1-l} \left[\frac{\varepsilon \varepsilon_0 l}{N_t (l+1)} \right]^l \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{U^{l+1}}{L^{2l+1}}, \quad (1)$$

где N_c — эффективная плотность квантовых состояний в зоне проводимости оксида титана, ε — относительная диэлектрическая проницаемость пленки TiO₂, ε_0 — электрическая постоянная, μ — подвижность электронов, N_t — концентрация ловушечных центров в пленке TiO₂, e — заряд электрона. Согласно уравнению (1), из наклона ВАХ в двойном логарифмическом масштабе можно определить показатель степени $l = m - 1$. Слабая температурная зависимость прямых ВАХ соответствует механизму ТОПЗ в исследованных структурах с неравномерным распределением ловушек по энергии.

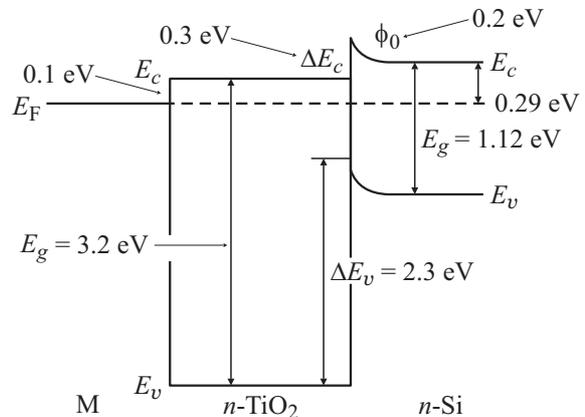


Рис. 4. Энергетическая диаграмма структуры металл-TiO₂- n -Si. E_c , E_v — зона проводимости и валентная зона, E_f — уровень Ферми.

Напряжение перехода от закона Ома к ТОПЗ описывается выражением [3,4]

$$U_{\Omega \rightarrow T} = \frac{eL^2}{\varepsilon\varepsilon_0} \left(\frac{l+1}{2l+1} \right)^{(1+l)/l} N_t \left(\frac{n'_0}{N_c} \right)^{1/l} \left(\frac{l+1}{l} \right), \quad (2)$$

где n'_0 — равновесная концентрация электронов в пленке TiO₂. Используя экспериментальные данные и формулы (1), (2), рассчитали значения N_t для образцов без и после отжига (см. таблицу). Для расчета полагали $n'_0 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $N_c = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [3,4]. Оценка показала, что при увеличении n'_0 на порядок N_t изменяется в 2 раза. Наименьшая концентрация ловушек получена для структур без отжига: $N_t = 7.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (см. таблицу).

Из полученных данных видно, что концентрация глубоких ловушек увеличивается в пленках диоксида титана в результате отжига. Рост N_t после отжига в инертной среде объясняется увеличением кислородных вакансий, являющихся одной из причин появления глубоких центров в оксиде титана [5–7]. Предполагается, что во время отжига при высокой температуре в инертной среде происходит интенсивное обеднение кислородом пленок TiO₂.

Согласно данным работы [2], снижение концентрации кислорода в оксиде титана способствует переходу TiO₂ из фазы анатаза в рутил. Результаты рентгеновского дифракционного анализа, представленные на рис. 1, b, не противоречат предположению о причине роста концентрации ловушек в пленке TiO₂ после отжига при 750°C.

Гипотеза об основной роли процессов в диэлектрике при положительных потенциалах на затворе подтверждается измерениями на переменном сигнале. На рис. 5, a приведены вольт-фарадные характеристики исследованных образцов, где горизонтальной чертой отмечены значения емкости, соответствующие напряжению плоских зон, C_{fb} . Из этих данных следует, что независимо от температуры отжига при напряжениях < 1 В структуры оказываются в режиме плоских зон. При дальнейшем увеличении напряжения поверхностный потенциал в кремнии приобретает положительные значения и структура металл–TiO₂–n-Si переходит в режим обогащения.

При отрицательных потенциалах на затворе электроны из металла инжектируются в TiO₂, при этом в кремнии формируется область пространственного заряда (ОПЗ) и падение напряжения распределяется между пленкой оксида титана и полупроводником. Обратный ток через структуру в основном определяется генерационно-рекомбинационными процессами в ОПЗ кремния [8]:

$$I \approx I_g = \frac{Sen_i d(U_{scr})}{2\tau_i}, \quad (3)$$

где n_i и τ_i — концентрация и время жизни носителей заряда в собственном полупроводнике, $d(U_{scr})$ — ширина области объемного заряда. В уравнении (3)

$$U_{scr} = U - I_g R_d, \quad (4)$$

где R_d — сопротивление пленки TiO₂.

