

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Физический факультет
Кафедра общей физики

Шаманов Егор Дмитриевич

Курсовая работа
**«Исследование проводимости тонких нестехиометрических пленок
SiO_x, полученных методом плазмохимического осаждения»**

Электромагнитный практикум, 2 курс, Группа 18312

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. Камаев Г.Н.

Оценка научного руководителя

«_____» _____ 2019 г.

Преподаватель практикума:

к.ф.-м.н. Ю. Ю. Чопорова

Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 2019 г.

Куратор практикума:

к.ф.-м.н., В. Т. Астрелин

Итоговая оценка

«_____» _____ 2019 г.

Аннотация

В настоящей работе представлены результаты исследования проводимости диэлектрических плёнок, полученных при плазмохимическом осаждении SiO_x и Si. Для выявления механизма электрической проводимости и особенностей переноса заряда в исследуемых пленках использовались существующие модели электрической проводимости, такие как модель прыжковой проводимости Пула – Френкеля и модель туннельной эмиссии Фаулера – Нордгейма. В изучаемых образцах наблюдался явно выраженный мемристорный эффект. По этой причине измерения были проведены для каждого состояния. Анализ проводимости пленок осуществлялся на основании ВАХ и зависимостей, построенных в координатах Фаулера – Нордгейма ($\ln(\frac{I}{U^2})$ от U^{-1}) и Пула – Френкеля ($\ln(\frac{I}{U})$ от $U^{\frac{1}{2}}$). В ходе работы выявлено, что модель Пула-Френкеля лучше всего описывает проводимость в обоих состояниях образцов. При больших напряжениях ($> 15V$) применима так же модель Фаулера-Нордгейма. Так же изучалась стабильность переключения мемристоров. Наибольшую стабильность показали образцы на пленках SiO_x , близких к стехиометрии.

Ключевые слова: туннелирование, проводимость, мемристорный эффект, тонкие пленки.

Содержание

1	Введение	3
2	Теоретическая часть	4
2.1	Металлы, полупроводники и диэлектрики	4
2.2	Потенциальный барьер и работа выхода	5
2.3	Механизмы переноса зарядов	6
3	Постановка задачи	9
4	Эксперимент	9
4.1	Образцы	9
4.2	Установка	10
4.3	Измерения и обсуждение результатов	11
5	Выводы	14
6	Заключение	15
	Список используемой литературы	16

1 Введение

Конструктивной основой современной микроэлектроники являются слоистые структуры, представляющие в общем случае чередование полупроводниковых, диэлектрических и проводящих слоев разной толщины, количество и физико-химическая природа которых определяет потребительские параметры конкретного прибора. Поэтому интерес к исследованию структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП-структур), в том числе и диэлектриков, не теряется и в наше время. Важное применение диэлектрики нашли в конструкции флэш-элементов памяти. Флэш-элемент памяти представляет собой МДП-транзистор. К тому же, запоминающая среда флэш-памяти, как правило, изолируется от канала туннельным диэлектриком, через который осуществляется инжекция электронов и дырок (запись и стирание информации). Другое, не менее важное применение диэлектриков – использование их в качестве изолятора в запоминающем конденсаторе ОЗУ (оперативном запоминающем устройстве). Исследование проводимости имеет значимое практическое значение, потому что представление о механизмах переноса заряда в диэлектриках играет ключевую роль в разработке надёжных приборов памяти на основе мемристорного эффекта. Цель работы заключается в анализе экспериментальных вольт-амперных характеристик МДП-структур на основе нестехиометрических плёнок SiO_x с избытком Si и сопоставлении полученных результатов с имеющимися на данный момент теориями, описывающими перенос заряда в диэлектриках, оценка величины и «живучести» петли гистерезиса в зависимости от стехиометрического состава диэлектрика.

