

硅衬底上铁电薄膜的自偏压异质结效应*

于 军 周文利 曹广军 谢基凡 吴正元

(华中理工大学固体电子学系 武汉 430074)

摘要 本文运用半导体能带理论探讨了硅衬底上铁电薄膜的异质结效应的物理模型。对用 sol-gel 工艺制备的 PZT/Si 结构的极化特性、开关特性和 $I-V$ 特性的实验研究证实了这种效应。

PACC: 7340L, 7780, 7340

1 引言

衬底对铁电薄膜的影响已被广泛研究,为了消除或减小衬底对薄膜生长的影响,近来有的学者^[1~3]在薄膜和衬底之间添加缓冲层,以利于铁电薄膜的形成和电性能的改善。在硅衬底上和金属电极上的铁电薄膜的电滞回线存在不对称,最初的解释是将铁电薄膜作为绝缘体来对待的^[4],忽略了导电性。近年来,Yuhuan Xu^[5]研究了硅衬底上铁电薄膜的界面异质结效应,重新解释了铁电薄膜的这种结构。本文首先探讨硅衬底上铁电薄膜的异质结效应的这种物理模型,然后对这种效应进行实验研究。

2 物理模型

实际的铁电薄膜并非理想的绝缘体,在铁电体能带中距离带边 3~4eV 处存在电子或空穴的陷阱能级,这些陷阱由掺杂、结构缺陷或介质的不连续引入。如在 PZT 中掺入 Nb⁵⁺表现为 P 型电导性,这是因为 Zr⁴⁺ 和 Ti⁴⁺ 部分被 Nb⁵⁺ 取代,出现 Pb 空位,Pb 空位在与 Si 相连的界面成为二价负电荷中心起着受主的作用。类似地,KNbO₃ 表现为 N 型导电性。某些铁电体本身甚至含有电子和空穴两种载流子。

两种不同的半导体单晶材料可以构成异质结。P 型铁电薄膜和 N 型硅构成反型异质结,P 型铁电薄膜和 P 型硅构成同型异质结。铁电薄膜-硅界面能带受铁电薄膜内极化和外加电场的影响。图 1(a)所示为没有外加电场和 $\sum P_i = 0$ 的热平衡状态,这时 F-S 两边费米能级达到统一,界面处导带底能级差为 qV_b^e ,价带顶能级差为 qV_b^v 。如果存在一个固定剩余

* 国家 863 高科技计划资助项目

于 军 男,1946 年 12 月生,教授,目前从事半导体器件及微电子技术的研究和教学工作
1996 年 1 月 17 日收到初稿,1996 年 3 月 21 日收到修改稿

极化,虽然没有外加电场,剩余极化将产生内建电场并影响结面的载流子运动,两边的费米能级不再统一. 极化为负时,势垒被加强,极化为正时,势垒被 qV_c 削弱,如图 1(b). 图 1(c) 为外加正向偏压的情况,势垒被削弱,载流子注入,正向电流较大,图 1(d) 为反向偏压的情况,势垒被加强,载流子耗尽,因此只有很小的反向电流.

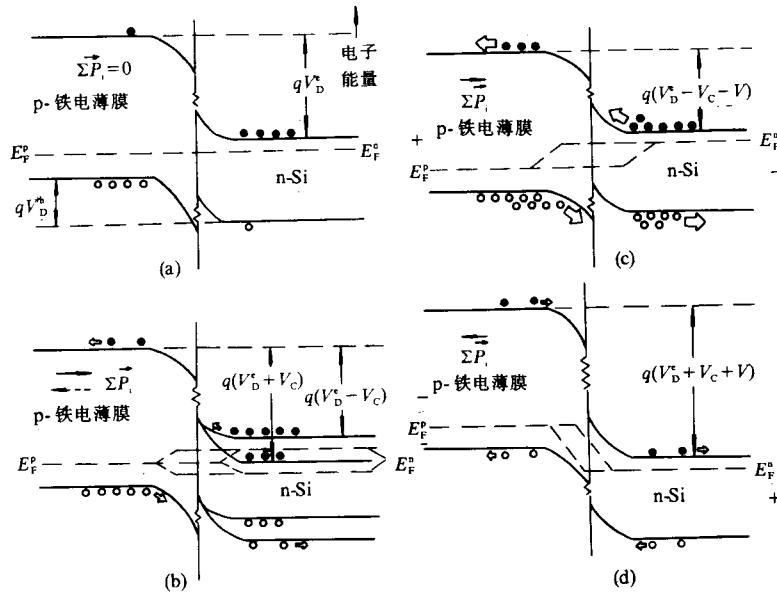


图 1 铁电薄膜-硅界面各种能级图

(a) 铁电薄膜中偶极子是随机的; (b) 铁电薄膜中存在固定剩余极化;

(c) p型铁电薄膜/n型硅结正偏时; (d) p型铁电薄膜/n型硅结反偏时.

