SrTiO₃ 金属-绝缘体-半导体结构的

介电与界面特性*

马建华* 孙 兰 孟祥建 林 铁 石富文 褚君浩

(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) (2004年4月14日收到 2004年7月19日收到修改稿)

采用金属有机分解法在 p型 Si 衬底上制备了 SrTiO₃(STO)薄膜.研究了 STO 薄膜金属-绝缘体-半导体(MIS)结构的介电和界面特性.结果表明 STO 薄膜显示出优异的介电性能 在 10kHz处的介电常数约为 105 损耗低于 0.01,这来源于多晶结构和良好的结晶性 ;MIS 结构中的固定电荷密度 N_f 和界面态密度 D_u 分别约为 $1.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 和 $(1.4-3.5) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 这主要与 Si/STO 界面处形成的低介电常数界面层有关.

关键词:SrTiO₃ 薄膜, MIS 结构, 介电性能, Si/STO 界面 PACC: 7360H, 7340R, 7700, 7300

1.引 言

随着超大规模集成电路的发展,器件单元的尺 寸越来越小.为了保证小面积器件单元具有同样大 小的电容 要求绝缘层厚度降低、介电常数增大.传 统的集成电路采用 SiO₂ 作为绝缘材料,由于其介电 常数较低(~3.9),虽然也可以通过降低厚度来提高 集成度 但厚度降低受到实际工艺条件的制约 进而 限制了器件单元面积的进一步减小 因此选择合适 的高介电常数介质材料替代传统的 SiO, 材料 ,是超 大规模集成电路发展的一个趋势11.此外 铁电非挥 发性存储器是近年来存储器方面的一个研究热点. 在这类存储器中,有一种存储器的基本单元是铁电 场效应管^[2] 即采用金属-铁电薄膜 半导体 MFS 结 构.铁电薄膜具有自发极化,自发极化的方向通过栅 压控制 极化向上和向下的两个状态可以用来存储 信号,极化方向决定半导体表面层载流子的状态 通 过源、漏是否导通 ,即可判断存储信号的状态 ,实现 非破坏性读出. 然而,直接沉积到 Si 衬底上的铁电 薄膜 ,与 Si 衬底互扩散现象严重 ,因此一般通过在 铁电薄膜和半导体之间增加一层绝缘层,即形成 MFIS 结构,来避免相互扩散,作为 MFIS 结构的绝缘 层,理论分析表明,绝缘层也应具有尽可能高的介电 常数,以降低存储器的工作电压^[3].在诸多高介电常 数材料中,如 CeO₂,TiO₂,Ta₂O₅,Si₃N₄,Bi₄Ti₃O₁₂, SrTiO₃(STO)等^[4—10],STO 特别引起人们的关注.单 晶 STO 的介电常数可高达 300,具有与铁电薄膜材 料相同的钙钛矿结构,同时由于其晶格常数为 0.3905nm,易于通过旋转 45°实现在 Si(100)衬底上 的外延生长^[9],因此,近年来 STO 引起了科技工作 者的广泛兴趣.

STO 的生长方法有磁控溅射、离子束沉积、脉冲 激光沉积、分子束外延以及化学溶液方法等^{9—14]}.与 其他制膜工艺相比,金属有机分解(MOD)法已被广 泛用于制备各种功能薄膜材料,它具有均匀性好、化 学计量比容易控制、合成温度低、设备简单、可制作 大面积均匀膜,以及成本低等特点^{15]}.本文采用 MOD法在 p型 Si 衬底上沉积了 STO 薄膜,研究了 STO 金属-绝缘体-半导体(MIS)结构的介电特性和 Si/STO 界面的物理性质.