2 Теоретическая часть

2.1 Металлы, полупроводники и диэлектрики

Энергетический спектр электронов в твердом теле существенно отличается от энергетического спектра свободных электронов (являющегося непрерывным) или спектра электронов, принадлежащих отдельным изолированным атомам (дискретного с определенным набором доступных уровней) - он состоит из отдельных разрешенных энергетических зон, разделенных зонами запрещенных энергий. Согласно квантово-механическим постулатам Бора, в изолированном атоме энергия электрона может принимать строго дискретные значения (электрон находится на одной из орбиталей). В случае же системы нескольких атомов, объединенных химической связью, электронные орбитали расщепляются в количестве, пропорциональном количеству атомов, образуя молекулярные орбитали. При дальнейшем увеличении системы до макроскопического уровня, количество орбиталей становится очень велико, а разница энергий электронов, находящихся на соседних орбиталях, соответственно очень маленькой - энергетические уровни расщепляются до двух практически непрерывных дискретных наборов—энергетических зон. Запрещённой зоной называется область значений энергии, которыми не может обладать электрон. Наивысшая из разрешенных энергетических зон в полупроводниках и диэлектриках, в которой при температуре 0 К все энергетические состояния заняты электронами, называется валентной, следующая за ней - зоной проводимости. В проводниках зоной проводимости называется наивысшая разрешенная зона, в которой находятся электроны при температуре 0 К. Именно по принципу взаимного расположения этих зон все твердые вещества и делят на три большие группы (Рис. 1):

- проводники—материалы, у которых зона проводимости и валентная зона перекрываются (нет энергетического зазора), образуя одну зону, называемую зоной проводимости (таким образом, электрон может свободно перемещаться между ними, получив любую допустимо малую энергию);
- диэлектрики— материалы, у которых зоны не перекрываются и расстояние между ними составляет более 3 эВ (для того, чтобы перевести электрон из валентной зоны в зону

проводимости требуется значительная энергия, поэтому диэлектрики ток практически не проводят);

- полупроводники— материалы, у которых зоны не перекрываются и расстояние между ними (ширина запрещенной зоны) лежит в интервале 0,1–3 эВ (для того, чтобы перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости требуется энергия меньшая, чем для диэлектрика, поэтому чистые полупроводники слабо пропускают ток).

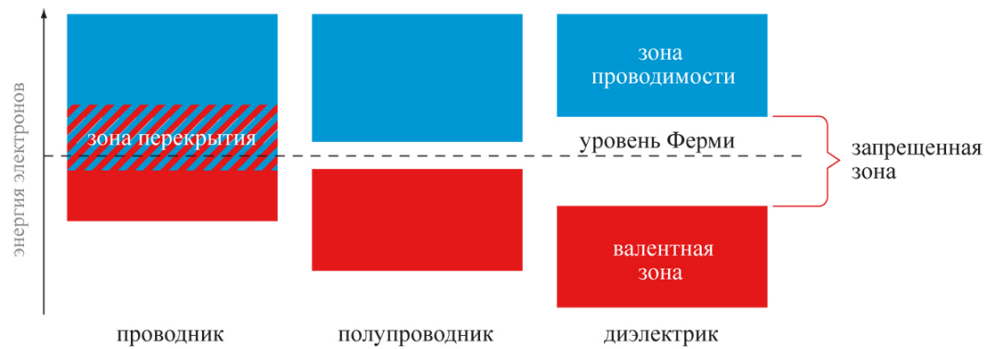


Рис. 1: Упрощенная зонная диаграмма

2.2 Потенциальный барьер и работа выхода

Эмиссии электронов из металла препятствует потенциальный барьер, образующийся за счет электрических сил изображения. Понижение этого барьера при подаче напряжения называется эффектом Шоттки.

Рассмотрим сначала эмиссию в вакуум. Минимальная энергия, необходимая для перехода в вакуум с уровня Ферми называется работой выхода: Отметим, что энергия Ферми – максимальное значение энергии, которой обладают электроны при абсолютном нуле.

Рассмотрим выход электрона в вакуум. Электрон, находящийся на некотором расстоянии, индуцирует в проводнике положительный заряд. На электрон начинает действовать сила, называемая силой изображения:

$$F = \frac{-q^2}{16\pi\epsilon_0 x^2}$$

Где ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума.

