

04,06,08,09

О свойствах переходного слоя между кремниевой подложкой и сегнетоэлектрическим или high-k-диэлектрическим изолирующим промежуток

© Д.А. Белорусов, Е.И. Гольдман, Г.В. Чучева[✉]

Фрязинский филиал ФГБУН Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Фрязино, Россия

[✉] E-mail: gvc@fireras.su

Поступила в Редакцию 30 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 7 мая 2025 г.

Принята к публикации 7 мая 2025 г.

Проанализирована зависимость свойств буферных слоев на границах раздела кремний-сегнетоэлектрик и кремний-high-k-диэлектрик от материала и толщины осажденного на подложку изолятора. На одну и ту же пластину кремния n-типа с естественным окислом были нанесены пленки сегнетоэлектрика $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ и high-k-диэлектрика HfO_2 с набором толщин от 20 до 150 nm и одинаковыми размерами полевых контактов. Оказалось, что у структур с сегнетоэлектриком значения емкостей в каждой из областей насыщения высокочастотных вольт-фарадных характеристик для всех толщин изолирующего слоя близки между собой. У объектов с high-k-диэлектриком наблюдалось уменьшение емкости с ростом толщины изолятора. Построены графики зависимостей изгиба зон в полупроводнике от полевого напряжения и спектральной плотности электронных ловушек в буферных слоях структур с HfO_2 от энергии в запрещенной зоне кремния. Показано, что концентрация и спектр электронных ловушек на контакте кремния с сегнетоэлектриком практически не зависят от толщины изолирующего слоя. Буферный слой на границе раздела кремния с high-k-диэлектриком существенно изменяет свои свойства с ростом толщины изолятора — спектральная кривая электронных ловушек сдвигается вглубь запрещенной зоны полупроводника, расширяется, а ее минимальное значение уменьшается.

Ключевые слова: границы раздела кремний—сегнетоэлектрик, кремний—high-k-диэлектрик, переходный (буферный) слой, электронные ловушки, высокочастотные вольт-фарадные характеристики.

DOI: 10.61011/FTT.2025.05.60746.102-25

1. Введение

Исследования сегнетоэлектриков продолжаются с середины XX в., и их электрофизические свойства уже широко используются во многих электронных устройствах [1–3]. В ближайшей перспективе электроника будет оперировать с осажденными на кремниевые подложки интегральными структурами, изолирующие слои которых будут выполнены из различных материалов типа high-k-диэлектриков и сегнетоэлектриков. Из-за существенного несовпадения кристаллических решеток наносимого изолятора и полупроводника между ними образуется т.н. переходный (буферный) слой [2], состоящий в основном из оксидов контактирующих материалов. Хотя, как правило, этот переходный слой гораздо тоньше изолирующего промежутка, при перезарядке структур он играет существенную роль и препятствует развитию эффекта поля [4–6], в том числе открытию канала неосновных носителей заряда. Последнее катастрофически сказывается на работоспособности некоторых устройств, в частности, ячеек энергонезависимой памяти FeRAM, где принцип считывания информации основан на измерении проводимости данного канала под затвором у обедненной поверхности полупроводника. Причина такого поведения буферного перехода

связана с высокой концентрацией в нем оборванных связей кремния и металлов из осаждаемых материалов. Эти оборванные связи играют роль электронных ловушек (ЭЛ), перезарядка которых экранирует проникновение внешнего электрического поля в подложку и обуславливает пиннинг уровня Ферми в кремнии при больших полевых напряжениях. Настоящая работа посвящена анализу свойств ЭЛ буферного слоя, которые интегрально проявляются в измеряемых высокочастотных вольт-фарадных характеристиках (ВФХ) структур металл—диэлектрик—полупроводник (МДП). Исследовались зависимости свойств переходного слоя на контакте кремний—диэлектрик от материала и толщины осажденного на подложку изолятора.

2. Объекты и методы экспериментальных исследований

Для удобства и однозначности сопоставления результатов опытов образцы для проведения измерений приготавливались на одной и той же кремниевой пластине (100) КЭФ 4.5 толщиной 705 μm . Были сформированы МДП-структуры с изолирующими слоями толщин от 20 до 150 nm сегнетоэлектрического состава

$\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (BST) и high-k-диэлектрика оксида гафния (HfO_2). На пленки изоляторов через теньевую маску методом электронно-лучевого испарения наносились никелевые электроды площадью $S \cong 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ и толщиной 100 nm. Слои BST осаждались на кремний методом высокочастотного распыления поликристаллической мишени в атмосфере кислорода при 600 °С. Более детально конструкции установок и методика осаждения слоев описаны в работах [7,8]. Пленки HfO_2 формировались на кремниевых подложках методом высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени аналогичного состава в смеси аргона с кислородом в соотношении 10:1 при общем давлении в камере 0.4 Па. Плотность мощности газового разряда поддерживалась 2 W/cm^2 ; скорость осаждения составляла порядка 200 nm/h. Подробности процесса осаждения и описание морфологии пленок HfO_2 приведены в [9].

Свойства ЭЛ в буферных слоях изучались на базе анализа экспериментальных ВФХ структур, сформированных на кремниевой подложке. Измерения высокочастотного импеданса объектов проводились при комнатной температуре на частоте 1 MHz со скоростью $\beta = 200 \text{ mV/s}$ изменения полевого напряжения V_g с применением прецизионного измерителя LCR Agilent E4980A. Амплитуда тестового сигнала составляла 25 mV. Подробное описание экспериментальной установки приведено в работе [10].

3. Экспериментальные вольт-фарадные характеристики, методы их обработки и обсуждение результатов

Графики экспериментальных высокочастотных ВФХ МДП-структур с изолирующими слоями с толщинами от 20 до 150 nm, состоящими соответственно из BST и HfO_2 , приведены на рис. 1 и 2. Как показано в [4–6], выход зависимостей $C(V_g)$, где C — измеряемая емкость, на плато не свидетельствует о переходе в режим сильного обогащения поверхности полупроводника в области максимальных емкостей и в состоянии глубокой инверсии подложки в диапазоне минимальных емкостей. В реальности оба емкостных плато могут быть связаны с пиннингом уровня Ферми в Si на ЭЛ буферного слоя, если у них высокая концентрация и U-образная форма спектра. На практике о вкладе ЭЛ в форму ВФХ МДП-структуры можно судить по соотношению величин C_{SE} и C_d с C , где C_{SE} и C_d — соответственно емкости сегнетоэлектрического и high-k-диэлектрического слоев. Значения C_{SE} и C_d можно определить из измерений ВФХ структур металл–диэлектрик–металл с теми же самыми составом и толщиной изолирующих слоев, что и у МДП-объектов. Когда на плато характеристики C_{SE} , $C_d \gg C$ (именно этот случай реализуется в большинстве экспериментов, в том числе и в настоящей работе,

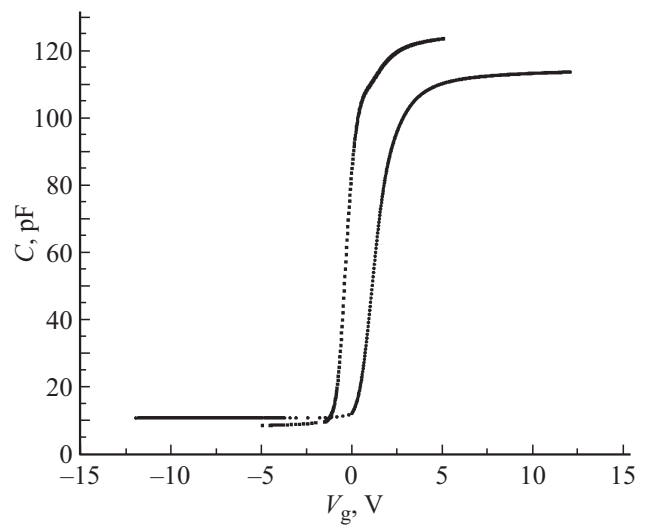


Рис. 1. Высокочастотные вольт-фарадные характеристики структур с $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$. Толщины пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$: 20 nm (квадраты), 150 nm (круги).