2. 实验过程

以醋酸锶(Sr(CH₃COO)<u>)</u>·1/2H₂O)、钛酸丁酯 (T(OC₄H₃))为原料,冰醋酸(CH₃COOH)为溶剂,乙

[†]通讯联系人.E-mail mjhling@mail.sitp.ac.cn

^{*}国家自然科学基金(批准号:60221502和60223006)及上海市 A-M基金(批准号 10316)资助的课题。

酰丙酮(CH₃COCH₂COCH₃)为稳定剂,配制 STO 前驱 体溶液.以上物质的摩尔比为 1:1:30:2. 首先将醋 酸锶溶解到热的冰醋酸中,并加入乙酰丙酮以稳定 溶液,然后加入钛酸丁酯,80℃回流溶解;最后通过 添加或蒸馏部分溶剂,将前驱体溶液的摩尔浓度调 节为 0.2M.在镀膜之前,将溶液用 0.2μm 孔径的过 滤器过滤,以除去前驱体溶液在配置过程中可能引 入的灰尘.

选用 p 型 S(100)基片作为衬底,电阻率为 6— 8Ω·cm,对应掺杂浓度约为 2 × 10¹⁵ cm⁻³.在镀膜之 前,对 Si 片进行严格的清洗^[16].采用旋涂(spincoating)法制备薄膜,旋转速率为 4000r/min,时间为 20s.在空气环境中,采用快速退火方式对薄膜热处 理.首先是 180℃加热以除去有机溶剂,接着是 380℃预退火过程,最后 700℃高温退火以晶化薄膜. 各温度段的热处理时间均为 240s.重复上述过程三 次,可得到厚度约为 75nm 的薄膜.

采用 x 射线衍射(XRD)表征 STO 薄膜的结晶 性 采用 HP4194A 阻抗分析仪在室温下测量 Pt/STO/ Si/Pt MIS 结构的电学性能.其中 Pt 上电极采用标准 光刻和直流溅射技术制备,面积为 1×10^{-4} cm² 注 Si 片背面,采用 B⁺注入以形成欧姆接触(注入能量为 50keV,剂量为 5×10^{15} cm⁻²),并溅射 Pt 背电极;采用 俄歇电子深度谱(AES)对 Si/STO 结构作组分分析.

3. 结果与讨论

图 1 示出 STO 的晶体结构.直接生长在 Si 基片 上的 STO 薄膜结晶性能良好,具有(110)择优取向的 多晶钙钛矿结构.图 2 示出不同测试频率下的电容-电压(*C-V*)特性曲线,外加偏压以 0.17V/s 的速率按 -2V—+2V—-2V 的顺序进行正向和反向扫描. 由图 2 可见,正、反向扫描得到的*C-V* 曲线基本重 合,没有观察到由可动离子和/或电荷注入引起的 *C-V* 回线,说明 Si/STO 界面性能良好.

由半导体理论可知¹⁷¹,MIS 结构的总电容 *C*_T 可以近似认为是由半导体耗尽层电容 *C*_D 与界面态 电容 *C*_a并联后再与绝缘层电容 *C*_T 串联的值,即

$$\frac{1}{C_{\rm T}} = \frac{1}{C_{\rm I}} + \frac{1}{C_{\rm D} + C_{\rm it}}.$$
 (1)

低频测试时,界面态以及载流子的产生复合都可以 跟得上测试频率, C_T 为 C_I , C_D 和 C_a 共同作用的结果.其中 C_I 在测试过程中基本保持不变; C_D 和 C_a



图 1 p-Si 衬底上生长的 STO 薄膜的晶体结构



图 2 STO MIS 结构的高、低频 C-V 特性曲线

都与半导体的表面势密切相关,从积累区到耗尽区 再到反型区的变化过程中, $C_{\rm D}$ 先减小后增大,在积 累区和反型区具有非常大的电容值,因此在这两个 区域, $C_{\rm T} \approx C_{\rm I}$.而高频测试时,与低频测试不同的 是,界面态跟不上频率的变化, $C_{\rm a}$ 为零, $C_{\rm T}$ 仅为 $C_{\rm I}$ 和 $C_{\rm D}$ 的串联电容,同时在反型区,少子的产生速率 跟不上测试频率, $C_{\rm D}$ 会达到一个极小值,并保持恒 定,此时 $C_{\rm T}$ 也达到最小值,并基本保持不变.图2 明显示出 MIS 结构在高、低频测试频率下的积累、耗 尽和反型三个区域.