Потенциальная энергия электрона в суммарно электрическом поле:

$$E = \frac{q^2}{16\pi\epsilon_0 x^2} + q\epsilon x$$

Понижение барьера Шоттки $\Delta\phi$ и расстояние x_m , где энергия достигает максимума, определяется из условия $\frac{dE}{dx} = 0$. Те же рассуждения могут быть проведены для системы металл-полупроводник. [1]

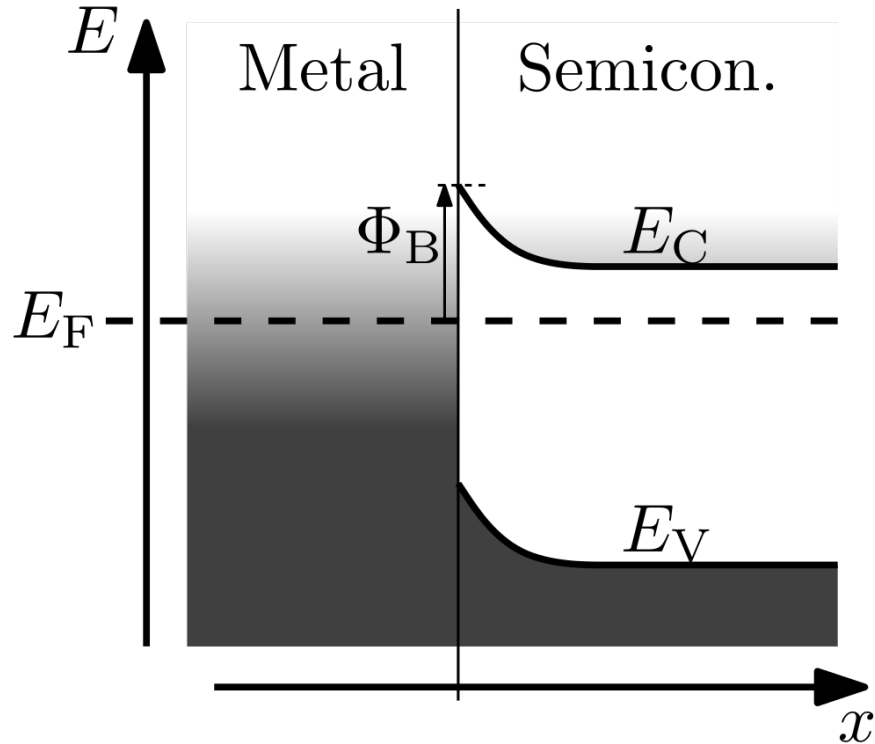


Рис. 2: Барьер Шоттки на границе металл-полупроводник

2.3 Механизмы переноса зарядов

При рассмотрении идеального МДП-конденсатора проводимость диэлектрической пленки полагается равной нулю. Однако реальные конденсаторы обладают ненулевой проводимостью при напряженности полей $\approx 10^7$. Рассмотрим основные механизмы проводимости в тонких диэлектрических пленках

Под действием электрического поля происходит квантовомеханический переход электро-

нов через потенциальный барьер на границе металл-диэлектрик. Такой переход называется туннелированием. Явление связано с квантовыми эффектами: волновая функция электрона не обращается в нуль в точке экстремума, а экспоненциально затухает. Поэтому электрон с некоторой вероятностью может оказаться с другой стороны потенциального барьера. Этим и объясняется проводимость реальных пленок.

Прямое туннелирование происходит только на очень тонких пленках ($d \approx 3nm$). В случае более толстых пленок выделяют три механизма: туннелирование по Пулу-Френкелю (через ловушки), по Фаулеру-Нордгейму и эффект Шотки, который никак не связан с туннелированием[2][3].

