

©1994 г.

ЭФФЕКТ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ЕМКОСТИ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ Ni-TiO₂-p-Si

А.П.Болтаев, Т.М.Бурбаев, Г.А.Калюжная, В.А.Курбатов, Н.А.Пенин

Физический институт им. П.Н.Лебедева Российской академии наук,
117924, Москва, Россия
(Получена 18 февраля 1994 г. Принята к печати 24 февраля 1994 г.)

Наблюдался эффект отрицательной емкости в гетероструктурах Ni-TiO₂-p-Si. Эффект отрицательной емкости обнаружен в гетероструктурах при отрицательном напряжении на никелевом контакте и связан с уменьшением величины заряда при увеличении напряжения на контакте в барьере Шоттки. Уменьшение величины заряда в барьере обусловлено туннелированием электронов из никелевого контакта на пустые, положительно заряженные доноры в окиси титана и нейтрализацией этих доноров. Величина отрицательной емкости прямо пропорциональна потоку электронов на донорные уровни. Вычисленные значения отрицательной емкости хорошо согласуются с измеренными значениями емкости.

Эффект отрицательной емкости (ОЕ) наблюдался на прямо смещенных барьерах Шоттки, изготовленных из различных материалов (NiSi-n-Si, WNi-n-GaAs, Pd-n-GaAs, Pd-n-Si), в ряде работ [1-3]. Внимание к явлению ОЕ обусловлено не только чисто научными интересами. Существуют определенные практические причины, поскольку ОЕ в цепи переменного тока ведет себя подобно индуктивности. В то же время технологический процесс создания образцов с ОЕ полностью вписывается в планарно-групповой процесс создания интегральных схем. Если учесть, что до настоящего времени не разработан элемент индуктивности, технологический процесс изготовления которого совпадал бы с технологическим процессом изготовления интегральных схем, то интерес разработчиков ИС к ОЕ становится понятным. Следует также заметить, что до настоящего времени механизм образования ОЕ в полупроводниковых структурах до конца не выяснен. Это явление связывают с инжекцией неосновных носителей заряда в объемный полупроводник с электрода, расположенного с противоположной стороны барьера Шоттки [1], либо с уменьшением поверхностного заряда занятых поверхностных состояний, находящихся ниже уровня Ферми, за счет ударной ионизации свободными электронами, преодолевшими барьер Шоттки [2].

Нами наблюдался эффект ОЕ в гетероструктурах Ni-TiO₂-p-Si. Изучению этого эффекта и посвящена настоящая статья.

Эксперимент

Исследование эффекта ОЕ в гетероструктурах Ni-TiO₂-*p*-Si проводилось на установке, блок-схема которой представлена на рис. 1. На пилообразное напряжение с периодом 10³ с и амплитудой до 10 В накладывалось синусоидальное напряжение с частотой от 20 Гц до 100 кГц и амплитудой до 50 мВ. Суммарное напряжение подавалось на гетероструктуру. Величина сигнала снималась с нагрузочного сопротивления R_n . На установке измерялись вольт-амперные, вольт-фарадные характеристики и проводимость. Установка позволяла измерять токи постоянного напряжения от 10⁻¹¹ А при сопротивлении нагрузки $R_n=100$ кОм. Минимальная измеряемая емкость равнялась ~0.1 пФ. Проводимость можно было измерять в пределах от 2 · 10⁻³ См до 10⁻⁷ См. Калибровка установки осуществлялась с помощью эталонных сопротивлений и емкостей. Погрешность измерений не превышала 5%.

Измерения проводились на образцах гетероструктур, изготовленных на подложках кремния *p*-типа с удельным сопротивлением $\rho = 1$ Ом·см. Слой окиси титана толщиной (0.04–0.1) мкм наносился золь-гель-методом [4] с последующей сушкой ($T \approx 450^\circ\text{C}$). Электрический контакт к гетероструктуре осуществлялся через слой никеля, нанесенного на слой окиси титана методом термовакuumного распыления. Диаметр электрического контакта составлял 1 мм.

Измеренные вольт-амперные характеристики образцов и зависимости проводимости и емкости от величины внешнего напряжения представлены на рис. 2, 3. Знак внешнего напряжения соответствует полярности напряжения на никелевом контакте. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) и зависимостей проводимости и емкости образцов проводились при комнатной температуре.

Обсуждение

Феноменологически очевидно, что эффект ОЕ структуры Ni-TiO₂-*p*-Si обусловлен уменьшением величины заряда на обкладках конденсатора при увеличении электрического напряжения на обкладках. Для выяснения механизма этого явления необходимо изучить процессы накопления и изменения заряда на барьерах в структуре Ni-TiO₂-*p*-Si, вызванные изменением электрического поля.