图 (a)示出 MIS 结构在外加偏压为 – 2V,即 C-V 曲线处于积累区时的介电频谱. 随测试频率的增 大 绝缘层(I层)的电容缓慢减小,损耗缓慢增大, 说明 I 层薄膜存在一定的介电频率色散. 但是,直到 频率增大到 1MHz, 电容和损耗都没有明显的突变, 表明 I 层薄膜和 Pt 电极以及 Si 衬底的界面特性良 好^[18].



图 3 (a)MIS 结构的积累区电容和损耗随频率的变化 (b)) 层介电常数 ε1 和 STO 的实际介电常数 ε5ro的频率色散关系

由图 3(a)示出 MIS 结构积累区电容随频率的 变化 根据下式可以计算 I 层薄膜的介电常数 ε₁:

$$C_{\rm I} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{\rm I} S}{d_{\rm I}} , \qquad (2)$$

式中 ε₀ 为真空介电常数(8.85×10⁻¹² F/m), S 为 Pt 上电极的面积,d1为I层薄膜厚度.图3(b)示出计 算结果.在 1MHz 处, I 层的介电常数 ε₁ 约为 53, 与 单晶 STO 的介电常数(~300)相比,介电常数偏小. 一方面,由于制备得到的是 STO 的多晶薄膜材料, 与 STO 的单晶块体材料相比,结构和形态方面的差 异,导致较小的介电常数;另一方面,在 STO 薄膜与 Si 的界面处,可能存在一层薄的低介电常数界面层, 它与 STO 串联导致 I 层总的介电常数减小,图 4 示 出 Si/STO 结构的俄歇电子深度谱.由图 4 可见 ,STO 薄膜中各元素的深度分布很均匀 STO 和 Si 衬底显 示出较为明显的界面,同时还可以观察到在 STO 和 Si 衬底界面处,有一层由 Si ,O ,Sr 和 Ti 共同组成的 界面层.由于 STO 薄膜的沉积和退火过程都是在空 气中进行 因此在 Si 片表面会不可避免地形成 Si 的 氧化物 此外在 650℃高温退火过程中 ,Si/STO 界面 处 Si Sr Ti 等原子间的相互扩散也不可避免 最终 在 Si/STO 界面处形成由 Si ,O ,Sr ,Ti 相互作用而产 生的一层薄的低介电常数界面层.这样,图3(a)的 电容和损耗的频率色散关系是 STO 与这一低介电 常数界面层的串联值,实际 STO 的介电常数可以通 过测量不同绝缘层厚度所对应的积累区电容来确 定^[19].STO 与低介电常数界面层串联 满足:

$$\frac{\varepsilon_0 S}{C_{\rm I}} = \left(\frac{1}{\varepsilon_{\rm int}} - \frac{1}{\varepsilon_{\rm STO}}\right) d_{\rm int} + \frac{1}{\varepsilon_{\rm STO}} d_{\rm I} , \qquad (3)$$

式中 d_{int} 和 d_1 分别为界面层和 I 层厚度(= d_{STO} + d_{int} , d_{STO} 为 STO 薄膜的厚度), ϵ_{STO} 和 ϵ_{int} 分别为 STO

和界面层的介电常数.图 5 示出 $\frac{\varepsilon_0 S}{C_1}$ - d_1 关系曲线, 其中测试频率为 1MHz.将数据拟合成直线,通过斜 率可以计算出 STO 薄膜的介电常数约为 99.此外, 对于这一低介电常数界面层,虽然还不能采用一个 明确的化学分子式对其进行描述,但是如果将它简 单假设为 SiO₂(介电常数为 3.9),由直线在纵坐标 轴上的截距可以大概估算出界面层的厚度为 2.8nm.



图 4 Si/STO 结构的俄歇电子深度谱

根据图 3(a)的 I 层薄膜电容随频率的变化,由 (3)式可以进一步计算出 STO 薄膜的介电常数随频 率的变化,如图 3(b)所示.对于损耗,还不能将界面 层和 STO 区分开来,但是可以认为 STO 的损耗应该 低于 I 层总的损耗.因此,本文所制备的 STO 薄膜的 介电常数在 10kHz 处约为 105,损耗低于 0.01,这些 参数优于采用别的方法制备的 STO^[14].