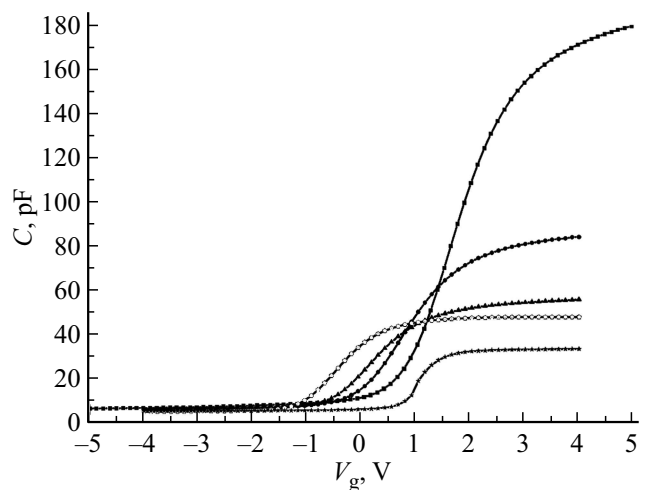


Рис. 2. Высокочастотные вольт-фарадные характеристики структур с HfO_2 . Толщины пленок HfO_2 : 20 nm (квадраты), 50 nm (круги), 100 nm (треугольники), 120 nm (полые пятиугольники), 150 nm (звездочки).

см. [11,12]), то $C \cong C_s$ [4], где C_s — емкость заряженной приповерхностной части полупроводника.

Отметим, что при указанных неравенствах выражение $C \cong C_s$ справедливо независимо от того, в какой фазе находится изолирующий слой, и применима или нет к описанию его емкости одномерная модель, не учитывающая распределение доменов по сегнетоэлектрику. Физическим основанием для этого утверждения является то обстоятельство, что длина экранирования Дебая в полупроводнике оказывается много больше характерных диаметров доменов в тонкой пленке сегнетоэлектрика [13].

Значение высокочастотной емкости полупроводника определяется потенциалом изгиба его зон на границе

раздела с изолятором V_s , и в условиях классического бoльцмановского распределения свободных электронов справедливы выражения [14]

$$C_s = C_{\text{sfb}} \frac{|1 - e^{-v_s}|}{\sqrt{2(v_s + e^{-v_s} - 1)}}, \quad C_{\text{sfb}} = S \sqrt{\frac{\kappa_s q^2 N_d}{4T\pi}}. \quad (1)$$

Здесь $v_s = -\frac{qV_s}{T}$ — безразмерный изгиб зон в полупроводнике: в обеднении $v_s > 0$, а в обогащении $v_s < 0$; q — элементарный заряд; T — абсолютная температура в энергетических единицах; κ_s — диэлектрическая проницаемость кремния; N_d — концентрация донорного легирования в полупроводнике у границы раздела с изолятором. Первое равенство (1) справедливо вплоть до начала вырождения поверхности Si, т.е. при комнатной температуре и $N_d \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ оно заведомо выполняется при $v_s > -10$. Величина емкости в состоянии плоских зон C_{sfb} вычисляется в соответствии со вторым равенством (1) по значениям параметров структуры. Поверхностный изгиб зон в кремниевой подложке во всем диапазоне измеряемых напряжений V_g определяется из первого выражения (1) и соотношения $C/C_{\text{sfb}} \cong C_s/C_{\text{sfb}}$. Величина $N_d \cong 8.6697 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ отвечает паспортному значению удельного сопротивления подложки — $4.5 \Omega \cdot \text{см}$, соответственно, при комнатной температуре $C_{\text{sfb}} \cong 20.133585 \text{ pF}$. Графики полученных зависимостей $v_s(V_g)$ показаны на рис. 3 и 4. Из них однозначно следует, что, во-первых, ни состояние глубокой инверсии, ни вырождение поверхности кремния на всех наших образцах не достигаются; во-вторых, полевое напряжение V_g , приложенное к структурам, падает в основном на изолирующих слоях.

Оборванная связь кремния на границе раздела с сегнетоэлектриком и high- k -диэлектриком двузарядна: она в электронейтральном состоянии может как захватывать, так и отдавать электрон. Введем выраженные в $\text{см}^{-2}\text{eV}^{-1}$ спектральные плотности ЭЛ в буферном слое донорного $N_{\text{sd}}(E)$ (в заполненном состоянии электронейтральны, в опустошенном заряжены положительно) и акцепторного $N_{\text{sa}}(E)$ (в заполненном состоянии заряжены отрицательно, в опустошенном электронейтральны) типов. Здесь E — энергия электронов на ловушках, отсчитываемая от дна зоны проводимости кремния вглубь запрещенной зоны. В условиях, когда разность потенциалов на границах изолирующего слоя практически равна V_g , а изменение изгиба зон полупроводника ΔV_s в измеряемом диапазоне достаточно велико, $q\Delta V_s \gg T$, в интегралах для заполнения ЭЛ можно заменить функции Ферми от энергии E на „ступеньки“ со значением 1 и для контакта диэлектрика и полупроводника вместо точного [14] записать приближенное электростатическое равенство

$$\frac{\kappa_d(V_g + V_c)}{H} \approx 4\pi q \left[\int_{E_F + T v_s}^{E_g} N_{\text{sa}}(E) dE - \int_0^{E_F + T v_s} N_{\text{sd}}(E) dE \right]. \quad (2)$$

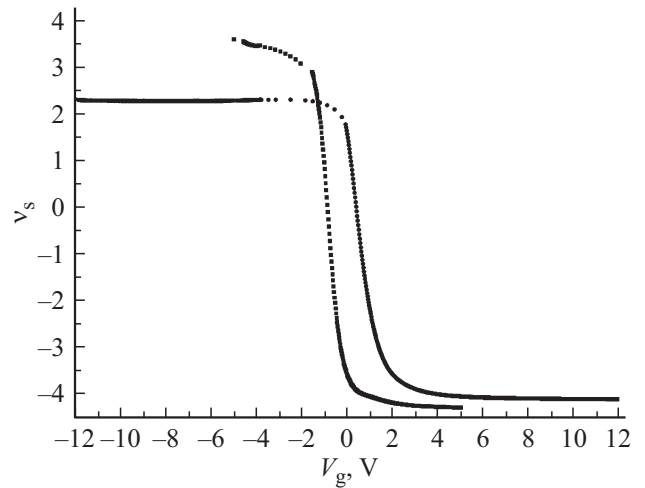


Рис. 3. Зависимости изгиба зон в кремнии v_s от полевого напряжения V_g для структур с $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$. Толщины пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$: 20 нм (квадраты), 150 нм (круги).

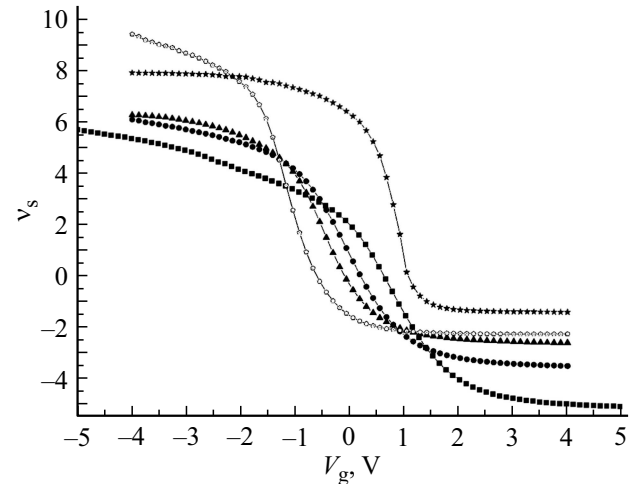


Рис. 4. Зависимости изгиба зон в кремнии v_s от полевого напряжения V_g для структур с HfO_2 . Толщины пленок HfO_2 : 20 нм (квадраты), 50 нм (круги), 100 нм (треугольники), 120 нм (полые пятиугольники), 150 нм (звездочки).

Здесь κ_d — диэлектрическая проницаемость диэлектрика HfO_2 , V_c — контактная разность потенциалов между полевым электродом и кремнием, H — толщина изолирующего промежутка, E_F и E_g — энергия Ферми и ширина запрещенной зоны кремния. Зависимость суммарной спектральной плотности ЭЛ в буферном слое $N(E) = N_{\text{sd}}(E) + N_{\text{sa}}(E)$ от энергии E выражается из равенства (2) параметрически (в качестве параметра выступает напряжение V_g):

$$E = E_F + T v_s(V_g), \quad N \approx -\frac{\kappa_d}{4\pi q T H} \left(\frac{dv_s}{dV_g} \right)^{-1}, \quad (3)$$

причем поскольку функция $v_s(V_g)$ монотонно падает с напряжением, то $\frac{dv_s}{dV_g} < 0$. В [12] для сформированных

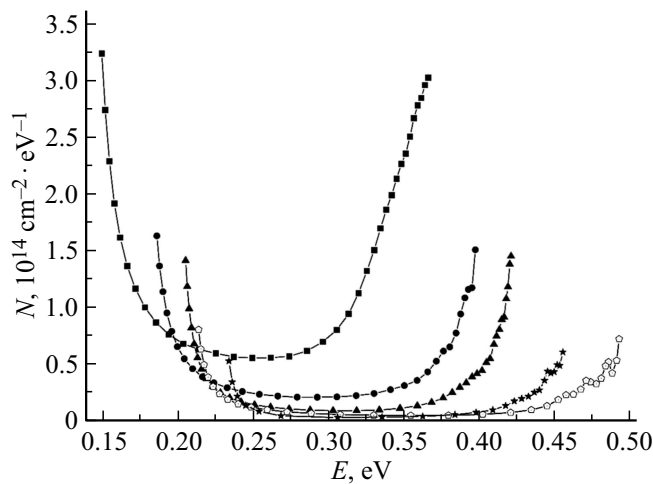


Рис. 5. Спектральные плотности электронных ловушек в буферном слое между кремнием и HfO_2 . Толщины пленок HfO_2 : 20 нм (квадраты), 50 нм (круги), 100 нм (треугольники), 120 нм (полые пятиугольники), 150 нм (звездочки).

разными методами слоев HfO_2 приводятся значения диэлектрической проницаемости $\kappa_d = 14\text{--}30$; в настоящей работе для вычислений спектра $N(E)$ использовалось число $\kappa_d = 20$. Результаты для контактов с кремнием high-k-диэлектрика оксида гафния показаны на рис. 5. Отметим, что, несмотря на достаточно высокую точность измерений значений высокочастотной емкости (погрешность в целом менее 1%), на кривых $N(E)$ в области энергий 0.3–0.5 эВ, отвечающей минимальным фиксируемым величинам C , наблюдаются нефизические особенности (немонотонности), связанные с проявлением шума. Этому способствует применение к экспериментальным данным некорректной по Тихонову операции дифференцирования [15].

Для структур с BST нет никаких оснований использовать одномерное соотношение (2) для описания контакта кремния и пленки сегнетоэлектрика с пространственно распределенными доменами поляризации. В этом смысле непосредственно на границе раздела определенный из экспериментальных данных одномерный изгиб зон в полупроводнике (см. рис. 3) нужно рассматривать как некую среднюю вдоль плоскости соприкосновения величину. Относительно спектральной плотности ЭЛ буферного слоя между сегнетоэлектриком и полупроводником можно говорить только об энергиях в запрещенной зоне кремния, соответствующих областям плато на ВФХ, где в высоких электрических полях достигается монокристаллическое состояние изолирующего слоя и применимо одномерное представление. Из первой формулы (3) и данных рис. 3 следует, что для структур с BST крутой рост $N(E)$ и связанный с этим обстоятельством пиннинг уровня Ферми имеют место при $E = 0.16$ эВ и $E = 0.34$ эВ.

Обсудим полученные результаты. Два плато на каждой кривой ВФХ и изгибы зон в кремнии, далекие от

условий инверсии и сильного обогащения поверхности полупроводника, свидетельствуют о высокой концентрации и U-образной форме спектра ЭЛ в буферных слоях всех структур. Вообще говоря, U-образная форма спектра типична для локализованных электронных состояний на поверхности Si, функция $N(E)$ в окрестности минимальных значений получается при сложении хвостов плотности от зон ловушек акцепторного и донорного типов, примыкающих соответственно к потолку валентной зоны и дну зоны проводимости кремния. Но концентрация оборванных связей в структурах металл–окисел–полупроводник, полученных при высокотемпературном окислении Si, как минимум на два порядка меньше, чем значения в буферных слоях объектов, выращенных на подложках с естественным окислом (на графиках [14] масштабы $10^{10}\text{--}10^{12}$, а на рис. 5 — $10^{14}\text{ см}^{-2}\text{ эВ}^{-1}$). Причем в нашем случае зона ловушек акцепторного типа сдвинута к середине запрещенной зоны кремния, поэтому минимум $N(E)$ лежит на расстоянии 0.2–0.3 эВ от дна зоны проводимости.

Проявляются различия свойств ВФХ у структур с BST и HfO_2 : для образцов с сегнетоэлектриком зависимость емкости от толщины изолирующего слоя слабая, а для объектов с high-k-диэлектриком она, наоборот, сильная; сравните рис. 1 и 2. Данные свойства образцов с этими материалами приводят к разным зависимостям спектра ЭЛ в буферном слое на поверхности кремния от толщины изолятора. Спектр перезаряжающихся в стационарных условиях ЭЛ у контакта с BST сосредоточен в узком энергетическом интервале (0.16–0.34) эВ, и зависимость $N(E)$ мало чувствительна к толщине пленки сегнетоэлектрика. У контакта с HfO_2 отрезок энергий, принадлежащих ловушкам, у которых заполнение изменяется с ростом напряжения, длиннее, чем в случае сегнетоэлектрика; с увеличением толщины high-k-диэлектрика эта область энергий сдвигается в сторону больших E и расширяется, достигая (0.23–0.49) эВ; при этом минимальное значение $N(E)$ уменьшается (см. рис. 5). Перечисленные факты позволяют предположить, что для структур с изолятором BST ловушки буферного слоя формируются в основном оборванными связями кремния. Для объектов с оксидом гафния, помимо Si, заметную роль в образовании ловушек в переходном промежутке играют ненасыщенные связи не до конца окисленных частиц Hf и HfO. С увеличением вклада этих частиц концентрация ловушек акцепторного типа в буферном слое повышается, а максимум их распределения по энергии сдвигается к потолку валентной зоны.

4. Выводы

Сформулируем результаты проведенного анализа.

1. В МДП-структурах с изолирующими слоями из BST и HfO_2 , выращенными на кремниевых подложках с естественным окислом, ни состояние глубокой

инверсии, ни вырождение поверхности полупроводника не достигаются.

2. Полевое напряжение, приложенное к МДП-структурам, падает в основном на изолирующих слоях.

3. Два плато на каждой кривой ВФХ и изгибы зон в кремнии, далекие от условий инверсии и сильного обогащения поверхности полупроводника, связаны с пиннингом уровня Ферми на ЭЛ в буферных слоях с высокой концентрацией и U-образной формой спектра.

4. Концентрация оборванных связей кремния в структурах металл-окисел-полупроводник, полученных при высокотемпературном окислении Si, как минимум на два порядка меньше, чем значения в буферных слоях объектов, выращенных на подложках с естественным окислом.

5. Для сформированных на кремниевых пластинах с естественным окислом МДП-структур с изолятором из сегнетоэлектрика или high-k-диэлектрика спектральная плотность ЭЛ в буферных слоях расположена в середине запрещенной зоны полупроводника, а ее минимум лежит на расстоянии 0.2–0.3 eV от дна зоны проводимости.

6. Спектр ЭЛ в буферных слоях на границе раздела с BST малочувствителен к толщине пленки сегнетоэлектрика. У контакта с HfO_2 с увеличением толщины high-k-диэлектрика спектральная кривая ЭЛ сдвигается вглубь запрещенной зоны кремния, расширяется, а ее минимальное значение уменьшается.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-49-10014, <https://rscf.ru/project/23-49-10014/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. Энергоатомиздат, М. (2011). 175 с.
- [2] J.Y. Park, K. Yang, D.H. Lee, S.H. Kim, Y. Lee, P.R.S. Reddy, J.L. Jones, M.H. Park. *J. Appl. Phys.* **128**, 24, 240904 (2020).
- [3] B. Wang, W. Huang, L. Chi, M. Al-Hashimi, T.J. Marks, A. Facchetti. *Chem. Rev.* **118**, 11, 5690 (2018).
- [4] E.I. Goldman, G.V. Chucheva, D.A. Belorussov. *Ceram. Int.* **47**, 15, 21248 (2021).
- [5] Д.А. Белорусов, Е.И. Гольдман, Г.В. Чучева. *ФТТ* **63**, 11, 1987 (2021). [D.A. Belorussov, E.I. Goldman, G.V. Chucheva. *Phys. Solid State* **63**, 13, 2140 (2021).]
- [6] E. Goldman, G. Chucheva, D. Belorussov. *Ceram. Int.* **50**, 6, 9678 (2024).
- [7] М.С. Иванов, М.С. Афанасьев. *ФТТ* **51**, 7, 1259 (2009). [M.S. Ivanov, M.S. Afanas'ev. *Phys. Solid State* **51**, 7, 1328 (2009).]

- [8] Д.А. Киселев, М.С. Афанасьев, С.А. Левашов, Г.В. Чучева. *ФТТ* **57**, 6, 1134 (2015). [D.A. Kiselev, M.S. Afanasiev, S.A. Levashov, G.V. Chucheva. *Phys. Solid State* **57**, 6, 1151 (2015).]
- [9] М.С. Афанасьев, Д.А. Белорусов, Д.А. Киселев, В.А. Лызанов, Г.В. Чучева. *ФТТ* **65**, 4, 572 (2023). [M.S. Afanasiev, D.A. Belorussov, D.A. Kiselev, V.A. Luzanov, G.V. Chucheva. *Phys. Solid State* **65**, 4, 557 (2023).]
- [10] Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. *ПТЭ* **6**, 110 (1997). [E.I. Gol'dman, A.G. Zhdan, G.V. Chucheva. *Instrum. Experiment. Techniques* **40**, 6, 841 (1997).]
- [11] Е.И. Гольдман, В.Г. Нарышкина, Г.В. Чучева. *ФТТ* **62**, 8, 1226 (2020). [E.I. Goldman, V.G. Naryshkina, G.V. Chucheva. *Phys. Solid State* **62**, 8, 1380 (2020).]
- [12] F.M. Li, B.C. Bayer, S. Hofmann, S.P. Speakman, C. Ducati, W.I. Milne, A.J. Flewitt. *Physica Status Solidi B* **250**, 5, 957 (2013).
- [13] E.I. Goldman, G.V. Chucheva, M.S. Afanasiev, D.A. Kiselev. *Chaos, Solitons & Fractals* **141**, 110315 (2020).
- [14] S.M. Sze, K. Ng Kwok. *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley Interscience publication, N.Y. (2007). 832 p.
- [15] А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин. *Методы решения некорректных задач*. Наука, М. (1986). 288 с.

Редактор Е.В. Толстякова