

Т. М. Леонова, Р. А. Кастро

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В МДП-СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Экспериментально исследованы диэлектрические свойства структур металл — диэлектрик — полупроводник на основе слоев оксида алюминия, полученных методом молекулярного наслаивания с использованием различных реагентов. Обнаружено, что применение азотной кислоты при получении диэлектрического слоя приводит к увеличению диэлектрической проницаемости, к увеличению диэлектрических потерь и к смещению их максимума в область более низких частот. Кроме того, выявлено уменьшение проводимости и увеличение энергии активации. Установленные закономерности объясняются структурными особенностями слоев, полученных в разных технологических условиях.

Ключевые слова: МДП-структура, оксидный слой, диэлектрические параметры.

T. Leonova, Rene A. Castro

DIELECTRIC RELAXATION OF TIR-STRUCTURES BASED ON ALUMINIUM OXIDE LAYERS

The dielectric properties of structures metal — oxide — semiconductor based on aluminium oxide layers obtained by atomic layer deposition (ALD) with the use of various reagents are experimentally investigated. It is found that the application of nitric acid solution leads to the increase in dielectric permeability, increase in dielectric losses and displacement of their maximum to the area of lower frequencies. The reduction of conductivity and increase of activation energy is found. The obtained results are explained in terms of structural properties of the studied layers.

Keywords: MOS-structure, oxide layer, dielectric parameters.

Расширение круга применяемых в микроэлектронике полупроводниковых структур требует получения для них качественных диэлектрических слоев при относительно низких температурах, позволяющих избежать деградации поверхности полупроводника. С этой точки зрения, перспективными являются слои оксида алюминия Al_2O_3 , синтезируемые методом молекулярного наслаивания (МН). Данный материал является кандидатом для замены подзатворного SiO_2 ($\varepsilon = 3,9$) в МДП-транзисторах, имеет высокое значение диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 10$) [6, с. 268] и малые токи утечки по сравнению с HfO_2 [6, с.288]. Конденсаторные структуры с пленками Al_2O_3 могут быть использованы в качестве сенсоров влажности емкостного типа, имеющих достаточно высокие чувствительность и быстродействие [3, с. 7]. Перспективным является использование аморфного оксида алюминия в качестве блокирующего слоя во ФЛЭШ-элементах памяти, основанных на локализации заряда на квантовых точках и нитриде кремния [1, с. 599].

До настоящего времени, к сожалению, уделялось мало внимания изучению диэлектрических характеристик слоев Al_2O_3 , хотя исследования такого рода необходимы для установления корреляции между процессами диэлектрической поляризации и переносом заряда, что необходимо для определения надежности работы полупроводниковых систем и электронных устройств на их основе. Целью данной работы явилось диэлектрическое исследование влияния условий синтеза на электрофизические свойства структур металл—диэлектрик—полупроводник (МДП) с Al_2O_3 в качестве диэлектрика.

Измерения диэлектрических параметров выполнены в частотном диапазоне $10^{-1} \dots 10^6$ Гц и в температурном интервале $0 \dots 100$ °С на спектрометре “Concept 41” (Novocontrol Technologies). Система состоит из частотного анализатора импеданса ALPHA ANB, измерительной ячейки, устройства термостатирования Novocool Cryosystem, сосуда дьюара с системой испарения и подачи газообразного азота, а также системы автоматического сбора данных с компьютерным интерфейсом. При измерениях температура стабилизировалась с точностью $\approx 0,3$ °С. На образцы подавалось переменное измерительное напряжение 1 В. Для создания МДП-структур, в качестве подложки, были использованы пластины *p*-Si (100) марки КДБ-10. Оксид алюминия выращен методом МН на кремниевой подложке из смеси газов: в качестве реагентов для образца № 1 использовались триметилалюминия $Al(CH_3)_3$ (ТМА) и пары воды, для образца № 2 использовались ТМА и азотная кислота. Алюминиевые контакты площадью $0,24 \text{ мм}^2$ наносились на диэлектрик термическим испарением в вакууме. Толщина оксидного слоя составляла 100 нм.

На рис. 1 представлена частотная зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ' при температуре 50 °С. Для обоих образцов температурно-частотные зависимости характеризуются резким увеличением ее величины с уменьшением частоты и увеличением температуры, что говорит о преобладании эффектов межфазной и дипольной поляризации в данном интервале частот [4, с. 452; 5, с. 3].