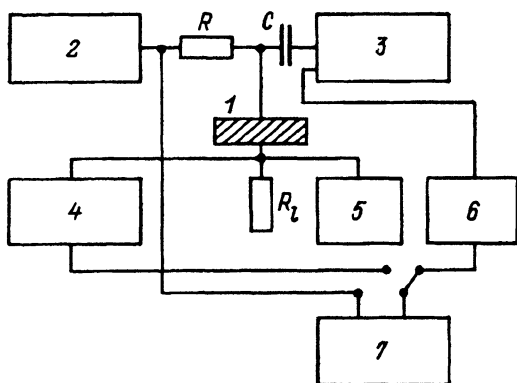


Рис. 1. Блок-схема установки для измерения вольт-фарадной характеристики.

- 1 — образец,
- 2 — генератор пилообразного напряжения,
- 3 — генератор синусоидальных колебаний,
- 4 — вольтметр постоянного тока,
- 5 — селективный вольтметр,
- 6 — фазовый детектор,
- 7 — графообразователь.

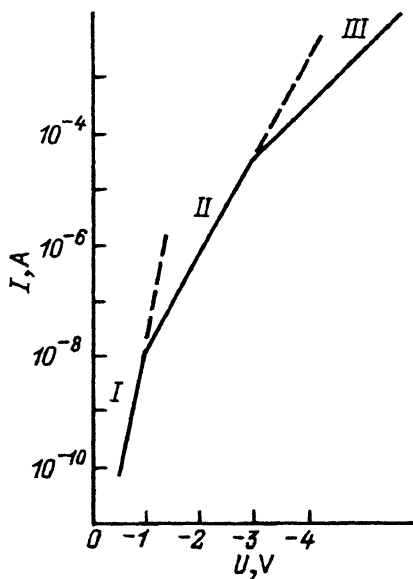


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика гетероструктуры.

Энергетическая зонная диаграмма структуры представлена на рис. 4. При построении зонной диаграммы мы учитывали, что ширина запрещенной зоны окиси титана $E_{\text{TiO}_2} = 3.05 \text{ эВ}$ [5], а кремния $E_{\text{Si}} = 1.12 \text{ эВ}$ [6]; электронное сродство $\chi_{\text{TiO}_2} = 3.8 \text{ эВ}$ [5], $\chi_{\text{Si}} = 4 \text{ эВ}$ [6]; работа выхода никеля $A = 5.2 \text{ эВ}$ [6]. Из величины омического сопротивления слоя окиси титана $R_T \approx 2 \text{ кОм}$, которая может быть найдена из зависимости проводимости от внешнего поля, при толщине слоя 0.04 мкм , площади $S = 8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ и подвижности электронов в окиси титана $\mu \approx 1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [5] с использованием выражения $\rho = 1/en\mu$ оценивалась концентрация свободных носителей заряда в окиси титана ($n = 10^{12} \text{ см}^{-3}$). Зная концентрацию электронов в окиси титана, можно определить положение уровня Ферми ($E_{\text{сTiO}_2} - E_F = 0.4 \text{ эВ}$). Концен-

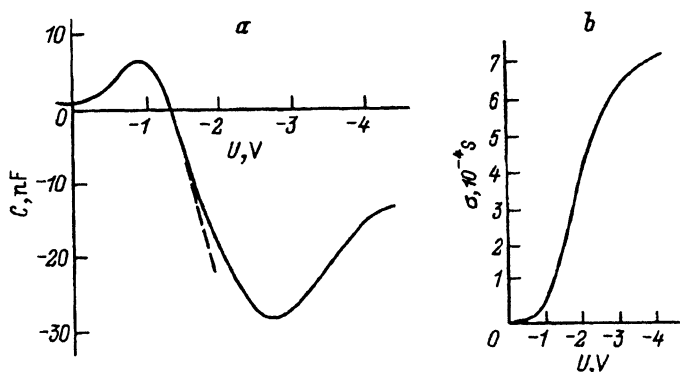


Рис. 3. Зависимости емкости (а) и проводимости (б) гетероструктуры от величины внешнего напряжения.

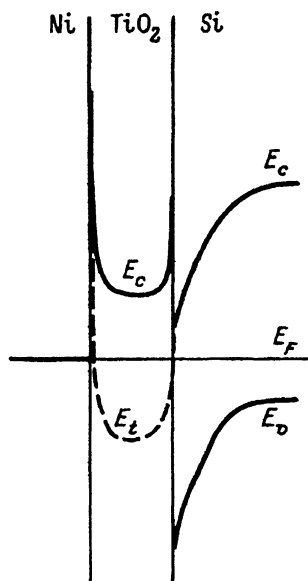


Рис. 4. Энергетическая зонная диаграмма гетероструктуры.