*C-V*测试是研究 MIS 结构中绝缘层/半导体(I/ S)界面特性非常有效的方法之一. MIS 结构中固定 电荷和界面态可以通过图 2 所示的高、低频 *C-V* 曲 线进行分析.



图 5 $\frac{\epsilon_0 S}{C_1}$ 随绝缘层薄膜厚度的变化 拟合成直线可以确定 STO 的介电常数以及估算界面层厚度

如前面所述 ,高频测试时 , C_{T} 仅是 C_{D} 和 C_{I} 的 串联电容 (1) 式变为

$$\frac{1}{C_{\rm T}} = \frac{1}{C_{\rm I}} + \frac{1}{C_{\rm D}}.$$
 (4)

在平带条件下,即半导体表面势 $\psi_s = 0$ 时 耗尽层电 容 $C_{n,m}$ 为^[17]

$$C_{\rm D,FB} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{\rm Si} S}{\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_{\rm Si} k T/q^2 p_{\rm P_0}}}.$$
 (5)

将(2)和(5)武代入(4)武,得到理想 MIS 结构在平带时的总电容 C_{T.PB}为^[17]

$$C_{\rm T,FB} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1}{d + (\varepsilon_1/\varepsilon_{\rm Si}) \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_{\rm Si} kT/p_{\rm P_0} q^2}} , \quad (6)$$

式中 ε_{si} 为 Si 的介电常数(~11.9),q 为电荷电量 (~1.6×10⁻¹⁹C),k 为玻尔兹曼常数(~1.38×10⁻²³ J/K),T 为绝对温度(~300K), n_{p_0} 为 p 型 Si 内部的 电子浓度 , p_{p_0} 为 p 型 Si 内部的空穴浓度 , N_A 为 p 型 Si 的掺杂浓度(~2×10¹⁵ cm⁻³), n_i 为 Si 的本征载流 子浓度(~1.45×10¹⁰ cm⁻³).

计算得到平带电容 $C_{T,FB} = 9.71 \times 10^{-12}$ F,由图 2 实测的高频 *C-V* 特性曲线读出平带电压 $V_{FB} = 0.01$ V. V_{FB} 主要来源于 Pt 上电极与 p-Si 衬底的功函 数差 ϕ_{ms} (~0.40eV),以及固定电荷 Q_f ,满足

$$V_{\rm FB} = \frac{\phi_{\rm ms}}{q} - \frac{Q_{\rm f}}{C_{\rm I}} , \qquad (7)$$

因此 固定电荷密度 N_f 为

$$N_{\rm f} = \frac{Q_{\rm f}}{qS} = \frac{C_{\rm I} \left(\frac{\phi_{\rm ms}}{q} - V_{\rm FB}\right)}{qS} , \qquad (8)$$

代入数据后,计算得到 $N_{\rm f} \approx 1.5 \times 10^{12} \, {\rm cm}^{-2}$.

对于界面态,一般采用电容法和电导法两种方法进行测量,其中电容法较简单^[17 20].在电容法测量 中,一般又有三种方法:高频电容法、低频电容法,以 及高、低频相结合的电容法^{20]}.对于前两种电容测 量方法,牵涉到耗尽层电容 *C*_D等的理论计算,会在 计算时引入较大的误差,而对于高、低频相结合的方 法,可以避免复杂的计算,通过直接比较实测的高、 低频 *C-V* 特性曲线,获得界面态密度^[20].