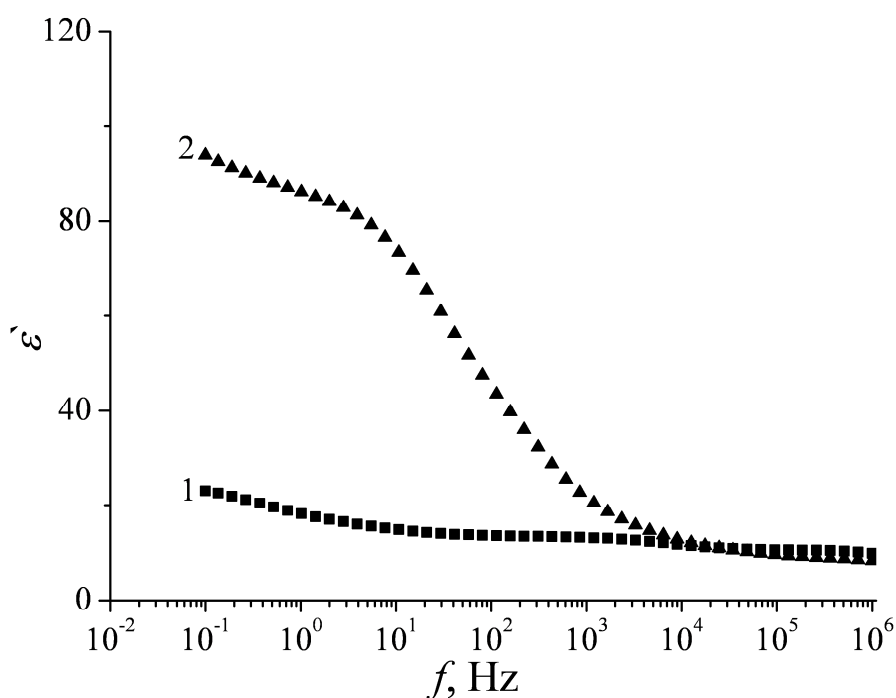


Рис. 1. Частотная зависимость вещественной составляющей диэлектрической проницаемости при температуре 50 °С: 1 — № 1; 2 — № 2

Применение азотной кислоты в качестве реагента приводит к увеличению значения диэлектрической проницаемости в области низких частот, что, вероятно, связано с особенностями двух структур. Как известно, при использовании в качестве реагента ТМА и воды получается α - Al_2O_3 (гексагональная, расстояние между ближайшими атомами алюминия и

кислорода $R_{Al-O} = 0,176 \text{ \AA}$) [5, с. 6], а при использовании ТМА и раствора азотной кислоты аморфный оксид алюминия состоит из смеси фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и малого количества псевдобемита ($\gamma\text{-AlOOH} \approx 10\%$) (триклинная, расстояние между ближайшими атомами алюминия и кислорода $R_{Al-O} = 0,178 \text{ \AA}$) [7, с. 53], т.е. применяемый реагент определяет параметры структуры. Резкое увеличение диэлектрической проницаемости в области низких частот связано, по-видимому, во-первых, с изменением параметра решетки расстоянием между ближайшими атомами алюминия и кислорода); во-вторых, с появлением фазы псевдобемита, в котором присутствуют дипольные образования OH , дающие вклад в поляризацию; в-третьих, с усилением в данной области частот вклада межфазной поляризации с образованием области пространственного заряда.

Структурные особенности двух видов пленок проявляются и на температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Как видно из рис. 2, ϵ' для образца № 1 практически не зависит от температуры, а для образца № 2 наблюдается резкое увеличение ϵ' с ростом температуры. При использовании азотной кислоты в качестве реагента увеличивается роль дипольной поляризации из-за увеличения размеров кристаллитов [4, с. 448].

