

07

## **Анализ особенностей электролюминесценции кремниевых МДП-структур как средство диагностики инжекционных свойств диэлектрического слоя**

© Ю.Ю. Илларионов, М.И. Векслер, D. Isakov, В.В. Федоров,  
Yew Kwang Sing

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
Singapore Institute of Manufacturing Technology, 638075 Nanyang Drive 71,  
Singapore  
Nanyang Technological University, 639798 Nanyang Drive 50, Singapore  
E-mail: ill-88@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 мая 2013 г.

Предлагается методика диагностики инжекционных свойств тонких диэлектрических слоев, основанная на анализе данных по электролюминесценции кремния в МДП-структуре. На примере образцов с  $\text{CaF}_2$  и  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  демонстрируется возможность применения методики для контроля энергии инжекции электронов, в том числе в случае недостаточно хорошо известных параметров барьеров. Полученные результаты важны для применения исследуемых диэлектриков в приборах микроэлектроники.

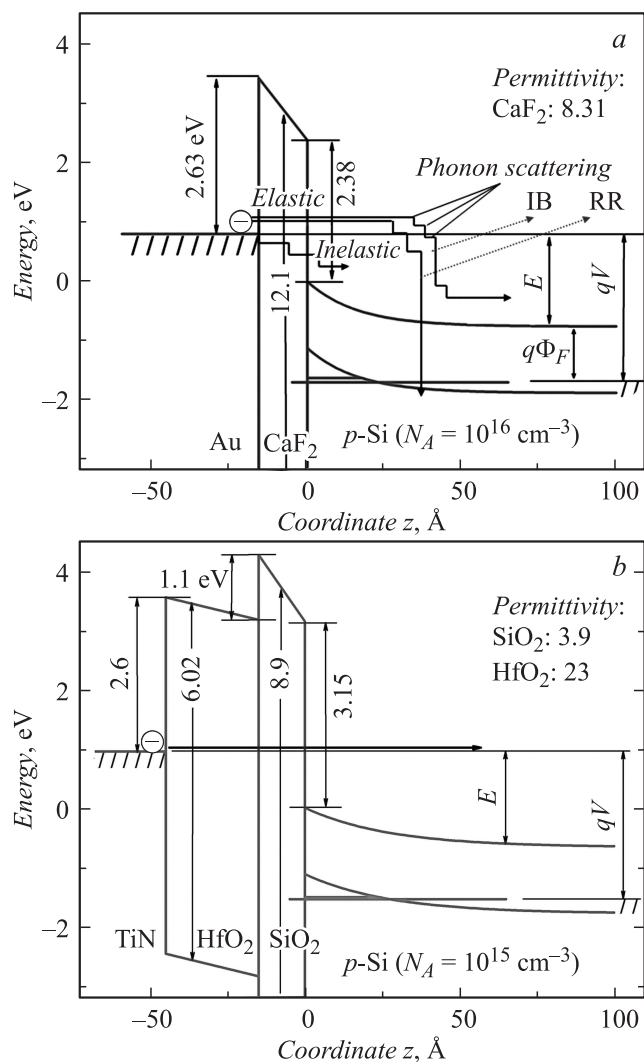
Фокус интересов в исследованиях структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) в последнее время сместился в область предельно малых толщин диэлектрика, при которых происходит сквозной перенос заряда [1–5]. Такой перенос может быть как крайне нежелательным (скажем, в полевом транзисторе), так и необходимым для работы приборов (структуры с МДП-инжектором [2–5]) явлением. В большинстве технически важных случаев существенно, чтобы носители не просто транспортировались через диэлектрик или совокупность барьерных слоев, а попадали в кремний с детерминированной энергией. В частности, это необходимо для резонансно-туннельных диодов и сверхрешеток, например, на базе системы  $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$  [2], а также

для приборов на основе ударной ионизации (МДП оже-транзистор [3]). Знание энергии носителей важно и в контексте изучения процессов генерации поверхностных дефектов. Соответственно возникает задача надежного контроля энергии инжекции.

В данной работе предлагается использовать эффект инжекционной люминесценции кремния в МДП-структуре для установления факта упругого туннелирования электронов через пленку диэлектрика. Ранее этот эффект был исследован для структур с диоксидом кремния ( $\text{SiO}_2$ ) [4,5], причем энергии испускаемых фотонов намного превышали ширину зоны полупроводника  $E_g$ . Подобное излучение, вызываемое в Si горячими носителями [6], отмечалось и в других приборах; наряду с рекомбинационным свечением около  $E_g$  [7] оно может быть зарегистрировано и использовано в диагностических целях.