трация свободных носителей заряда в зоне проводимости окиси титана, очевидно, связана с наличием донорных примесей в слое TiO_2 . Концентрация донорных примесей составляет $10^{19}-10^{20} \text{ см}^{-3}$, о чем свидетельствует высокий фактор неидеальности ВАХ, обусловленный туннельным эффектом, который равен 4-6. Энергия ионизации таких доноров с концентрацией $N_t = (10^{19}-10^{20}) \text{ см}^{-3}$, чтобы обеспечить концентрацию свободных носителей в зоне проводимости на уровне $n = 10^{12} \text{ см}^{-3}$, должна быть $E_t = (0.8-0.86) \text{ эВ}$, что отражено на зонной диаграмме. Донорные уровни в слое окиси титана, по-видимому, связаны с вакансиями кислорода [5]. Положение уровня Ферми для кремния p -типа с концентрацией свободных носителей заряда $p = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ равно $E_F - E_v = 0.2 \text{ эВ}$.

На зонной диаграмме структуры мы видим два перехода. Барьер Шоттки, образованный никелевым контактом и слоем окиси титана, и гетеропереход $\text{TiO}_2-p\text{-Si}$. Для того чтобы понять, какой из двух переходов, барьер Шоттки или гетеропереход, обладает эффектом отрицательной емкости, рассмотрим механизм протекания тока через барьеры и процессы изменения заряда в области пространственных зарядов двух переходов. При отрицательном напряжении на никелевом контакте гетеропереход смещен в прямом направлении. Электроны из слоя окиси титана, преодолев барьер гетероперехода, поступают в кремний. Анализ механизмов прохождения электронами гетероперехода показывает, что с ростом прямого напряжения на гетеропереходе величина заряда в области пространственного заряда гетероперехода увеличивается. Емкость гетероперехода с изменением прямого смещения на нем остается положительной.

Емкость обратно смещенного барьера Шоттки, по-видимому, определяется, с одной стороны, увеличением положительного заряда благодаря увеличению ширины обедненной области перехода с ростом

обратного электрического напряжения, а с другой — уменьшением положительного заряда перехода из-за потока электронов из никелевого контакта в слой окиси титана. Возможны 3 механизма протекания тока через барьер Ni-TiO₂:

1. Термоэмиссионный: электроны при переходе из никеля в окись титана преодолевают барьер, высота которого больше 1 эВ (рис. 4).

2. Туннельный: электроны из никеля переходят в зону проводимости окиси титана, туннелируя через барьер, высота которого $U_b \approx 1.2$ эВ, а ширина $d_t \approx 100$ Å. Туннелировать в зону проводимости окиси титана способны лишь те электроны, энергия которых на 0.4 эВ больше энергии уровня Ферми никеля.

3. Туннелирование через примесные уровни с последующей генерацией: электроны из никеля с энергиями меньше или равной энергии уровня Ферми туннелируют на свободные донорные центры. С донорных уровней электроны переходят в зону проводимости слоя окиси титана благодаря тепловой эмиссии.

Очевидно, что наиболее вероятный механизм переноса электронов в барьере Шоттки в структуре Ni-TiO₂-*p*-Si при внешних напряжениях до 1 В связан с туннелированием электронов на пустые донорные уровни с последующей их эмиссией в зону проводимости окиси титана. На это указывает вид экспериментальной ВАХ (рис. 2), которую можно представить формулой

$$I = I_0 \exp(AU), \quad (1)$$

где $I_0 = 2.3 \cdot 10^{-11}$ А — ток насыщения, полученный экстраполяцией линейного в логарифмическом масштабе участка ВАХ к точке $U = 0$; $A = 8$ В⁻¹ — постоянная для данного образца. При таком значении A , которое примерно в 5 раз меньше величины e/kT ($T = 300$ К), и экспоненциальном характере протекания тока ВАХ, как правило, определяется туннелированием электронов сквозь барьер при участии приповерхностных примесных уровней [7]. В этом случае, с одной стороны, электроны, туннелирующие из контакта на донорные, положительно заряженные уровни, нейтрализуют их и уменьшают общий положительный заряд области пространственного заряда барьера Шоттки. С другой стороны, термическая эмиссия электронов с донорных уровней в зону проводимости и их уход от границы благодаря приграничному потенциалу приводит к увеличению положительных зарядов в области пространственного заряда барьера. В стационарном состоянии число электронов, поступающих за счет туннелирования на положительно заряженные донорные уровни, должно равняться числу электронов, перешедших с донорных уровней в зону проводимости благодаря термической эмиссии (G), и равняться потоку электронов из никелевого контакта в окись титана (I/e):