- **Туннелирование по Пулу-Френкелю**

Согласно модели Пула-Френкеля основной вклад в перенос заряда через исследуемый материал обусловлен прыжковыми переходами электронов между состояниями, образованными примесями или структурными дефектами в этом материале. При данном способе туннелирования носителя заряда через диэлектрический слой ловушка служит промежуточным этапом в двух-шаговом или многошаговом процессе переноса. Количество шагов, т.е. количество ловушек, через которые пройдет носитель в процессе туннелирования через диэлектрический слой, зависит от толщины диэлектрика, концентрации ловушек, а также от расположения в диэлектрике первой ловушки относительно того слоя (полупроводник или металлический электрод), из которого происходит инжекция. После прохождения последней ловушки электрон попадает в зону проводимости полупроводника или в металлический слой в зависимости от того, из какого слоя осуществляется инжекция. Ток утечки, подчиненный этому механизму проводимости, может быть описан следующим выражением:

$$I \approx E \exp\left(-\frac{q(\Phi_b - \sqrt{\frac{qE}{\pi\epsilon_i}})}{kT}\right)$$

- **Туннелирование по Фаулеру-Нордгейму**

Рассмотрим механизм туннельной эмиссии с контакта металл-вакуум. Механизм Фаулера-Нордгейма доминирует в сильных электрических полях при низких температурах, таких, что из зоны проводимости контакта (полупроводника или металла) носители заряда могут

туннелировать в зону проводимости диэлектрика. Туннельный эффект имеет исключительно квантовую природу, и, следовательно, не зависит от температуры, однако число свободных носителей заряда на уровне Ферми металла зависит от температуры, в результате чего в выражении для тока получается слабая температурная зависимость. При температуре абсолютного нуля электроны внутри металла имеют разные энергии: из-за запрета Паули в каждом квантовом состоянии может быть не больше одного электрона (с учётом спина). Поэтому число заполненных состояний равно числу электронов, а энергия самого верхнего состояния - энергия Ферми E_F - в обычных металлах составляет величину порядка нескольких электрон-вольт, так же, как и работа выхода. Очевидно, легче всего будут туннелировать электроны с энергией, равной энергии Ферми, а с уменьшением энергии вероятность туннелирования резко падает. При высоком напряжении V_0 , проходящем через диэлектрик толщиной d_0 возникает поле с напряженностью $E = \frac{V_0}{d_0}$, которое приводит к возникновению электрического тока через диэлектрик (не включая термоэффекты). Носителем зарядов являются электроны или дырки (в зависимости от полярности напряжения и типа полупроводника), которые туннелируют по квантомеханическому закону через треугольный барьер на границе раздела металл-диэлектрик из металла в зону проводимости диэлектрика. Простейшим случаем представления теории Фаулера-Нордгейма является эмиссия в вакуум через барьер, форма которого близка к треугольной, если считать вклад сил изображения незначительным. На основании квантово-механической теории можно получить следующее выражение для плотности инжектированного тока:

$$I = \left(\frac{q^3 E^2}{8\pi h \Phi} \right) \exp\left(\frac{-8\pi \sqrt{2m} \Phi^{\frac{2}{3}}}{3hqE} \right)$$

Для эмиссии электронов в диэлектрик внесем некоторые поправки.

$$I = \left(\frac{q^3 E^2}{8\pi h \Phi m} \right) \exp\left(\frac{-8\sqrt{2m} \Phi^{\frac{2}{3}}}{3hqE} \right)$$

• Эмиссия Шоттки

Преобладание термоэлектронной эмиссии наблюдается при повышенных температурах либо при больших приложенных полях. При таких условиях энергии будет достаточно для преодоления барьера на контакте и возбуждения носителей заряда в зону проводимости диэлектрика. Электроны будут иметь возможность «перепрыгнуть» барьер без всякого

туннелирования. Эффект Шоттки заключается в снижении потенциального барьера для носителей под действием электрического поля. Стимулированная полем эмиссия позволяет облегчить перенос электронов над барьером на границе металл-диэлектрик. Объясняется этот эффект действием сил изображения, которые возникают вследствие индуцирования электроном, покинувшим металл, положительного заряда на поверхности металла. Из-за этого поля, возбуждаемого электроном и его изображением, снижается потенциальный барьер. Координаты Шоттки - $\ln(I)$ от $\sqrt{U}$

3 Постановка задачи

Целью работы являлось определение механизмов проводимости в тонких пленках оксидов кремния путем анализа ВАХ и сопоставления результатов с имеющимися на данный момент теориями. Предполагается, что ВАХ будет выглядеть как прямая в соответствующих координатах (Пула-Френкеля, Фаулера-Нордгейма или Шоттки).