При подаче положительного напряжения на полупроводник электроны из металла, пройдя через диэлектрик, оказываются в кремнии. Тестовые образцы удобнее изготовить на  $p$ -подложке, чтобы „+“ на Si соответствовал режиму обогащения (рис. 1,  $a, b$ ). Тогда релаксация будет происходить в квазинейтральной толще, поскольку длина свободного пробега носителей в кремнии превосходит ширину обогащенной области [4,5]. Если транспорт электронов упругий, энергия инжекции  $E$ , определяемая за пределами области обогащения, связана с напряжением просто как  $qV - q\Phi_F$ , где  $q\Phi_F$  — глубина залегания уровня Ферми, диктуемая легированием ( $N_A$ ). В квазинейтральной области еще до излучательного перехода (если таковой вообще произойдет) электрон может потерять часть своей энергии на испускание фононов, так что спектр излучения не должен содержать линий, связанных со значением  $E$ . В модели упругого туннелирования можно предсказать формы спектра и зависимостей интенсивности от напряжения ([5], рис. 1,  $c$ ), а их соответствие эксперименту будет служить свидетельством переноса заряда через диэлектрик без потерь. В этом суть предлагаемого метода.

Как известно из теории и подтверждено для кремниевых МДП-структур с  $\text{SiO}_2$ , переходы с эмиссией фотонов происходят и внутри зоны проводимости (IntraBand — IB), и по механизму рекомбинации (Radiative Recombination — RR), причем процесс может быть вертикальным (direct,  $d$ ) или неvertикальным (phonon-assisted, indirect) в  $k$ -пространстве (рис. 1,  $c$ ). Если зафиксировать узкий спектральный интервал вблизи энергии фотона  $\hbar\omega$ , то при увеличении приложенного напряжения  $V$  в этот интервал сначала начнут давать вклад рекомби-



**Рис. 1.** Зонные диаграммы изучаемых систем Au/CaF<sub>2</sub>/pSi (a) и TiN/HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/pSi (b) в масштабе и с указанием параметров барьеров. Ожидаемый вид кривых интенсивность-напряжение (на врезках — схема излучательных переходов горячих электронов в Si; максимальная энергия внутризонного прямого перехода как функции энергии инжекции) (c).

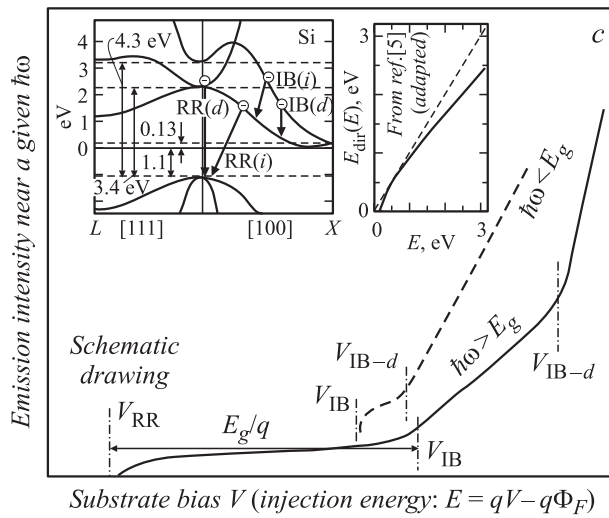


Рис. 1 (продолжение).

национные переходы. Это произойдет при  $qV = qV_{RR} = \hbar\omega + q\Phi_F - E_g$ . Далее, начиная с  $qV = qV_{IB} = \hbar\omega + q\Phi_F$ , добавятся внутризонные, а с  $qV = qV_{IB-d} = E^{-1}(\hbar\omega) + q\Phi_F$  — прямые внутризонные переходы между двумя ветвями зоны проводимости. Здесь  $E^{-1}$  — обратная функция по отношению к  $E_{dir}(E)$ , где  $E_{dir}$  обозначает максимальную энергию прямого перехода из состояний  $k$ -пространства с энергией  $E$ . Функцию  $E_{dir}(E)$  можно получить на основе зонной структуры Si (рис. 1, c) [5]. Если выбранная энергия фотона  $\hbar\omega < E_g$ , то рекомбинационного вклада не будет. Следует оговорить, что вероятность всех оптических переходов явно ниже вероятности безызлучательной фоновой релаксации электрона по зоне проводимости; это обуславливает слабость свечения.