$$G = I/e. \quad (2)$$

Темп генерации электронов с донорного уровня в зону проводимости G в области пространственного заряда определится выражением [8]

$$G = v_t \sigma_n N_t n_1 fV, \quad (3)$$

где v_t — тепловая скорость электронов, σ_n — сечение захвата электрона на примесный уровень, N_t — концентрация доноров в окиси титана,

n_1 — концентрация электронов в зоне проводимости при совпадении уровня Ферми с донорным уровнем, $V = Sd_t$ — объем области пространственного заряда барьера Шоттки, d_t — ширина области пространственного заряда в окиси титана, f — вероятность заполнения донорных состояний электронами. Учитывая выражения (1)–(3), получим

$$f = I_0 \exp(AU) / ev_t \sigma_n N_t n_1 V. \quad (4)$$

Из уравнения (4) видно, что вероятность заполнения донорных уровней с ростом внешнего напряжения увеличивается. Следовательно, концентрация ионизованных доноров $N_t(1-f)$ и величина заряда Q области пространственного заряда с ростом внешнего электрического поля уменьшаются:

$$Q = eN_t V(1-f). \quad (5)$$

Очевидно, вследствие этого емкость пространственного заряда барьера Шоттки, обусловленная туннельным переходом электронов на донорные уровни, будет отрицательной:

$$C_t = dQ/dU = -AI/v_t \sigma_n n_1. \quad (6)$$

Суммарная емкость барьера Шоттки будет складываться из положительной емкости области пространственного заряда C_b и отрицательной емкости ($C = C_t + C_b$).

При незначительных токах через структуру ее емкость практически определяется емкостью обратно смещенного барьера Шоттки. С ростом тока через структуру растет отрицательная емкость туннельного тока, а суммарная емкость барьера Шоттки уменьшается. Этот эффект можно наблюдать на рис. 3. При внешнем напряжении больше 1,В отрицательная емкость становится преобладающей. Рассчитанная по формуле (6) емкость барьера при $\sigma_n \approx 10^{-14} \text{ см}^{-2}$ практически совпадает с измеренными значениями емкости структуры в области внешних напряжений от -1.3 до -2.5 В.

При напряжениях на структуре от -2.5 В и выше наблюдается уменьшение отрицательной емкости структуры. Этот эффект мы связываем с уменьшением доли туннельного тока на примесные уровни в окиси титана по сравнению с током электронов из никелевого контакта. С другой стороны, с увеличением прямого напряжения на гетеропереходе увеличивается положительная емкость гетероперехода, что так же приводит к соответствующему изменению суммарной емкости структуры.

Закключение

Эффект отрицательной емкости, обнаруженный в гетероструктурах Ni-TiO₂-p-Si при отрицательном напряжении на никелевом контакте, связан с уменьшением величины заряда при увеличении напряжения на контакте в барьере Шоттки. Уменьшение величины заряда в барьере обусловлено туннелированием электронов из никелевого контакта на пустые, положительно заряженные доноры в окиси титана, и нейтрализацией этих доноров. Величина отрицательной емкости прямо пропорциональна потоку электронов на донорные уровни. Вычисленные значения отрицательной емкости хорошо согласуются с измеренными значениями емкости.

Список литературы

- [1] J. Werner, A.F. Levi, R.T. Tung, M. Anzlowar, M. Pinto. Phys. Rev. Lett., **60**, 53 (1988).
- [2] X. Wu, E.S. Yang, H.L. Evans. J. Appl. Phys., **68**, 2845 (1990).
- [3] K. Steiner, N. Uchitomi, N.J. Toyoda. Vac. Sci. Techn. B, **8**, 1113 (1990).
- [4] D.E. Yoldas. Appl. Opt., **21**, 960 (1982).
- [5] В.Б. Лазарев, В.В. Соболев, И.С. Шэплыгин. *Химические и физические свойства простых оксидов металлов* (М., Наука, 1983).
- [6] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984).
- [7] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник* (М., Мир, 1975).
- [8] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Наука, 1977).

Редактор В.В. Чалдышев

The Effect of Negative Capacitance in the Ni-TiO₂-p-Si Heterojunction

A.P. Boltaev, T.M. Burbaev, G.A. Kaljuzhnaja, V.A. Kurbatov and N.A. Penin

P.N. Lebedev Physics Institute, Russian Academy of Science, 117924, Moscow, Russia

A negative capacitance effect has been observed in the Ni-TiO₂-p-Si heterojunction at negative bias on the nickel contact. This phenomenon is explained by a decrease of charge with increasing the heterojunction current. The decrease of charge is caused by tunneling of electrons towards the empty donor states in TiO₂ with neutralization of this states. The results of calculations are in good agreement with the experimental data.