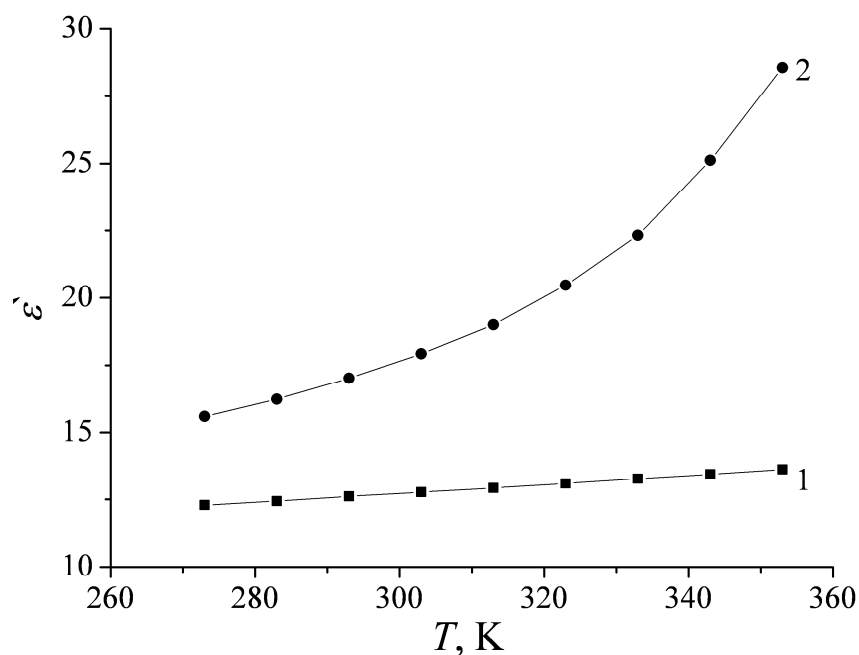


Рис. 2. Температурная зависимость вещественной составляющей диэлектрической проницаемости для образцов № 1 и № 2 при частоте 10^3 Гц: 1 — № 1, 2 — № 2

На рис. 3 и 4 представлена диаграмма Коула-Коула $\epsilon''(\epsilon')$ для двух образцов. Вид диаграммы указывает на существование недебаевского механизма релаксации с широким распределением времен релаксации как в образцах, синтезированных с использованием воды, так и в образцах, синтезированных в растворе азотной кислоты. Использование кислоты в качестве реагента для выращивания диэлектрического слоя образца № 2 ведет к уменьшению неупорядоченности структуры, поскольку на диаграмме Коула-Коула наблюдается только одна группа релаксаторов.

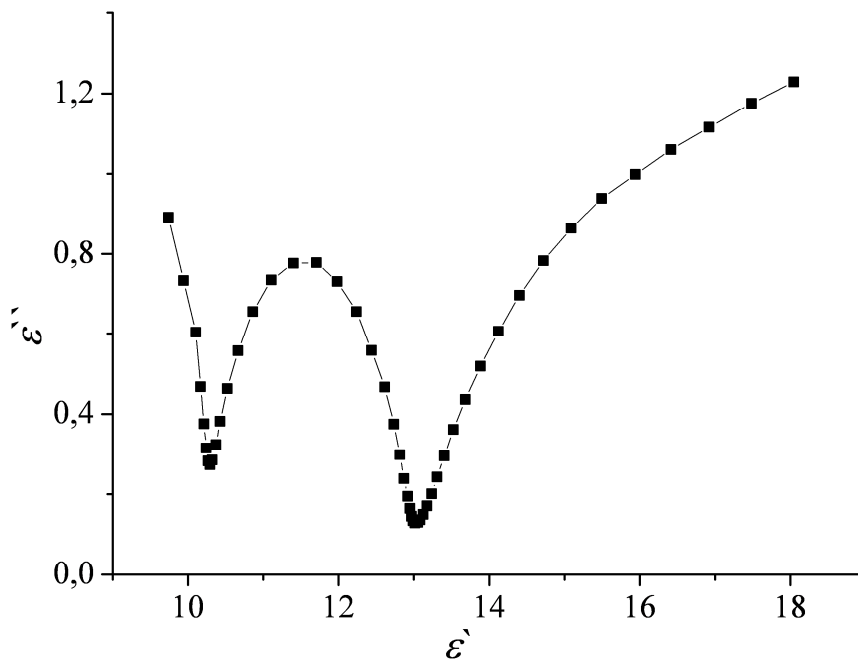


Рис. 3. Диаграмма Коула-Коула для образца № 1 при температуре 20⁰С

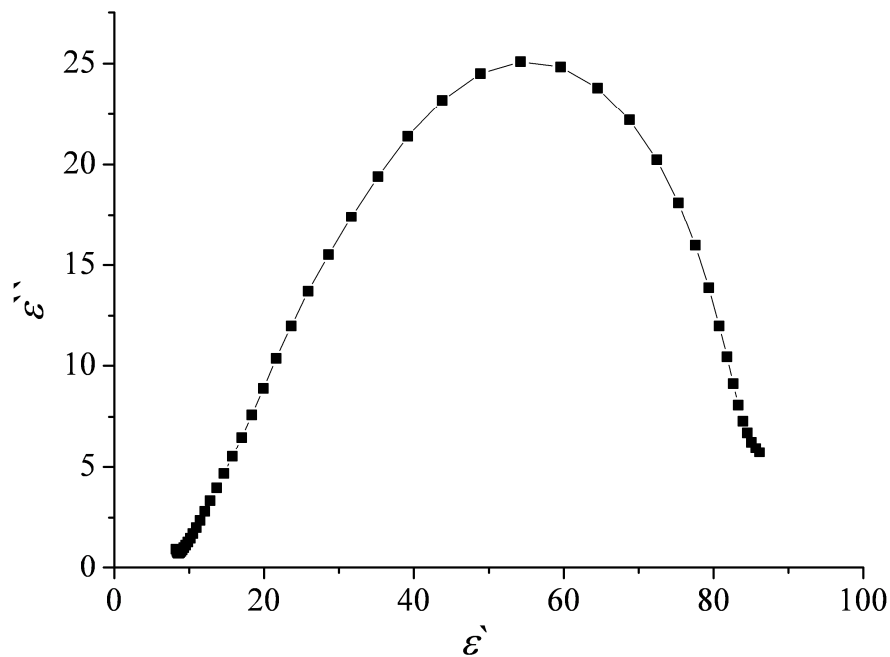


Рис. 4. Диаграмма Коула-Коула для образца № 2 при температуре 20 °С

Температурно-частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ характеризуются наличием релаксационного максимума в области низких частот и проявлением потерь проводимости при дальнейшем уменьшении частоты (рис. 5). Применение HNO_3 в качестве реагента при синтезе оксидного слоя в образце № 2 ведет к увеличению $\text{tg}\delta$ и перемещению максимума потерь в область более низких частот.

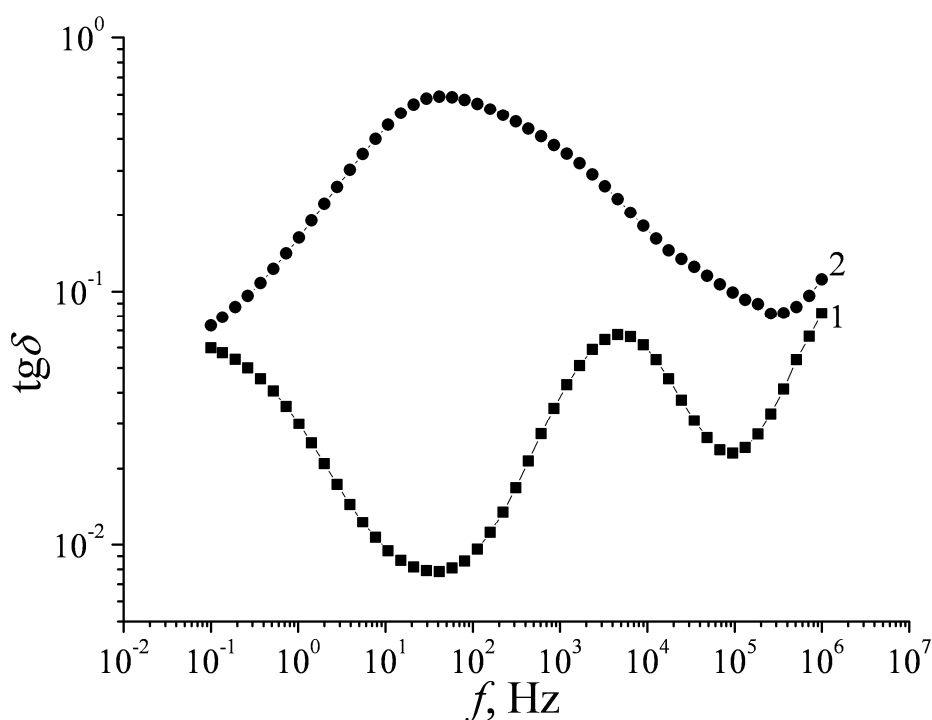


Рис. 5. Частотная зависимость тангенса угла тепловых потерь для образца № 1 и № 2 при $T = 0$ °С: 1 — № 1, 2 — № 2

В ходе эксперимента обнаружена степенная зависимость удельной проводимости σ' от частоты вида $A\omega^s$. Показатель степени $s < 1$ и уменьшается с температурой в пределах от $(0,95 \pm 0,01)$ до $(0,60 \pm 0,01)$, что говорит о существовании прыжкового механизма проводимости. Известно, что носителями заряда в данном материале являются электроны, которые перемещаются по электронным ловушкам, проводимость ограничена объемным механизмом [1, с. 600].

Температурная зависимость действительной части комплексной проводимости σ' (рис. 6) в координатах Аррениуса имеет экспоненциальный характер, характеризуется наличием одного участка с энергией активации для образца № 1 $\Delta E = (0,12 \pm 0,01)$ эВ, для образца № 2 $\Delta E = (0,19 \pm 0,01)$ эВ. То есть можно говорить об уменьшении проводимости на переменном токе и увеличении энергии активации при замене H_2O на HNO_3 в качестве прекурсора. Обнаруженное увеличение σ' с ростом температуры, как известно, может быть связано, во-первых, с увеличением количества носителей заряда, выброшенных с мест на ионах или вакансиях, и, во-вторых, с увеличением амплитуды колебаний решетки, которое приводит к росту подвижности носителей заряда.

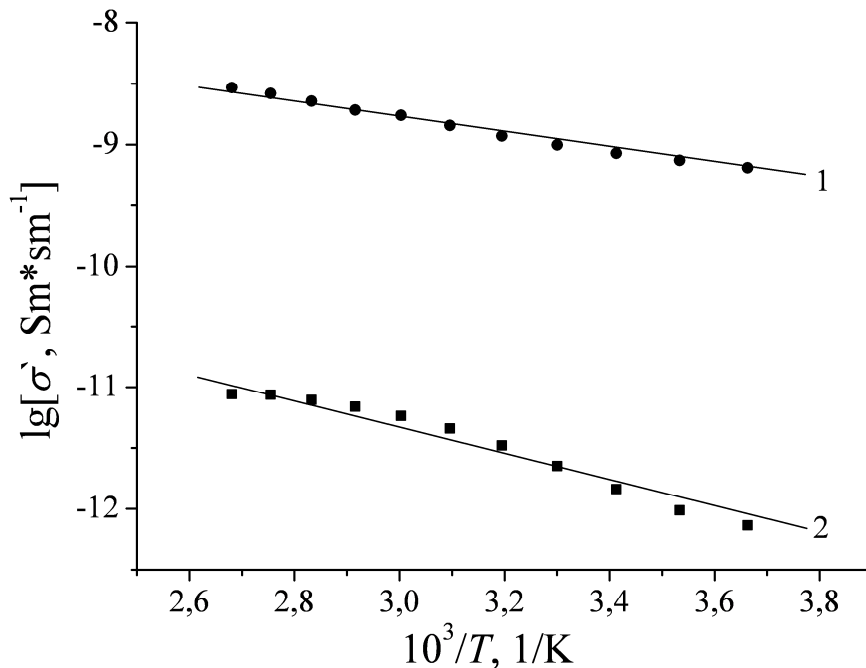


Рис. 6. Зависимость от обратной температуры логарифма удельной проводимости при частоте 10 Гц для образцов: 1 — № 1, 2 — № 2.

Таким образом, можно заключить, что применение азотной кислоты в качестве реагента при получении диэлектрического слоя приводит к увеличению диэлектрической проницаемости, к увеличению диэлектрических потерь и к смещению их максимума в область более низких частот. Кроме того, выявлено уменьшение проводимости и увеличение энергии активации. Обнаруженные закономерности объясняются структурой диэлектрических слоев, полученных с использованием разных реагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков Ю. Н., Гриценко В. А., Насыров К. А. Многофононный механизм ионизации ловушек в Al_2O_3 : эксперимент и численное моделирование // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89. № 10. С. 599–602.
2. Первалов Т. В., Шапошников А. В., Гриценко В. А., Вонг Х., Хан Ж. Х., Ким Ч. В. Электронная структура $\alpha-Al_2O_3$: ab initio моделирование и сравнение с экспериментом // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 85. № 3. С. 197–201.
3. Тума Ф. А. Электрически-активные дефекты в нанокристаллических пленках переходных материалов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2007. 19 с.
4. Ahmed Farag I. S., Battisha I. K., El-Rafaay M. M. Study of dielectric properties of α -alumina doped with MnO, CdO and MoO // Indian Journal of Pure & Applied Physics. 2005. № 43. P. 446–458.
5. Choong-Ki Lee, Eunae Cho, Hyo-Sug Lee, Kwang Soo Seol, and Seungwu Han. Comparative study of electronic structures and dielectric properties of alumina polymorphs by first-principles methods // Physical review. 2007. № 76. 245110. P. 1–7.
6. Robertson J. High dielectric constant oxides // Eur. Phys J. Appl. 2004. № 28. P. 265–291.
7. Yakovleva N. M., Anicai L., Yakovlev A. N., Dima L., Khanina E. Ya., and Chupakhina E. A. Structure and Properties of Anodic Aluminum Oxide Films Produced in HNO_3 Solutions // Inorganic Materials. 2003. №1 (39). P. 50–56.

REFERENCES

1. Novikov Ju. N., Gricenko V. A., Nasyrov K. A. Mnogofononnyj mehanizm ionizacii lovushek v Al_2O_3 : jeksperiment i chislennoe modelirovanie // Pis'ma v ZhJETF. 2009. T. 89. № 10. S. 599–602.
2. Perevalov T. V., Shaposhnikov A. V., Gricenko V. A., Vong H., Han Zh. H., Kim hH.V. Elektronnaja struktura $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: ab initio modelirovanie i sravnenie s eksperimentom // Pis'ma v ZHJETF. 2007. T. 85. № 3. S. 197–201.
3. Tuma F. A. Elektricheski-aktivnye defekty v nanokristallicheskih plenkah perehodnym materialov: // Avtoref. dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. M., 2007. 19 s.
4. Ahmed Farag I. S., Battisha I. K., El-Rafaay M. M. Study of dielectric properties of α -alumina doped with MnO, CdO and MoO // Indian Journal of Pure & Applied Physics. 2005. № 43. P. 446–458.
5. Choong-Ki Lee, Eunae Cho, Hyo-Sug Lee, Kwang Soo Seol, and Seungwu Han. Comparative study of electronic structures and dielectric properties of alumina polymorphs by first-principles methods // Physical review. 2007. № 76. P. 1–7.
6. Robertson J. High dielectric constant oxides // Eur. Phys J. Appl. 2004. № 28. P. 265–291.
7. Yakovleva N. M., Anicai L., Yakovlev A. N., Dima L., Khanina E. Ya., and Chupakhina E. A. Structure and Properties of Anodic Aluminum Oxide Films Produced in HNO_3 Solutions // Inorganic Materials. 2003. №1 (39). P. 50–56.

И. О. Попова, Н. Ю. Гуния

ТЕРМОИМПЕДАНСМЕТРИЯ ПАРАМЕТРОВ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПОЛУПРОВОДНИК—СУПЕРИОННЫЙ ПРОВОДНИК В ПЛЕНКАХ ЙОДИДА СЕРЕБРА

Представлены результаты исследования тонких (около 160 нм) поликристаллических пленок AgI, демонстрирующие возможности метода термоимпедансметрии для разделения электронного и ионного вкладов в электрическую проводимость ионных проводников, обладающих фазовым переходом полупроводник—суперионик.

Ключевые слова: суперионные проводники, йодид серебра, фазовый переход.

I. Popova, N. Gunia

THERMOIMPEDANSMETRY OF PARAMETERS OF THE SEMICONDUCTOR-SUPERIONIC CONDUCTOR PHASE TRANSITION IN SILVER IODIDE FILMS

The results of thermoimpedansmetry investigations of polycrystalline AgI thin films are presented. These results show good possibilities for the separation of both electron and ion contributions to the electrical conductivity of ionic conductors.

Keywords: superionic conductors, silver iodide, phase transition.

Решение проблемы разделения электронного и ионного вкладов в электрическую проводимость ионных проводников остается актуальным по настоящее время несмотря на значительные усилия, прилагаемые в данном направлении. Особенно остро эта проблема встает при исследованиях фазовых превращений в суперионных проводниках вследствие больших скачкообразных изменений проводимости при фазовых переходах.