Поскольку люминесценция кремниевых МДП-структур с  $\text{SiO}_2$  уже наблюдалась [4,5], можно подумать, что повторение аналогичных результатов с другими диэлектриками тривиально. Однако на самом деле факт свечения МДП-диода с новым диэлектрическим материалом и, в особенности, „правильное“ положение упомянутых выше порогов свидетельствуют о достигнутом качестве нанесения слоя — так же, как об этом свидетельствовало бы согласие измеренных чисто электри-

ческих характеристик с расчетными кривыми, полученными на основе надежной модели.

Методика использования оптических характеристик в работе проиллюстрирована на примере структур Au/CaF<sub>2</sub>/Si и TiN/HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si; их зонные диаграммы представлены на рис. 1, *a, b*. Отметим, что это не просто некие материалы для примера, а пленки, имеющие потенциал практического применения. Оксид гафния широко используется в полевых транзисторах в качестве подзатворного диэлектрика [1]. Барьерные слои менее часто упоминаемого в литературе фторида кальция могут быть задействованы при изготовлении резонансно-туннельных диодов (РТД) [2] и ряда других приборов [8].

Пленки CaF<sub>2</sub> толщиной в несколько монослоев (1 ML = 0.315 nm) выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках *p*-Si(111) ( $N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) после их стандартной химической обработки по методу Шираки [9]. Использование подложек с ориентацией (111) и выбор температуры роста 250°C позволяют получить однородный слой фторида высокого качества [10]. На поверхность слоя диэлектрика через специальную маску наносились золотые электроды диаметром 80 μm.

Образцы TiN/HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si изготавливались на подложках *p*-Si(100) ( $N_A = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) в технологическом цикле, описанном в работе [11] (англ.: baseline process flow). После химической очистки подложки на ней создавалась активная область, где выращивался буферный слой SiO<sub>2</sub> толщиной 1.5 nm. Пленка HfO<sub>2</sub> толщиной 3.0 nm на поверхности SiO<sub>2</sub> получалась методом атомно-слоевого осаждения (англ.: ALD). Далее наносился слой TiN (40 nm) и путем фотолитографии производилась формовка квадратных контактов размером 200 μm. На последней стадии изготовления структуры отжигались при температуре 425°C для уменьшения сопротивления на интерфейсе.

Установка для исследования фотонной эмиссии состояла из оптико-механической системы наведения зонда на поверхность электрода и детектора-регистратора оптического сигнала (детали см. в [12]). Свечение наблюдалось вдоль края металлического электрода. В образцах с CaF<sub>2</sub> оно также отмечалось в царапинах — изначально присутствующих или же созданных с помощью вольфрамового зонда. Интенсивность оптического сигнала, соответствующая интересующей длине волны  $\lambda = (\lambda_1 + \lambda_2)/2$ , измерялась как разность интенсивностей, измеренных с помощью двух длинноволновых (англ.: longpass) фильтров с близкими

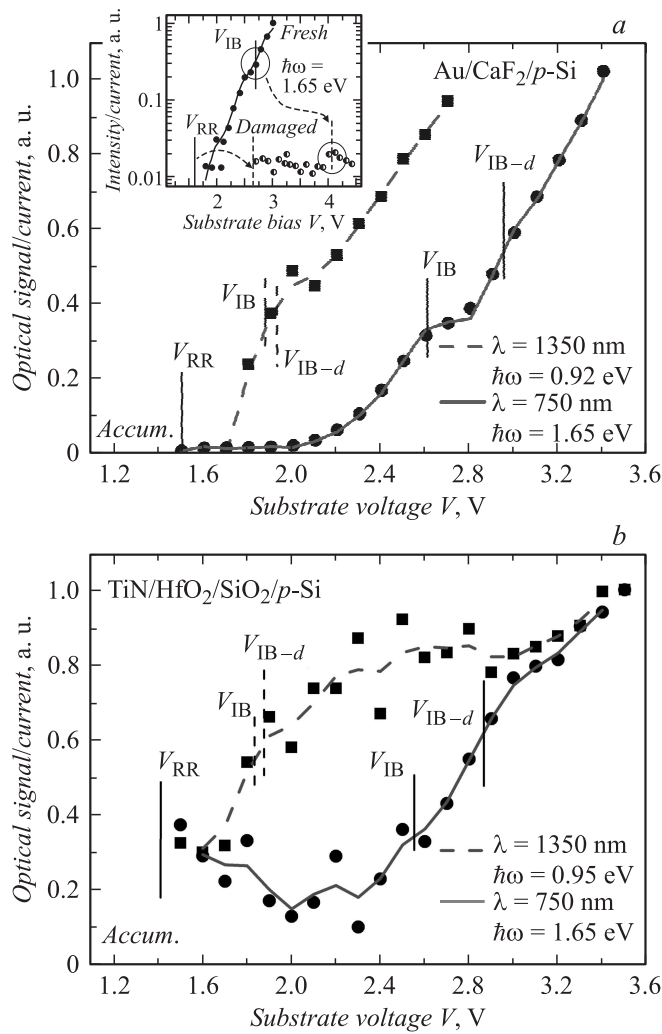
граничными значениями длин волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Использование монохроматора оказалось невозможным из-за дополнительного ослабления и без того слабого сигнала.