4 Эксперимент

4.1 Образцы

В работе использовались четыре образца, полученные методом плазмохимического осаждения в ИФП СО РАН. Нестехиометрические оксиды кремния (SiO_x с $x < 2$) получены методом плазмостимулированного осаждения из газовой смеси $SiH_4 - O_2$ при контролируемом потоке газов. Однородные пленки $SiO_x:H$ осаждались на очищенные от естественного окисла пластины сильно легированного Si (100) p-типа проводимости на установке плазмохимического осаждения с широкоапертурным источником и индуктивным возбуждением (при частоте возбуждения 13,56 МГц). Остаточное давление в рабочей камере было меньше, чем 10^{-5} торр, и достигалось с помощью турбомолекулярного насоса. Подаваемый в реакционную зону поток моносилана (газовая смесь 10% SiH_4 , разбавленная Ar) был постоянен и составлял $10 \frac{cm^3}{min}$. Пленки SiO_x различного состава получены путем изменения расхода O_2

в диапазоне от 1 до $10 \frac{cm^3}{min}$. Во время роста пленки ВЧ мощность и температура подложки поддерживались на уровне 50 Вт и 200°С, соответственно. Параметры полученных пленок представлены в Таблице 1:

Таблица 1:

Номер образца	Стехиометрический коэффициент	Толщина пленки
SiO_x310	1.92	40 nm
SiO_x37	1.89	40 nm
SiO_x36	1.49	40 nm
SiO_x34	1.07	40 nm

Для изучения электрофизических характеристик полученных SiO_x пленок были изготовлены МДП-структуры. Верхние электроды из никеля толщиной 200 nm с площадью $0,5 mm^2$ осаждались через маску методом магнетронного распыления в атмосфере Ar. С обратной стороны сильнолегированной подложки осаждался сплошной слой никеля такой же толщины.

4.2 Установка

Измерения проводились при помощи двухканальной измерительной станции Agilent B2902A. Контакт с образцом осуществлялся при помощи двух зондов с микропозиционерами (Рис. 3). Точность вытравления обеспечивалась микроскопом. Управление параметрами и считывание данных проводилось при помощи ПО Agilent Quick I/V Measurement Software. Полученные данные сохранялись в .csv формате.



Рис. 3: Зонд-A2 с микропозиционерами

4.3 Измерения и обсуждение результатов

Характерный вид вольт-амперной характеристики представлен на рисунке ниже (Рис. 4).

