

$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Si}$ 薄膜的制备及 $C-V$ 特性研究*

王少伟^{1,2)} 陆卫¹⁾ 王弘²⁾ 王栋²⁾ 王民²⁾ 沈学础¹⁾

¹⁾中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

²⁾山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2001 年 5 月 29 日收到, 2001 年 6 月 29 日收到修改稿)

采用化学溶液分解法(CSD)在 Si 衬底上制备了 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜. X 射线双晶衍射和原子力显微镜检测表明, 所制备的薄膜主要为 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相的多晶材料. 同时还研究了 $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/n\text{-Si}(100)$ 结构的电容-电压($C-V$)特性, 结果表明, 在 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜中同时存在固定的与可移动的负电荷, 可移动的负电荷导致了 $C-V$ 曲线的回线效应.

关键词: $C-V$ 特性, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜, 电荷迁移

PACC: 7380H, 7755, 8115L

1 引 言

随着半导体器件中栅绝缘层(SiO_2)的不断减薄, 出现了诸如漏电流增大、器件稳定性变差等问题^[1-4]. 解决这些问题的途径之一是采用更高介电常量的材料来代替目前常用的 SiO_2 栅绝缘层. 因此, 近来人们对高介电常量材料进行了广泛的研究^[5-7]. $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜具有较高的相对介电常量(约为 150)和相当低的漏电流^[8], 是目前研究的高介电常量材料中, 有希望替代用于高级 MOS 晶体管中传统 SiO_2 栅绝缘层的材料之一; $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 还成功地被用作阻挡层, 有效地提高了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ^[9,10]和 PZT^[11]铁电薄膜的电学性能. 为此制备出绝缘性能优良、静态介电常量较大的 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜是很有实用意义的. 本文报道采用化学溶液分解法在 Si 衬底上进行 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的制备.

作为高介电常量介电材料的应用, 人们也十分关注其 $C-V$ 特性. 早期的文献报道认为 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体属于立方晶系^[12], Jiang 等^[13]甚至在掺 La 的 $(\text{La}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相中也观察到了这种立方晶系对称性. 这一对称特性表明, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体不可能具有铁电性和压电性, 只是一种介电材料. 然而, 在 Yordanov 等^[14]以 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 铁电陶瓷的介电性为标题发

表的一篇文章中, 报道了 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 呈现典型的电滞回线. 在此之前也有一些文献提到过焦绿石相的 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ^[15-18]. 这样, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 是否具有铁电性成了一个很有争议的问题, 而铁电特性将十分明显地影响材料的电容-电压($C-V$)特性. 本文研究了 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的 $C-V$ 特性, 并判断了其 $C-V$ 特性中回线效应的起源.

2 实 验

考虑到本文研究的 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜是应用在 Si 的集成电路中, 所以我们研究直接在 Si 衬底上的材料制备. $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜是采用化学溶液分解法(chemical solution decomposition, 缩写为 CSD)制备的, 衬底材料为 n 型的(100)取向的单晶硅. 具体是以硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 和钛酸四丁酯 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ 为原料, 首先称取一定量的硝酸铋溶解于冰醋酸中, 然后用移液管移入化学计量比的钛酸四丁酯, 加入少量乙酰丙酮稳定剂, 将溶液稀释成浓度为 0.2 mol/L. 通过匀胶把 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 前驱体溶液涂敷到 n 型(100)取向的单晶硅衬底上, 把所得薄膜加热至 400℃ 保持 20 min 以使其中的有机物分解, 形成无机膜, 再用快速退火装置(RTA)在 500—800℃ 之间对薄膜进行退火处理, 使薄膜结晶, 更具体的薄膜样品制备过程见

* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号: G19980814-04-04), 国家自然科学基金(批准号: 10074088)资助的课题.

文献 [8]].

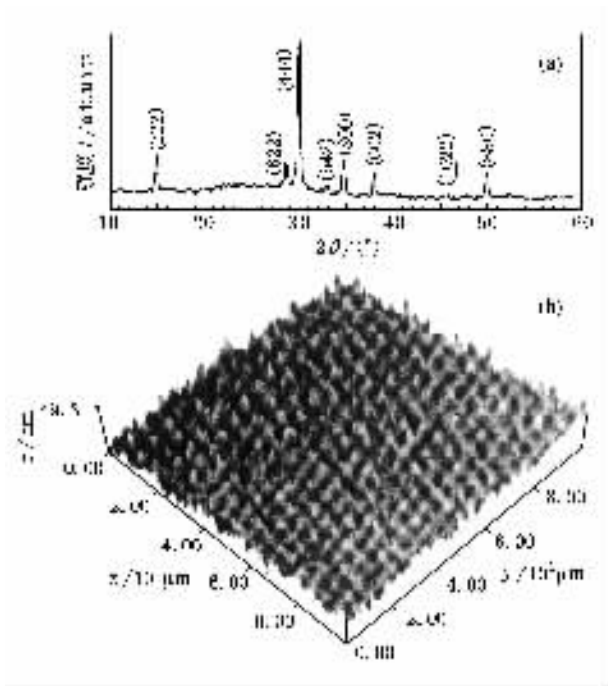


图 1 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的 X 射线粉末衍射谱图 (a) 和原子力显微镜照片 (b)

对所制备的材料进行了 X 射线衍射分析, 典型结果如图 1 (a) 所示, 较强的锐利谱线和较低的本底说明所制备的薄膜材料结晶状态良好. 双晶衍射的结果与 JCPDS 标准卡片上 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 多晶粉末衍射的数据基本符合, 为多晶取向, 晶粒主要为 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相. 通过原子力显微镜 (AFM) 的表面形貌检测表明, 薄膜是由大小均匀的晶粒组成的, 晶粒的平均尺寸约为 $0.4\mu\text{m}$, 如图 1 (b) 所示.

为了进一步研究薄膜材料的电学特性, 我们将材料制备成 MOS 结构后再进行 $C-V$ 特性的测量. 采用蒸发镀膜的方法制备了 $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{n-Si}(100)$ (MOS) 结构, 顶电极点的直径 ϕ 为 1mm , 然后从 n 型 Si 衬底和 Au 层上分别引出电极供 $C-V$ 特性测试用. $C-V$ 特性采用阻抗分析仪 (HP4192) 测试, 整个测试过程均采用 0.03V 的电平电压和 100kHz 的频率, 每次测量均是从正偏压扫描至负偏压, 然后再扫描回正偏压.

典型的 $C-V$ 谱如图 2 所示. 从图 2 可见, $C-V$ 谱呈现典型的 n 型半导体衬底材料上 MOS 结构的高频 $C-V$ 曲线特征, 在偏置电压从负偏压向正偏压扫描时, 电容单调上升, 最终达到饱和. 同时, 也观测到整个 $C-V$ 谱向正偏压方向有大于 1V 的漂移, 这是氧化层中有固定负电荷存在的典型特征. 然而, 区别

于通常典型 MOS 结构 $C-V$ 曲线的是, 我们还明显地观测到了 $C-V$ 的回线结构. 对于典型的 MOS 结构 $C-V$ 曲线, 它的特征与偏压的扫描方向无关, 即向上扫描与向下扫描的 $C-V$ 曲线应该是重合的, 没有如图 2 (a) 所示的回线效应. 但在我们的 MOS 结构样品上向上扫描的 $C-V$ 曲线位置与向下扫描的曲线位置相差约 1V , 远远超出实验测量的误差范围.

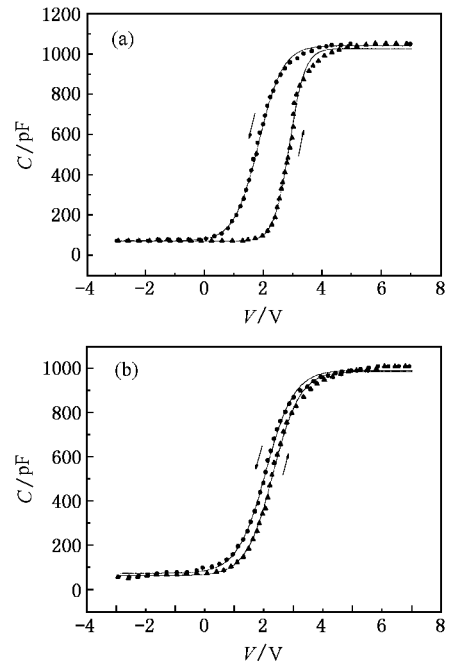


图 2 负偏压温度 ($-BT$) 处理前后的典型 $C-V$ 曲线. 实心圆点为实验数据; 实线为采用 (1) 式获得的拟合曲线. (a) 为负偏压温度处理前, (b) 为 -3V , 50°C 处理后.

为了进一步了解 $C-V$ 曲线中回线的起源, 我们对样品进行了偏压温度实验^[17]. 本文采用的偏压温度实验过程是在 -3V 偏压下对样品加热到 50°C 后保持 15min 再回到室温, 随后去掉偏压进行室温下的 $C-V$ 曲线测定, 测得的 $C-V$ 曲线如图 2 (b) 所示. 可以看到回线效应明显减弱, 而且向下扫描的 $C-V$ 曲线向正偏压方向漂移.

3 讨 论

由于整个 $C-V$ 曲线向正偏压方向漂移, 这表征着在本文的 MOS 结构氧化层 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜中存在着固定负电荷^[18]. 曲线的回线效应则可能来自于材料的铁电特性或材料中存在迁移能力较差的可移动负电荷. 根据我们的偏压温度实验结果, 我们提出回

线效应中可移动负电荷效应占据着主导地位,其具体机理如下:

我们认为在 MOS 结构的氧化层 Bi₂Ti₂O₇ 薄膜中存在两类负电荷,一类是可移动负电荷,另一类是局域的不可移动的负电荷(简称固定负电荷)^[18],如图 3(a)所示.固定负电荷使 Si 的能带向上弯曲,形成空穴在氧化层与 Si 界面处的堆积.同时,固定负电荷还使 C-V 曲线偏离理想的无固定电荷的 C-V 曲线,整体向正电压方向偏移^[18],固定负电荷越多,向正电压方向的偏移就越大.

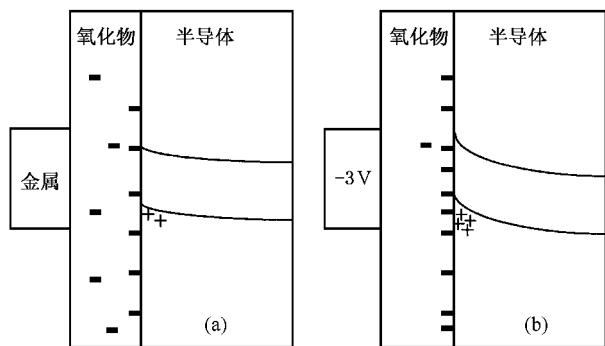


图 3 Au/Bi₂Ti₂O₇/n-Si(100) 结构示意图(负号表示负电荷,正号表示正电荷)(a)为负偏压温度处理前,(b)为负偏压温度处理后

氧化层中的可移动负电荷由于其迁移能力较低,相对于外加电场的滞后使 C-V 测试中电压向减小方向扫描(称向下扫描)与向增大方向扫描(称向上扫描)的曲线不重合(形成回线),可移动负电荷越多,滞后效应越明显,产生的回线就越宽.当样品在负偏压温度(-BT)下处理时,氧化层中的可移动负电荷在本底温度提供的热能辅助下,同时也在负偏压的驱动力作用下,被驱赶到氧化层与 Si 之间的界面处并被界面态俘获转化为室温条件下的固定电荷,这便是我们在实验中观测到的回线效应在负偏压温度处理后大为减弱.样品在减少可移动负电荷密度的同时也增大了固定负电荷密度,半导体能带进一步向上弯曲,如图 3(b)所示,这也是我们观测到在负偏压温度处理后向下扫描曲线的正向漂移增大的原因.

MOS 结构的 C-V 曲线是对氧化物与半导体界面处的电荷积累或耗尽相对于偏置电压的变化的反映.在一特定的偏压下,要获得氧化物与半导体界面处的电荷状态必须通过复杂的自洽计算,为此难以用如此复杂的计算来对实验曲线进行拟合.而本文

只重点关注 C-V 曲线的位置在不同实验条件下的变化,如扫描方向的变化、偏压温度处理前后的变化等,所以我们提出一种可以表征电压扫描数轴上 C-V 曲线整体位置的简单的数学表达式:

$$C = C_0 + \frac{C_{\max} - C_0}{e^{(V_p - V)/\sigma} + 1}, \quad (1)$$

式中, C_0 和 C_{\max} 分别表示 C-V 曲线中的最小电容和最大电容, V_p 是与 C-V 曲线位置有关的参量, σ 为与 C-V 曲线倾斜度有关的参量.采用该表达式可较好地拟合 C-V 实验曲线,拟合结果如图 2 中的实线所示,与用点表示的实验结果符合良好.拟合结果列于表 1:

表 1 C-V 曲线拟合参量

参量	-BT 处理前结果		-BT 处理后结果	
	向上扫描	向下扫描	向上扫描	向下扫描
C_0/pF	69.0336	70.9181	63.1921	73.6812
C_{\max}/pF	1026.75	1034.17	986.959	993.258
V_p/V	2.86396	1.81167	3.2924	3.04782
σ/V	0.25578	0.39688	0.45131	0.47323
$N_{\text{fc}}(10^{12}/\text{cm}^{-2})$	1.52	1.00	2.24	2.11

根据对 n-Si 的研究,人们已发现氧化物与 Si 界面处的固定电荷可以由平带电压 V_{FB} 求出,且通常取平带电压约为最大电容 C_{\max} 的 0.95 处的电压 $V_{0.95}$ 减去 1^[19],为此根据(1)式可得到

$$V_{\text{FB}} = V_{0.95} - 1 = V_p + 2.9\sigma - 1. \quad (2)$$

Bi₂Ti₂O₇ 薄膜的固定负电荷则可由(3)式得到

$$N_{\text{fc}} = -C_{\text{ox}}(V_{\text{FB}} - \phi_{\text{MS}})q, \quad (3)$$

式中, ϕ_{MS} 为金属与半导体的功函数电压, $\phi_{\text{MS}} \approx 0.66 \times E_g$ ^[19], Si 的 E_g 为 1.12eV, C_{ox} 为单位面积的最大电容, q 为电子电量,大小为 1.6×10^{-19} C.

由(3)式得到的固定负电荷密度分别列于表 1 中.但在此需要指出的是,由(2)和(3)式得到的固定负电荷是本文样品中固定负电荷与可移动负电荷的综合等效电荷,即它包含了两种电荷的贡献.为此,我们可看到对于向上扫描与向下扫描的 N_{fc} 数值是不同的,其区别主要来自于可移动负电荷.一种简单的处理是取两个方向扫描获得的 N_{fc} 数值平均值为样品的固定负电荷密度,所以负偏压温度处理前后的固定负电荷密度分别为 1.26×10^{12} 和 $2.18 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$,经负偏压温度处理后固定负电荷密度增大了 $0.92 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.而氧化物薄膜中可移动电荷的种类很多,其综合等效可移动负电荷密度为两个方向扫

描获得的 N_{fc} 数值之差,所以在负偏压温度处理前等效可移动负电荷密度为 $0.52 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$,而经过负偏压温度处理后,等效可移动负电荷密度减小为 $0.13 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.经过负偏压温度处理,等效可移动负电荷密度减小到了原来的四分之一.

4 结 论

我们成功地用化学溶液分解法在 Si 衬底上制

备出了 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜.对采用 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜为氧化膜的 MOS 结构 $C-V$ 特性研究表明,薄膜中含有固定负电荷的密度为 $1.26 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$,同时还存在可移动负电荷,其等效电荷密度为 $0.52 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.这一可移动负电荷导致了 $C-V$ 曲线呈现明显的回线效应.

- [1] M. Houssa, M. Naili, M. M. Heyns, A. Stesmans, *J. Appl. Phys.*, **89**(2001), 792.
- [2] M. Houssa, A. Stesmans, M. Naili, M. M. Heyns, *Appl. Phys. Lett.*, **77**(2000), 1381.
- [3] H. X. Liu, J. P. Fang, Y. Hao, *Acta Phys. Sin.*, **50**(2001), 1172 (in Chinese) [刘红侠、方建平、郝跃, *物理学报*, **50**(2001), 1172].
- [4] H. X. Liu, Y. Hao, *Acta Phys. Sin.*, **49**(2000), 1163 (in Chinese) [刘红侠、郝跃, *物理学报*, **49**(2000), 1163].
- [5] G. D. Wilk, R. M. Wallance, J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.*, **87**(2000), 484.
- [6] R. J. Cava, J. J. Krajewski, *J. Appl. Phys.*, **83**(1998), 1613.
- [7] V. Mikhaelashvili, Y. Betzer, I. Prudnikov, M. Orenstein, D. Ritter, G. Eisenstein, *J. Appl. Phys.*, **84**(1998), 6747.
- [8] S. W. Wang, H. Wang, X. M. Wu, S. X. Shang, M. Wang, Z. F. Li, W. Lu, *J. Cryst. Growth*, **224**(2001), 323.
- [9] W. B. Wu, K. Fumoto, Y. Oishi, M. Okuyama, Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**(1996), 1560.
- [10] K. Yoshimura, M. Ishinabe, S. Okamura, T. Tsukamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**(1995), 2425.
- [11] S. W. Wang, H. Wang, S. X. Shang, J. Huang, Z. Wang, M. Wang, *J. Cryst. Growth*, **217**(2000), 388.
- [12] Shiro Shimada, Kohei Kodaira, Toru Matsushita, *J. Cryst. Growth*, **41**(1977), 317.
- [13] A. Q. Jiang, Z. X. Hu, L. D. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **74**(1999), 114.
- [14] S. P. Yordanov, I. Ivanov, Ch. P. Carapanov, *J. Phys.*, **D31**(1998), 800.
- [15] A. G. Cocklain, *Proc. IEE*, **112**(1965), 1478.
- [16] E. Aleshin, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(1962), 18.
- [17] K. H. Zaininger, F. P. Heiman, Part 2, Solid State Technology (1970), p.46.
- [18] K. H. Zaininger and F. P. Heiman, Part 1, Solid State Technology (1970), p.49.
- [19] Y. C. Sun, Characterization Technique in Semiconductor (Metallurgic Industry Press, Beijing, 1984) (in Chinese) [孙以材, 半导体测试技术(冶金工业出版社,北京,1984)].

C-V CHARACTERISTICS OF Bi₂Ti₂O₇ THIN FILMS ON n-Si(100)*

WANG SHAO-WEI^{1,2)} LU WEI¹⁾ WANG HONG²⁾ WANG DONG²⁾ WANG MIN²⁾ SHEN XUE-CHU¹⁾

¹⁾(State Key Laboratory for Infrared Physics , Shanghai Institute of Technical Physics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200083 , China)

²⁾(State Key Laboratory of Crystal Materials , Shandong University , Jinan 250100 , China)

(Received 29 May 2001 ; revised manuscript received 29 June 2001)

ABSTRACT

We report the growth of Bi₂Ti₂O₇ thin films on n-type Si substrates by the chemical solution decomposition technique. Both the X-ray double-crystal diffraction and atomic force micro-spectroscopy measurements are used to check the film properties. It is shown that the film is a multi-crystal film dominated by the Bi₂Ti₂O₇ phase. The C-V measurements are also performed on Au/Bi₂Ti₂O₇/n-Si(100) MOS structure. It is revealed that both the fixed and mobile negative charges are contained in the film. The mobile negative charge results in the hysteresis loops on C-V curve.

Keywords : C-V characteristics , Bi₂Ti₂O₇ thin films , charge 's move

PACC : 7360H , 7755 , 8115L

* Project supported in part by the State Key Development Program for Basic Research of China(No. G19980614-04-04) and by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10074068).