На рис. 2 показаны результаты измерений интенсивности для структур с фторидом кальция и оксидом гафния. Во всех случаях вблизи помеченных пунктиром напряжений, при которых ожидаются пороги, видны немонотонности кривых — более отчетливые для  $\text{CaF}_2$  (рис. 2, *a*) и менее для структур с  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  (2*b*). Так, особенности, наблюдаемые на  $\lambda = 750 \text{ nm}$  ( $\hbar\omega = 1.65 \text{ eV}$ ), можно связать с последовательной активацией RR и (непрямых и прямых) IB переходов. Для энергии фотона  $\hbar\omega = 0.92 \text{ eV}$  ( $\lambda = 1350 \text{ nm}$ ), что меньше  $E_g$ , характеристики выглядят иначе, поскольку происходят только внутризонные переходы. Теоретические положения порогов — для образцов с фторидом — при этом:  $V_{\text{RR}} \approx 1.48 \text{ V}$ ,  $V_{\text{IB}} \approx 2.6 \text{ V}$ ,  $V_{\text{IB}-d} \approx 2.94 \text{ V}$  ( $\lambda = 750 \text{ nm}$ ) и  $V_{\text{IB}} \approx 1.85 \text{ V}$ ,  $V_{\text{IB}-d} \approx 1.91 \text{ V}$  (1350 nm).

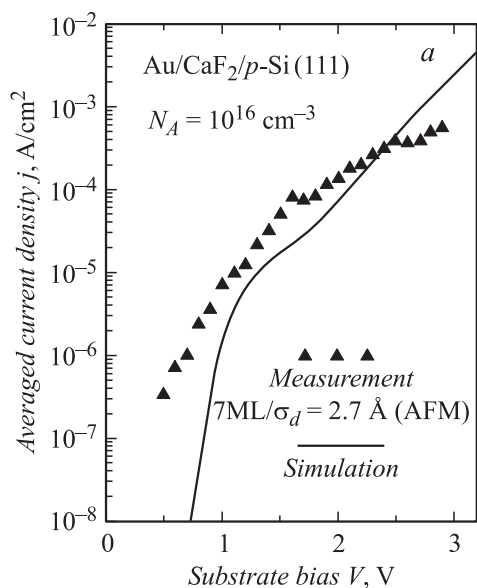
После повреждения диэлектрика происходят значительные изменения: пороги сдвигаются в область более высоких напряжений и размываются. Это показано для одного случая на примере структур с  $\text{CaF}_2$  (вставка на рис. 2, *a*).

Безусловно, предложенный метод оптической диагностики не умаляет ценности использования вольт-амперных характеристик (ВАХ) для контроля качества нанесенной диэлектрической пленки. Однако такой стандартный подход надежен, если достоверно известны параметры барьеров (например,  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ ) и нет риска получения соответствия за счет случайной комбинации недостаточно достоверных значений этих параметров.