对于 F-S 异质结,半导体异质结的结论基本上是适用的. 需要修正的是由剩余极化产生的内建势垒. 由上述能带图可得,结电流和所加偏压的关系:

$$J = J_0 [1 - (V - V_c)V_D^*] \exp[q(V - V_c)K_b T - 1] \quad (1)$$

$$J_0 = (qA^*TV_D^*) \exp(-qV_D^*K_b T) \quad (2)$$

A^* 、 K_b 分别是 Richardson 常数和波尔兹曼常数. 正向偏压时,

$$J \propto \exp[q(V - V_c)/K_b T - 1] \quad (3)$$

当 $V = V_c + C_D^*$ 时, $J = 0$. 因此,相应的电性能将反映出这种效应. 我们在硅衬底上用 sol-gel 工艺制备了 PZT/Si 结构,对其电性能进行了测试分析.

3 样品制备

分别在电阻率为 $10\Omega \cdot \text{cm}$ 的(100)N型硅衬底和 $3 \sim 6\Omega \cdot \text{cm}$ 的(111)P型衬底上用 sol-gel 法制备 PZT 薄膜. 在 sol-gel 工艺中,第一层溶胶涂覆 4000rpm, 30s, 然后在 200°C 氧化炉中烘烤 4~5min. 在 400°C 炉中退火 20min, 最后迅速升温到 700°C , 并在 700°C 恒温 30min, 整个初退火过程具有短时间低温烘烤、高温退火、快速升温的特点. 随后各层涂覆速率为 3000rpm, 热处理过程重复四次, 制得 PZT 薄膜由五层组成. 最后的退火条件为 740°C ,

2h. 膜厚 470nm.

4 实验结果及分析

4.1 硅衬底上 PZT 薄膜的电滞回线

以钢镓电极为上电极,在硅衬底背面涂导电胶作为下电极,采用 Sawyer-Tower 电路,测试频率为 10kHz.

测得的典型的 $P \sim E$ 曲线如图 2 所示. 从曲线上得到矫顽电场 E_c 偏大,这可能是由于外部电场加在整个 PZT/Si 结上而只有小部分降在 PZT 薄膜上. Si 衬底电阻率不够小,用 Sawyer-Tower 电路测量 $P \sim E$ 曲线时,从原理上讲,这种硅衬底不同于 FRAM 用的铁电容的金属底电极,它对整个测量结果的影响使 $P \sim E$ 曲线更宽,两端本应饱和尖锐的变得圆缓. 因此这里得到的 $P \sim E$ 曲线较国外资料报道的变形更严重.

从图 2 可以看出,N 型硅上的电滞回线并不完全对称,偏离中心,P 型衬底上的几乎不偏离中心. 当铁电薄膜受到机械应力、掺杂和辐射,回线往往会发生畸变. 这里由于 PZT 直接生长在硅衬底上,我们认为是由 F/S 结构中的异质 PN 结效应引起电滞回线畸变的.

4.2 PZT/Si 的 I-V 特性

对存在上述畸变的相应 PZT/Si 结构进行结电流-电压特性测量,取样电阻上的电压作为结电流. 这几种 N 型衬底上 PZT/Si 结构的 I-V 特性表现出典型的 PN 结特性,如图 3 所示(见图版 I).

由于铁电薄膜的本征费米能级与硅的不同,在铁电薄膜和硅之间的界面存在势垒. 在正向偏压下,载流子注入,结电流大,对于进行 $P \sim E$ 测量的 Sawyer-Tower 电路标准电容为正常充电;当加上反向电压时,载流子耗尽,结电流小,标准电容反向充电电荷达不到饱和,因此 $P \sim E$ 曲线负半周形状改变. PZT 与 n-Si 形成了异质 PN 结,所以电滞回线发生了畸变.

与半导体-半导体异质结不同的是,PZT/n-Si 的 I-V 曲线并不过原点. 外加电场为零时, $\sum P_r \neq 0$,剩余极化产生的内建电场影响了载流子的运动,此时电流不为零,故称为自偏压异质结效应. 由于 PZT 呈 P 型,与 P 型硅衬底同型,所以这种效应表现得较弱. 畸变的 $P \sim E$ 曲线与硅衬底的类型有关.

这种 PZT/n-Si 具有类似二极管的整流作用. 对应三角波结电压的情况如图 4 所示(见图版 I),正半周整流. 与普通整流二极管不同的是负半周电流不为零.

4.3 开关特性

测量开关特性采用双向脉冲的外加信号. 一般把开关电流下降到最大值的 10% 的时间定义为下降时间 t_d . 对 PZT/n-Si 结构加 3V 双脉冲,取样波形 $I-t$ 如图 5(a)所示(见图版 I),

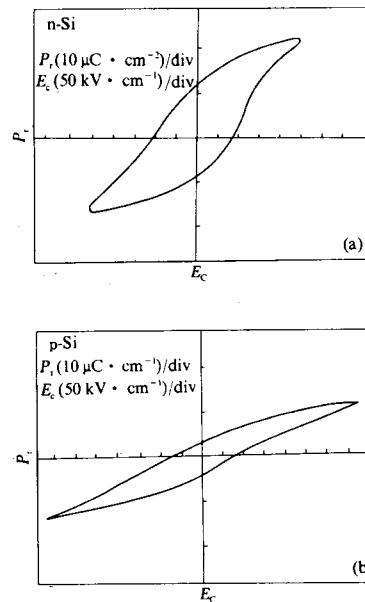


图 2 PZT/Si 的电滞回线

它的开关时间 $t_s < 400\text{ns}$, 如图 5(b) 所示(见图版 I). 和备有电极的铁电薄膜不同的是, 即使增加脉冲宽度, 负脉冲的电流响应也不复零. 而且增加所加脉冲的幅度, 取样波形 $I-t$ 发生变化, 如图 6 所示(见图版 I). 取样电阻上存在一固定负响应压降, 并随脉冲幅度增加而增加. 这与具有界面异质结的 PZT/n-Si 的反向特性一致, 反向电压较大时, 反向电流随电压值增大.

4.4 疲劳特性

我们在制备 FRAM 的铁电电容的实验中, 发现直接制备在底电极上的铁电薄膜的疲劳现象也表现出类似的异质结效应.

铁电材料被成功地应用于 FRAM 中, 主要是由于铁电体的自发极化可以在外加交变电压下进行反转. 实验发现, 铁电体的自发极化会随着外加电应力循环次数的增加而减弱, 当外加电应力循环次数超过某一数值时, 它的开关电流与非开关电流之差会变得很小, 以致 FRAM 单元的“0”和“1”的信号输出区分不开, 导致 FRAM 失效. 铁电体中的这种现象称为疲劳特性. 由于铁电薄膜中的极化反转常常在接近于介电击穿的电场(约为 $1\text{MV}/\text{cm}$)下进行, 一般认为外加电场引起的缺陷电荷的迁移是产生铁电疲劳的主要机制, 铁电薄膜的这种疲劳机制亦可以从 PZT/Si 界面异质结效应得到解释.

疲劳是从电极处开始的, 对应缺陷(如缺氧半导体^[6]枝)首先在电极和铁电薄膜界面产生, 然后逐渐向薄膜层延伸, 铁电薄膜和缺陷层形成异质结, 导致疲劳循环过程中出现电滞回线中心逐渐偏移^[7], 缺陷层厚度的增加使这种效应明显, 最后缺陷扩散到整个铁电薄膜层内, 薄膜被击穿. 因此在铁电薄膜和底电极之间加入缓冲层, 如超导 YBaCuO 薄膜可以改善铁电薄膜的疲劳特性.

5 结论

硅衬底上直接制备铁电薄膜时会在 PZT/Si 界面形成自偏异质结效应, 这种异质结效应可以用半导体能带理论进行说明. 这种效应的作用会使 PZT/Si 结构的电滞回线出现不对称, $I-V$ 特性具有 PN 结的整流作用, 并表现出独特的开关特性. 对 FRAM 的铁电电容, 直接制备在底电极上的铁电薄膜的疲劳现象也表现出类似的异质结效应.

参 考 文 献

- [1] J. S. Lee, C. J. Kim, D. S. Yoon *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1994, **33**(1A): 260~265.
- [2] I. Kanno and S. Kamada, Jpn. J. Appl. Phys., 1994, **33**(1B): 574~577.
- [3] O. Aucieilo, K. D. Gifford and A. I. Kingon, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**(21): 2873~2875.
- [4] Kwang-Yang Kim, Sung-Tae Kim and Woong-Kil Choo, Jpn. J. Appl. Phys., 1993, **32**(4): 1700~1707.
- [5] Yuhuan Xu, Chingjih Chen, Ren Xu *et al.*, J. Appl. Phys., 1990, **67**(6): 2985~2991.
- [6] J. F. Scott, C. A. Araujo, B. M. Melnick *et al.*, J. Appl. Phys., 1991, **70**(1): 382~388.
- [7] 黄龙波, 李佐宜, 刘兴阶, 等, 科学通报, 1995, **40**(5): 469~471.

Self-biased Heterojunction Effect of Ferroelectric Film on Silicon Substrate

Yu Jun, Zhou Wenli, Cao Guangjun, Xie Jifan and Wu Zhengyuan

(Department of Solid State Electronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Received 17 January 1996, revised manuscript received 21 March 1996

Abstract This paper presents a physical model of the heterojunction effect of ferroelectric film on silicon substrate in view of energy band in semiconductor. The polarization property, switching behavior and current-voltage ($I-V$) characteristics of sol-gel derived PZT/Si structure demonstrate the effect.

PACC: 7340L, 7780, 7340