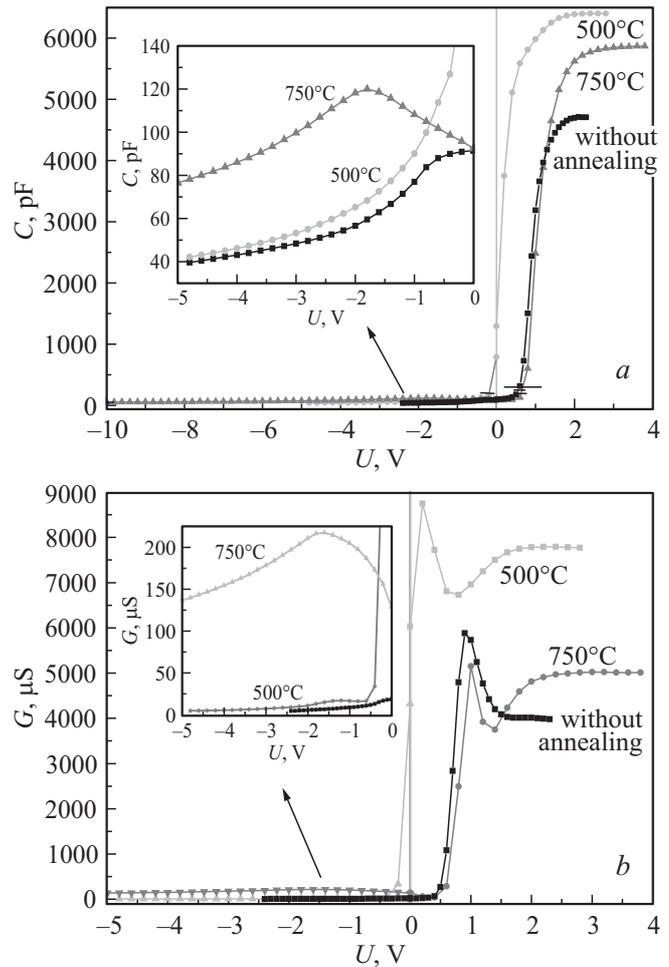


Рис. 5. Вольт-фарадные (a) и вольт-сименсные (b) характеристики структур металл–TiO₂–n-Si.

Зависимость тока от напряжения описывается соотношением

$$I_g = A \sqrt{\varphi_s + (U - I_g R_d)}, \quad (5)$$

где φ_s — поверхностный потенциал на границе раздела TiO₂–n-Si,

$$A = \frac{Sen_i}{2\tau_i} \sqrt{\frac{2\varepsilon_s \varepsilon_0}{eN_d}}. \quad (6)$$

Решая уравнение (5) относительно I_g , находим:

$$I_g = \frac{A^2 R_d}{2} \left[\sqrt{1 + \frac{4(\varphi_s + U)}{A^2 R_d^2}} - 1 \right]. \quad (7)$$

Численный анализ показывает, что в уравнении (7) произведение $AR_d \ll 1$ и приближенно обратный ток есть

$$I \approx I_g \approx A(\varphi_s + U)^{1/2}. \quad (8)$$

При $U \gg \varphi_s = 0.2 \text{ В}$ обратная вольт-амперная характеристика в двойном логарифмическом масштабе изображается прямой с тангенсом угла наклона $\text{tg } \alpha = 0.5$, что соответствует формуле (8).

Температурная зависимость обратного тока определяется выражением

$$A = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s \varepsilon_0}{eN_d} \frac{Se}{\tau_{p0}}} N_v (T^{3/2}) \exp\left[-\frac{E_g - \Delta E_t}{kT}\right], \quad (9)$$

где E_g и N_v — ширина запрещенной зоны и эффективная плотность квантовых состояний соответственно, $\Delta E_t = E_c - E_t$ — энергетическое положение рекомбинационного уровня E_t относительно дна зоны проводимости E_c в кремнии, τ_{p0} — время жизни дырок в случае, когда все рекомбинационные уровни заняты электронами, T — температура, k — постоянная Больцмана. Согласно уравнениям (8), (9), обратный ток при напряжениях, значительно превышающих ϕ_s , должен увеличиваться с температурой по экспоненциальному закону с энергией активации $(E_g - \Delta E_t)/k$. Используя экспериментальные температурные зависимости обратного тока, определили значения ΔE_t для образцов без и после отжига, которые приведены в таблице.

Одним из возможных объяснений различий в значениях ΔE_t может быть предположение о том, что большая часть электронно-дырочных пар, появляющихся за счет тепловой генерации, рекомбинирует через поверхностные состояния E_{ts} на границе TiO_2 –Si. Свойства интерфейса TiO_2 –Si зависят от структуры и фазового состава TiO_2 . Значения ΔE_t для аморфных и аморфно-кристаллических оксидных пленок совпадают в пределах погрешности определения (см. таблицу).

После отжига при 750°C на вольт-фарадных характеристиках ($C-U$) в режиме слабой или сильной инверсии имеется максимум (рис. 5, а, вставка), указывающий на появление новой группы поверхностных состояний, не характерных для образцов без отжига и прошедших отжиг при 500°C . Аналогичный пик присутствует при отрицательных потенциалах на вольт-сиemensных характеристиках ($G-U$). В отличие от аналогичных зависимостей других образцов, вольт-сиemensные характеристики структур, отожженных при 750°C , описываются кривой с двумя максимумами: один — при $U = 1.0\text{ В}$, второй — при $U = -1.7\text{ В}$ (рис. 5, б). Особенности вольт-амперных и вольт-сиemensных характеристик после отжига при 750°C могут быть связаны с увеличением различий постоянных решеток Si и TiO_2 в фазе рутила.

Таким образом, в поликристаллических пленках TiO_2 с преобладанием рутила рекомбинационный уровень расположен в нижней половине запрещенной зоны и определяет особенности поведения структур TiO_2 –Si на переменном сигнале [9].

5. Заключение

Исследовано влияние термического отжига в аргоне на проводимость структур металл– TiO_2 – n -Si. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

— Независимо от температуры отжига проводимость структур при положительных потенциалах на затворе

определяется током, ограниченным пространственным зарядом в диэлектрике с ловушками, экспоненциально распределенными по энергии в запрещенной зоне TiO_2 .

— При отрицательных потенциалах на затворе основной вклад в обратный ток дает термическая генерация электронно-дырочных пар в области пространственного заряда кремния.

— Свойства оксидных пленок и интерфейса TiO_2 – n -Si зависят от структуры и фазового состава TiO_2 , которые определяются температурой отжига.

Список литературы

- [1] В.М. Калыгина, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, О.П. Толбанов, Е.В. Черников, С.Ю. Цуций, Т.М. Яскевич. ФТП, **48**, 989 (2014).
- [2] M.Sc. Azza Amin El-Hamshary aus Kairo/Ägypten. (Technischen Hochschule, Aachen, 2011). darwin.bth.rwth-aachen.de/opus3/volltexte/2011/3860/pdf/3860.pdf
- [3] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [4] D. Wei, T. Hossain, N.Y. Garces, N. Nepal, H.M. Meyer, M.J. Kirkham, C.R. Eddy Jr., J.H. Edgar. ESC J. Solid State Sci. Technol., **2** (5), 110 (2013).
- [5] A. Bally. These N 2094 (École Polytechnique Fédérale De Lausanne, 1999).
- [6] I. Luciu. *Ph.D. Thesis* (Trento, Italy, 2012). eprints-phd.biblio.unitn.it/702/
- [7] S. Springer. *Physicien diplômé de l'Université de Bâle de nationalités suisse et américaine et originaire de Bâle / Institut de physique de la matière complexe* (Lausanne, 2004).
- [8] В.И. Гаман. *Физика полупроводниковых приборов* (Томск, НТЛ, 2000).
- [9] В.М. Калыгина, В.А. Макаров, И.А. Прудаев, О.П. Толбанов. ФТП, в печати.

Редактор Л.В. Шаронова

Conduction mechanism in titanium dioxide films and metal– TiO_2 –Si structures

V.M. Kalygina, I.M. Egorova, I.A. Prudaev, O.P. Tolbanov

National Research Tomsk University, 634050 Tomsk, Russia

Abstract The influence of annealing of titanium oxide films on the electrical properties of metal– TiO_2 – n -Si structures was investigated. It has been shown that regardless of the annealing temperature the conductivity of the structures at positive potentials on the gate is determined by currents limited by the space charge in the dielectric with traps exponentially distributed on energy. At negative potentials the main contribution to the current is given by the thermal generation of charge carriers in the space charge region in the silicon. The properties of TiO_2 – n -Si interface depend on the structural and phase state of the titanium oxide film which are determined by the annealing temperature.