Для материалов, с которыми проводилась работа, параметры барьеров оценены (см. [10,13,14], подпись к рис. 3, а также рис. 1, *a,b*). Поэтому для дополнения „оптических“ данных на рис. 3 представлены измеренные и рассчитанные ВАХ; расчет проводился в предположении решающей роли туннелирования металл — зона проводимости. Алгоритм вычислений был изложен в статье [14]. Флуктуация толщины (среднеквадратичное отклонение  $\sigma_d$ ) в случае  $\text{HfO}_2$  считалась малой, а для пленки фторида определялась на основе измерений на атомно-силовом микроскопе. Согласие можно признать неплохим, особенно в наиболее актуальном диапазоне  $\sim 2\text{--}3 \text{ V}$ , хотя оно и не настолько убедительное, чтобы служить бесспорным свидетельством туннельной инжекции без привлечения данных по фотонной эмиссии.



**Рис. 2.** Измеренные зависимости интенсивности эмиссии фотонов с выбранной энергией от напряжения (случаи  $\hbar\omega > E_g$  и  $\hbar\omega < E_g$ ) в туннельных МДП-структурах: *a* — Au/CaF<sub>2</sub>/p-Si; *b* — TiN/HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/p-Si. Заметны пороги активации различных механизмов люминесценции. Длина волны при измерениях: 750 nm ( $\lambda_1 = 700$ ,  $\lambda_2 = 800$  nm), 1300 nm (1200–1400 nm) и 1350 nm (1300–1400 nm). На врезке — кривая интенсивности после перегрузки образца.



**Рис. 3.** ВАХ исследуемых МДП-структур. В расчете использованы физические параметры барьеров: высоты помечены на рис. 1, *a, b*, эффективная масса электрона в CaF<sub>2</sub> равна 1.0*m*<sub>0</sub> (параболический закон), в SiO<sub>2</sub> 0.58*m*<sub>0</sub> и в HfO<sub>2</sub> 0.12*m*<sub>0</sub> (закон Франца). Структура с 7ML CaF<sub>2</sub> из-за σ<sub>d</sub> ≠ 0 ведет себя как более тонкая (≈ 5 ML при σ<sub>d</sub> = 0, диагр. на рис. 1).

Существенным преимуществом анализа особенностей люминесценции как средства диагностики инжекционных свойств является то, что в нем используются только величина приложенного напряжения и точно известная глубина залегания уровня Ферми в толще Si. Поэтому метод может применяться и для таких диэлектриков, ВАХ МДП-структур с которыми пока не удается предсказать на заслуживающем доверия уровне. Кроме того, он сохраняет работоспособность и в случае сильной пространственной флуктуации толщины слоя изолятора, когда моделирование любых ВАХ ощутимо усложняется.

Таким образом, в работе на конкретных примерах показано, как анализ данных по свечению кремния в МДП-структуре может быть использован для получения информации об энергии инжекции и



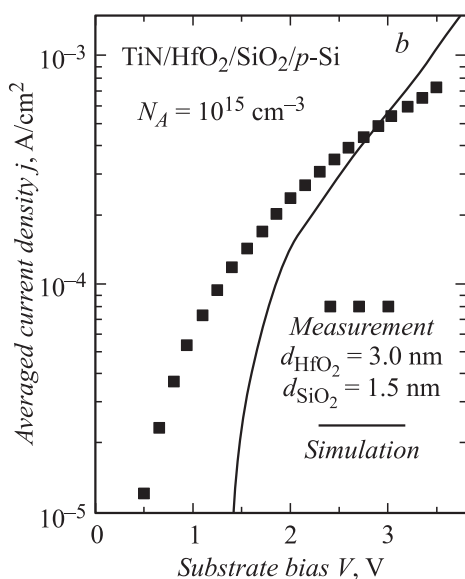


Рис. 3 (продолжение).

подтверждения туннельного механизма переноса заряда. В качестве дополнительного результата имеем апробацию модели люминесценции МДП-системы на приборах с диэлектриками, отличными от SiO<sub>2</sub>. Представленные данные свидетельствуют о прогрессе в технологии роста, особенно для пленок CaF<sub>2</sub>, так как при большом количестве дефектов видимое свечение, скорее всего, вообще не могло бы наблюдаться.

Авторы благодарны И.В. Грехову, С.М. Сутуруину, Н.С. Соколову и Ang Diing Shen'у за содействие.

Работа выполнена при поддержке Евросоюза (Erasmus Mundus).

## Список литературы

- [1] Robertson J. // Rep. Prog. Phys. 2006. V. 69. N 2. P. 327–396.
- [2] Watanabe S., Maeda M., Sugisaki T., Tsutsui K. // