Письма в ЖЭТФ, том 81, вып. 11, с. 721 – 723

Двузонная проводимость ZrO_2, синтезированного методом молекулярно-лучевой эпитаксии

*Д. В. Гриценко, С. С. Шаймеев, М. А. Ламин, О. П. Пчеляков, В. А. Гриценко[1], В. Г. Лифшиц**

Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

**Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения РАН, 690041 Владивосток, Россия*

Поступила в редакцию 5 мая 2005 г.

С помощью экспериментов по инжекции неосновных носителей из кремния n- и p-типов определен вклад электронов и дырок в проводимость ZrO_2 в структуре $Si/ZrO_2/Al$. Установлено, что в проводимость ZrO_2 дают вклад электроны и дырки: проводимость ZrO_2 является двузонной.

PACS: 77.22.Jp, 77.55.+f, 77.84.Bw

Масштабирование кремниевых металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) приборов сопровождается уменьшением длины канала и толщины подзатворного диэлектрика. На протяжении сорока лет в качестве подзатворного диэлектрика используется термическая двуокись кремния SiO_2. Уменьшение толщины SiO_2 до 10–15 А 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]. Одним из наиболее перспективных альтернативных диэлектриков является двуокись циркония. ZrO_2 имеет высокое значение диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 25$), большую ширину запрещенной зоны $E_g = 5.5$ эВ, большие величины барьеров на границе Si/ZrO_2, высокую термодинамическую стабильность границы с кремнием [3]. Кроме того, разница постоянных решетки Si и ZrO_2 не превышает 2.1% [4]. Последнее обстоятельство открывает возможности синтеза ZrO_2 на Si методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ).

Вклад в проводимость диэлектрика, в общем случае, осуществляется электронами и дырками [5 – 7]. Определение знака носителей заряда в полупроводниках осуществляется с помощью эффекта Холла, либо термо-ЭДС. 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 ZrO_2 синтезированных методом МЛЭ в МДП структуре $Si/ZrO_2/Al$.

Исследовались структуры $Si/ZrO_2/Al$ с кремнием n- и p-типа, ориентации (100) с сопротивлением $\approx 10\,\Omega\cdot$см. Структуры Si/ZrO_2 получены в сверхвысоковакуумной установке "Катунь-В" методом молекулярно-лучевой эпитаксии. С целью получения атомарно-чистой поверхности Si в установке проводился высокотемпературный термический прогрев. Для получения пара ZrO_2 использовался электронно-лучевой испаритель, ток электронного пучка $I = 250$ мА, напряжение $U = 6$ кВ с магнитным разворотом электронного луча. Температура мишени при этом достигала 2800–3200 °C. Мишень представляла собой монокристаллический ZrO_2.

На атомарно-чистой поверхности Si при температурах подложки от 400 до 800 °C были получены совершенные монокристаллические (по данным дифракции электронов) пленки ZrO_2. Толщина пленок ZrO_2, согласно эллипсометрическим измерениям, лежала в диапазоне $110 \div 300$ Å. Измерения вольт-амперных и вольт-фарадных (частота 100 кГц) характеристик осуществлялось при комнатной температуре. Подсветка осуществлялась вольфрамовой лампой.

На рис.1 представлены вольт-амперные характеристики структуры p-$Si/ZrO_2/Al$, полученные при двух полярностях потенциала на металле: в режиме обогащения (отрицательный потенциал на A1) и обеднения (положительный потенциал на A1). В режиме обеднения, при положительном потенциале на металле, в темноте наблюдается насыщение тока, величина тока 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

[1]e-mail: grits@isp.nsc.ru

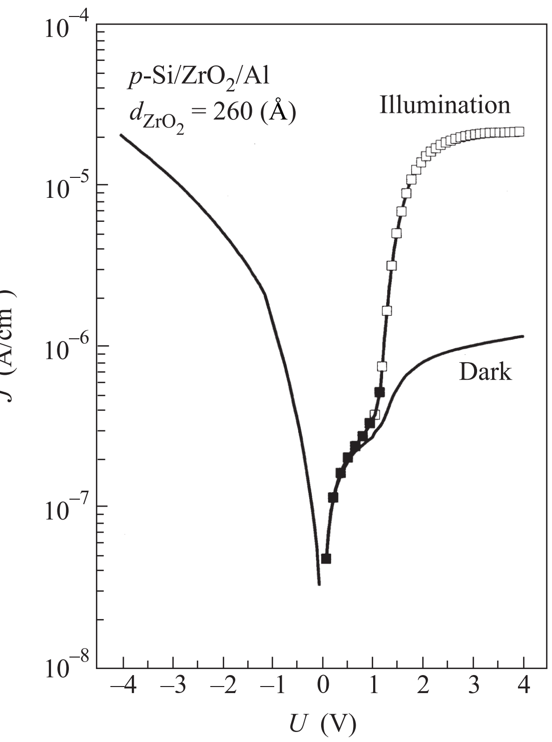

Рис.1. Вольт-амперные характеристики структуры p-Si/ZrO_2/Al в режиме обеднения и обогащения (сплошные линии). Точками представлена вольт-амперная характеристика в режиме обеднения при подсветке

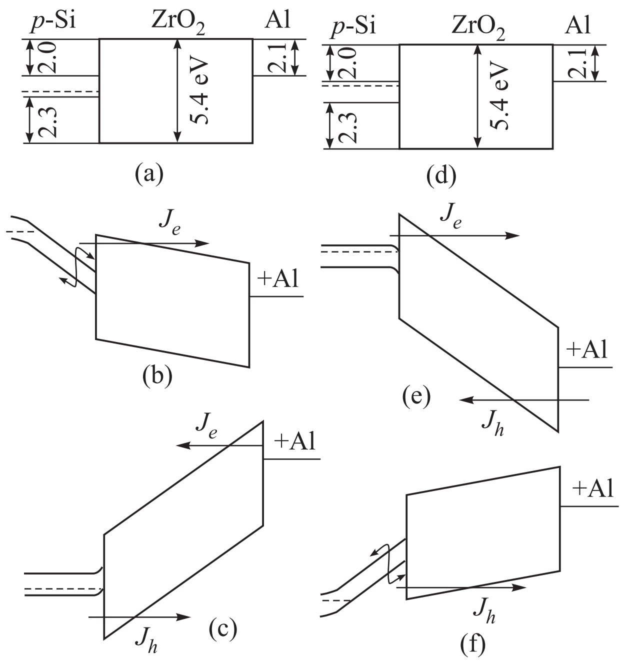

Рис.2. Энергетическая диаграмма структур p-Si/ZrO_2/Al ((a), (b), (c)) и n-Si/ZrO_2/Al ((d), (e), (f)) без приложенного напряжения ((a), (d)), в режиме обеднения ((b), (f)), и обогащения ((c), (e))

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.

Энергетическая диаграмма структуры Si/ZrO_2/Al по данным фотоэмиссионных измерений [8] представлена для кремния p- и n-типов на рис.2a-f. Рис.2a,d показывает энергетическую диаграмму в режиме плоских зон, без приложенного напряжения. Ширина запрещенной зоны ZrO_2 составляет 5.4 эВ, барьер для электронов на границе Si/ZrO_2 составляет 2.0 эВ. На рис.2 приведены энергетические диаграммы структур p-Si/ZrO_2/Al и n-Si/ZrO_2/Al при положительном потенциале на металле (2b,e) и при отрицательном потенциале на металле (2c,f).

В режиме обеднения в структуре p-Si/ZrO_2/Al приложенное напряжение делится между диэлектриком и неравновесным слоем обеднения (рис.2b). Это обстоятельство вызвано тем, что ток инжекции неосновных носителей (электронов) сравним с темпом генерации их в кремнии. Подсветка приводит к увеличению темпа генерации неосновных носителей, к 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 указывает на то, что при положительном потенциале на алюминии основной вклад в проводимость ZrO_2 дает инжекция электронов из кремния. Поток дырок из диэлектрика в кремний пренебрежимо мал по сравнению со встречным потоком электронов из кремния в диэлектрик. При отрицательном потенциале на металле, в режиме обогащения (рис.2c) все приложенное напряжение падает на диэлектрике. Естественно предположить, что при этом проводимость диэлектрика также осуществляется электронами, инжектированными из алюминия, поскольку величины барьеров для электронов на границе Si/ZrO_2 и Al/ZrO_2 близки по величине (pnc.2a,d).

Аналогичное поведение вольт-амперных характеристик наблюдается в структуре n-Si/ZrO_2/Al (рис.3). При положительном потенциале на металле, в режиме обогащения, все приложенное напряжение падает на диэлектрике (рис.2e). Естественно предположить, что в этом случае, так же, как и в структуре p-Si/ZrO_2/Al перенос заряда в диэлектрике осуществляется электронами, инжектированными из кремния (рис.2e). В режиме обеднения при отрицательном потенциале на металле наблюдается насыщение вольт-амперных характеристик (рис.3). Подсветка

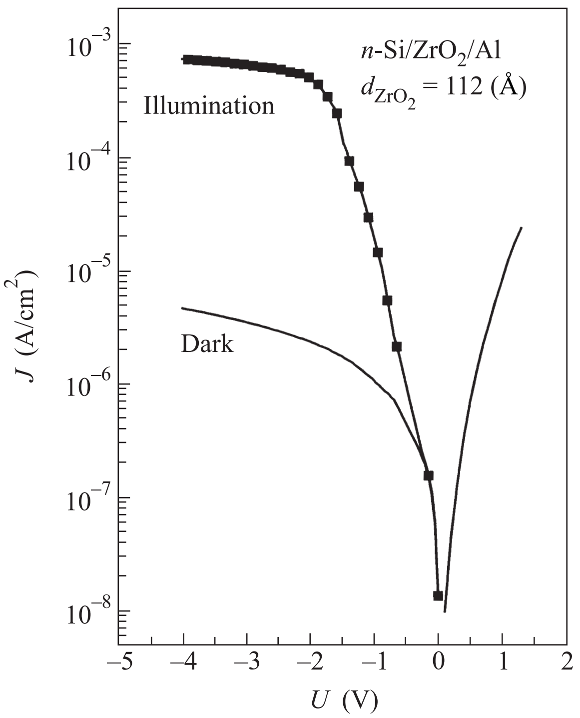

Рис.3. Вольт-амперные характеристики структуры n-Si/ZrO_2/Al в режиме обеднения и обогащения (сплошные линии). Точками представлена вольт-амперная характеристика в режиме обеднения при подсветке

приводит к увеличению уровня тока. Это означает, что слой неравновесного обеднения развивается за счет инжекции дырок из кремния в диэлектрик (рис.2f). Таким образом, на n-Si вблизи границы Si/ZrO_2 ток переносится дырками, инжектированными из кремния в диэлектрик.

Естественно предположить, что в структуре p-Si/ZrO_2/Al при отрицательном потенциале на металле перенос заряда в диэлектрике осуществляется также дырками, инжектированными из кремния (рис.2с). 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 ZrO_2 имеются ловушки [9, 10]. На рис.4 представлена двузонная модель протекания электронного и дырочного токов в структуре Si/ZrO_2/Al при двух полярностях потенциала на металле. Согласно этой модели, в ZrO_2 имеются электронные и дырочные ловушки, которые выступают в качестве рекомбинационных центров. Рассмотрим подробнее протекание тока при положительной полярности потенциала на металле (рис.4а). Электроны инжектируются из кремния в ZrO_2 и захватываются на ловушки. Часть электронов ионизуется из ловушек по механизму Френкеля

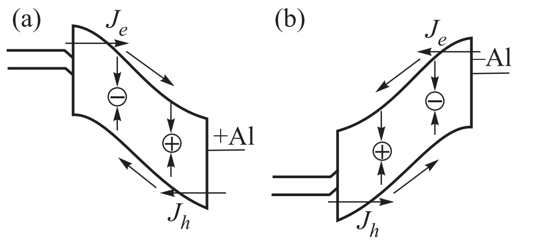

Рис.4. Схема протекания тока в структуре Si/ZrO_2/Al при положительном (а) и отрицательном (b) потенциале на металле. Предполагается, что в режиме обеднения темп генерации неосновных носителей превышает темп инжекции их в диэлектрик

или по многофононному механизму [7, 10]. Далее электроны зоны проводимости рекомбинируют с дырками, захваченными на ловушках, вблизи анода (металла). Из положительно смещенного металла дырки инжектируются в валентную зону диэлектрика, захватываются на ловушки и рекомбинируют со свободными электронами. Часть дырочных ловушек ионизуется, освободившиеся 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.4). Предложенная модель подобна модели протекания тока в нитриде кремния [6, 7, 11].

Настоящая работа поддержана интеграционным проектом # 116 Сибирского отделения РАН.

1. A.I. Kingon, J.-P. Maria, and S.K. Streiffor, Nature **406**, 1032 (2000).
2. G.D. Wilk, R.M. Wallace, and J.M. Anthony J. Appl. Phys. **89**, 5243 (2001).
3. M. Gutowski, J.E. Jaffe, C.L. Liu et al., Appl. Phys. Lett. **80**, 1897 (2002).
4. Y.-Z. Hu and S.-P. Tau, J. Vac. Sci. Tech. **B19**, 1706 (2001).
5. V.A. Gritsenko, E.E. Meerson, and Yu.N. Morokov, Phys. Rev. **B57**, R2081 (1997).
6. К.А. Насыров, Ю.Н. Новиков, В.А. Гриценко и др., Письма в ЖЭТФ **77**, 455 (2003).
7. K.A. Nasyrov, V.A. Gritsenko, Yu.N. Novikov et al., J. Appl. Phys. **96**, 4293 (2004).
8. V.V. Afanas'ev, M. Houssa, and A. Stesmans, J. Appl. Phys. **91**, 3079 (2002).
9. M. Houssa, M. Tuominen, M. Naili et al., J. Appl. Phys. **87**, 8615 (2000).
10. S. Ramanathan, C.-M. Park, and P.-C. Mcintyre, J. Appl. Phys. **91**, 4521 (2002).
11. A.S. Ginovker, V.A. Gritsenko, and S.P. Sinitsa, Phys. Stat. Sol. **B26**, 489 (1974).