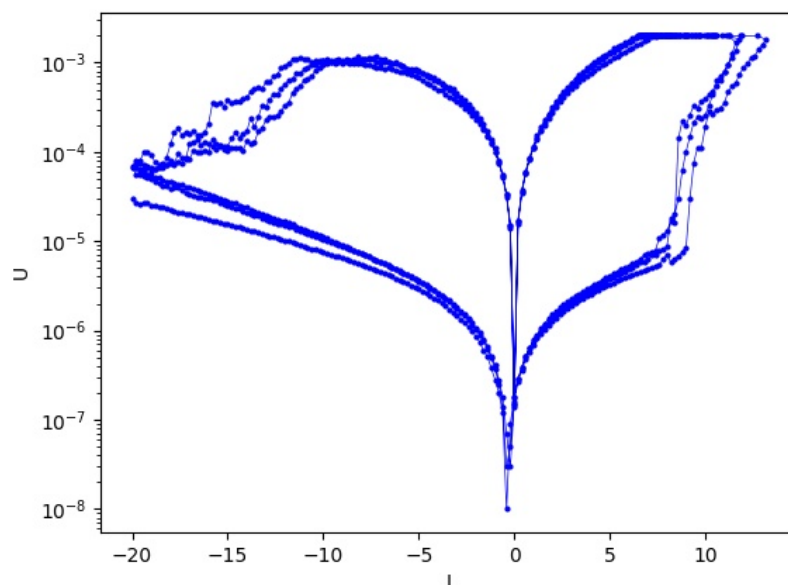


Рис. 4: Характерная ВАХ для используемых образцов

Как видно, в данных образцах наблюдаются хорошо видимый мемристормый эффект. Вы-

деляются два различных режима: «включенный» - низкоомное состояние и «выключенный» - высокоомное. В ходе работы так же было проведено дополнительное исследование касательно стабильности переключения и параметрами переключающего импульса. Для этого на образцы кратковременно подавалось включающее и выключающее напряжение.

При подаче небольшого положительного напряжения образец оставался в высокоомном состоянии, вплоть до напряжений 9V. При дальнейшем напряжении происходил переход между состояниями. При уменьшении напряжения образец оставался в низкоомном состоянии. При уменьшении напряжения до $-15V$ происходит обратный переход, «выключение» образца. Задача - изучить механизм проводимости образца в обоих состояниях. Из массива данных выделялись наиболее стабильные участки: включенный участок справа и выключенный участок слева. Полученные данные перестраивались в соответствующих координатах (Пула-Френкеля, Шоттки либо Фаулера-Нордгейма). Далее проводилось приближение прямой линией методом средних квадратов. Результаты для образца SiO_x310 представлены на рисунках (5) - (10). Для остальных изучаемых образцов получались аналогичные результаты.

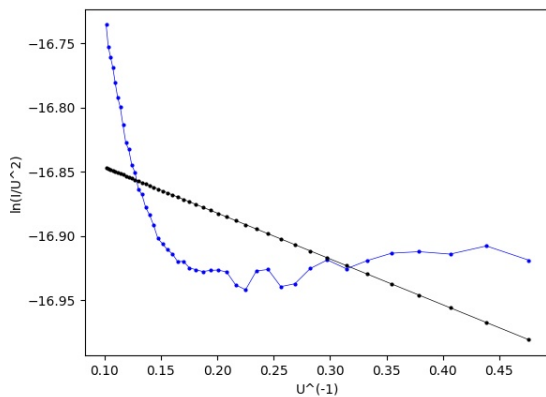


Рис. 5: SiO_x310 . Модель Фаулера-Нордгейма. Выключенное состояние.

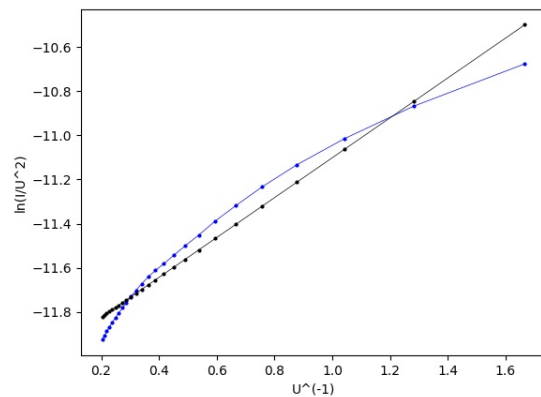


Рис. 6: SiO_x310 . Модель Фаулера-Нордгейма. Включенное состояние.

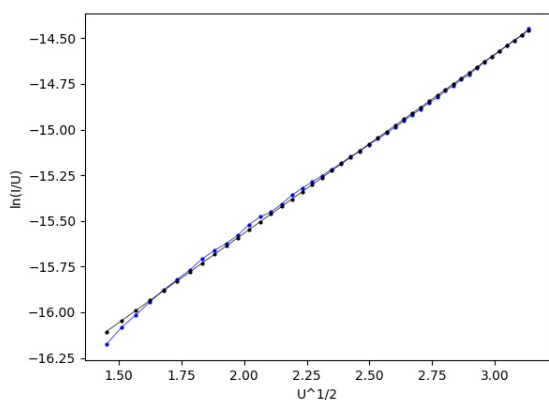


Рис. 7: SiOx_310. Модель Пула-Френкеля. Выключенное состояние.

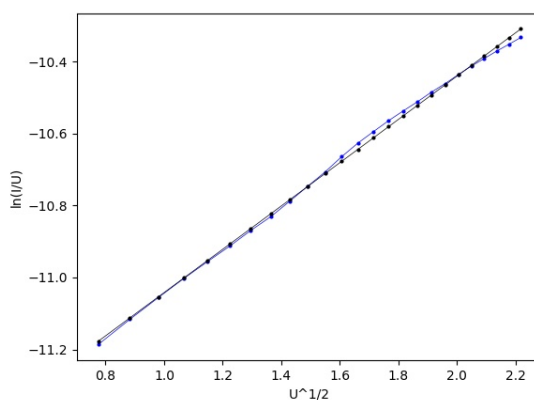


Рис. 8: SiOx_310. Модель Пула-Френкеля. Включенное состояние.

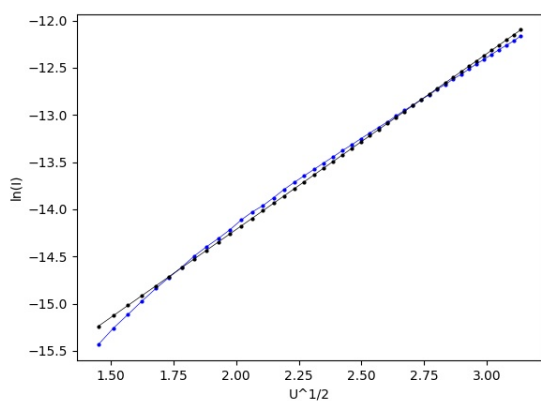


Рис. 9: SiOx_310. Модель Шоттки. Выключенное состояние.

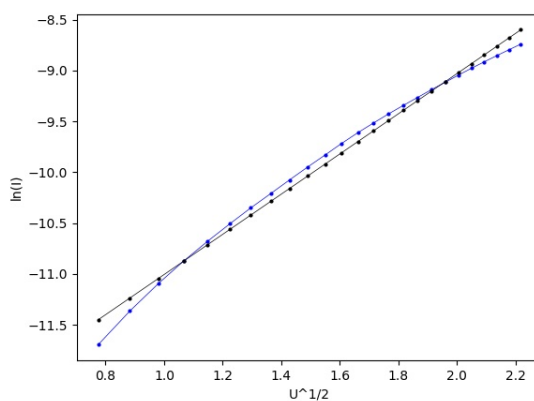


Рис. 10: SiOx_310. Модель Шоттки. Включенное состояние.

Наилучшее согласование теории и эксперимента наблюдается в приближении Пула-Френкеля. Но при больших величинах поданного напряжения можно пользоваться и моделью Фаулера-Нордгейма (для всех образцов). При приближении параметра x к стехиометрии, качество аппроксимации моделью Шоттки значительно улучшилось (на всем диапазоне напряжений). Наибольший ток реализовывался в образце с наименьшим содержанием чистого кремния. На нем же были получены и наиболее стабильные результаты.

5 Выводы

В ходе работы были получены следующие результаты. Из анализа ВАХ показано, что проводимость пленок наилучшим образом описывается моделью Пула-Френкеля. Наиболее стабильное переключение мемристора наблюдалось в образцах, близких к стехиометрии. При больших полях так же реализуется механизм Фаулера-Нордгейма.

6 Заключение

Проведены измерения ВАХ для пленок с различным стехиометрическим коэффициентом. Для двух режимов работы мемристора определены модели, которые лучше всего описывают поведение образцов. Получены начальные данные исследования стабильности переходов между состояниями.

Список литературы

- [1] S. Sze, «Physics of Semiconductor Devices», Toronto, 1981
- [2] Гриценко В.А «Диэлектрики в нанoeлектронике», Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова, Новосибирск: Издательство СО РАН, 2010. 258 с.
- [3] Гриценко В.А., Исламов Д.Р. «Физика диэлектрических пленок: механизмы транспорта заряда и физические основы приборов памяти», Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН. Новосибирск: ПАРАЛЛЕЛЬ, 2017. 352 с.