如前所述,界面态对高频测试没有响应,只对低频测试响应,分别满足(4)和(1)式,联立(4)和(1) 式,消去 $C_{\rm p}$,得到

$$C_{it} = \left(\frac{1}{C_{T,JF}} - \frac{1}{C_{I,JF}}\right)^{-1} - \left(\frac{1}{C_{T,HF}} - \frac{1}{C_{I,HF}}\right)^{-1} (9)$$

下角标 LF 和 HF 分别为低频和高频.因为在反型 区 ,少子跟不上高频测试信号,耗尽层电容 $C_{\rm D}$ 在反 型区时与测试频率有关,因此(9)式在反型区不适 用.通过比较耗尽区的高、低频 C-V 特性曲线,由 (9)式可算得 $C_{\rm i}$,而界面态密度 $D_{\rm i}$ 由下式确 定^[17,20]:

$$D_{\rm it} = \frac{C_{\rm it}}{qS}.$$
 (10)



图 6 p型 Si 表面的能带图

由半导体理论可知,界面态电容 C_{ii} 和界面态密 度 D_{ii} 都与半导体 Si 的表面势 ϕ_s 相关,界面态分布 在 Si 的禁带内.p型 Si 半导体表面的能带图如图 6 所示.由图 2 结合(9)和(10)式,可以得到外加偏压 V_{c} 和 D_{ii} 的关系.而 V_{c} 满足

$$V_{\rm G} = V_{\rm I} + \psi_{\rm s} - V_{\rm FB}$$
, (11)

 $C_{\rm T}(V_{\rm G} + V_{\rm FB}) = C_{\rm I}V_{\rm I} = C_{\rm D}\psi_{\rm s}$, (12)

式中 $V_{\rm I}$ 为绝缘层分压 , $C_{\rm D}$ 由半导体基本理论计 算^[17].通过上面计算 ,最终可以确定界面态密度的 能量分布(D_{ii} -E),其中 $E = q\psi_s$.图7示出计算结 果, D_{ii} 约为(1.4—3.5)×10¹² cm⁻² eV⁻¹.



图 7 界面态密度 D_{ii}的能量分布

与传统的 Si-SiO₂ 体系相比 本文得到的固定电 荷密度 N_f 和界面态密度 D_{ii}数值相对较大 ,这可能 主要与 Si 表面形成的一层薄的低介电常数界面层 有关 .图 4 的俄歇电子深度谱测试表明 Si/STO 界面 存在一层低介电常数界面层 ,我们还不能采用一个 比较明确的化学分子式对其进行描述 .这一界面层 可以简单认为是 O ,Sr ,Ti 与 Si 共同的作用物 ,因此 在 Si/STO 界面上会存在大量的离子空位和悬挂 键^{17]},进而产生较大的 N_f 和 D_i.

4.结 论

采用 MOD 法在 S(100)衬底上沉积的 STO 薄膜 具有(110)择优取向的多晶钙钛矿结构 ,显示出优异 的介电性能 ,在 10kHz 处的介电常数约为 105 ,而损 耗低于 0.01.通过对 MIS 结构的 *C-V* 特性测试和分 析 ,计算得到固定电荷密度 N_f 和界面态密度 D_a 分 别约为 1.5×10^{12} cm⁻²和(1.4—3.5)× 10^{12} cm⁻² eV⁻¹ , 数值大于传统的 Si-SiO₂ 体系 ,这主要与 Si/STO 界面 处形成的低介电常数界面层有关.

通过改变工艺条件,如对 Si 衬底在 H₂ 气氛中 钝化减少 Si 的悬挂键、在 STO 的沉积和退火过程中 采用特殊的环境气氛等¹⁷¹,将有助于降低 N_f 和 D_{it} 改善 Si/STO 的界面性能.这方面的工作正在进 一步开展.

- [1] Tarui Y, Hirai T, Teramoto K, Koike H and Nagashima K 1997 Appl. Surf. Sci. 113/114 656
- [2] Mathews S, Ramesh R, Venkatesan T and Benedetto J 1997 Science 276 238
- [3] Lue H T, Wu C J and Tseng T Y 2002 IEEE Trans. Electron. Devices 49 1790
- [4] Song H W , Lee C S , Kim D G and No K 2001 Thin Solid Films 368 61
- [5] Byun C , Kim Y , Lee W J and Lee B W 1997 Japan. J. Appl. Phys. 36 5588
- [6] Sze C and Lee J Y 2000 J. Vac. Sci. Technol. B 18 2848
- [7] Fujisaki Y, Kijima T and Ishiwara H 2001 Appl. Phys. Lett. 78 1285
- [8] Wang H, Yu J, Dong X M, Wang Y B, Zhou W L, Zhao J H and Zhou D X 2001 Acta Phys. Sin. 50 981 (in Chinese] 王 华、于 军、董小敏、王耘波、周文利、赵建洪、周东祥 2001 物理学 报 50 981]
- [9] Konofaos N, Evangelou E K, Wang Z, Kugler V and Helmersson U 2002 J. Non-Cryst. Solids 303 185
- [10] Tokumitsu E, Nakamura R and Ishiwara H 1997 IEEE Electron. Device Lett. 18 160
- [11] Peng C J, Hu H and Krupanidhi S B 1993 Appl. Phys. Lett. 63 1038
- [12] Yamaguchi H, Matsubara S and Miyasaka Y 1991 Japan. J. Appl.

Phys. 30 2197

- [13] Dalberth M J, Stauber R E, Price J C and Rogers C T 1998 Appl. Phys. Lett. 72 507
- [14] Wang Z , Kugler V , Helmersson U , Konofaos N , Evangelou E K , Nakao S and Jin P 2001 Appl. Phys. Lett. 79 1513
- [15] Wang G S, Lai Z Q, Yu J, Meng X J, Sun J L, Guo S L, Chu J H, Jin C J, Li G and Lu Q H 2002 J. Infrared Millim. Waves 21 97 (in Chinese] 王根水、赖珍荃、于 剑、孟祥建、孙 兰、郭 少令、褚君浩、金承珏、李 刚、路庆华 2002 红外与毫米波学报 21 97]
- [16] Liu X X 1985 Chemical Washing Principles and Applications of Semiconductor(Jinan: Shandong Science and Technology Publishing House)p175(in Chinese]刘秀喜 1985 半导体化学清洗原理 及应用(山东科学技术出版社)第 175页]
- [17] Sze S M 1981 Physics of Semiconductor Devices (New York : Wiley) p362
- [18] Ryu S O , Lee W J , Lee N Y , Shin W C , You I K , Cho S M , Yoon S M , Yu B G , Koo J K and Kim J D 2003 Japan. J. Appl. Phys. 42 1665
- [19] Matsubara S, Sakuma T, Yamamichi Y, Yamaguchi H and Miyasaka Y 1990 Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 200 243
- [20] Nicollian E H and Brews J R 1982 MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology(New York: Wiley) p319

Dielectric and interface characteristics of SrTiO₃ with a MIS structure *

Ma Jian-Hua[†] Sun Jing-Lan Meng Xiang-Jian Lin Tie Shi Fu-Wen Chu Jun-Hao

(State Key Laboratory for Infrared Physics , Shanghai Institute of Technical Physics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200083 , China) (Received 14 April 2004 ; revised manuscript received 19 July 2004)

Abstract

SrTiO₃(STO) films were deposited onto the p-type Si substrates by metal-organic decomposition (MOD) technique. The dielectric and interface characteristics of STO with a metal-insulator-semiconductor (MIS) structure were investigated. The results showed that the dielectric constant was about 105 and the dissipation factor was lower than 0.01 for our STO films at a frequency of 10kHz. The excellent dielectric properties were attributed to the polycrystalline structure with good crystallinity. The fixed charge density $N_{\rm f}$ and the interface-trap density $D_{\rm it}$ were calculated to be about $1.5 \times 10^{12} \,{\rm cm}^{-2}$ and (1.4-3.5)× $10^{12} \,{\rm cm}^{-2}$ eV⁻¹, respectively. Both $N_{\rm f}$ and $D_{\rm it}$ were mainly connected with an interface layer with low dielectric constant formed at the interface of Si/STO.

 $\label{eq:keywords:SrTiO_3 films, MIS structure, dielectric characteristics, Si/STO interface PACC:7360H, 7340R, 7700, 7300$

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60221502 and 60223006), and the Shanghai A-M Foundation, China (Grant No.0316).

[†] Corresponding author. E-mail :mjhling@mail.sitp.ac.cn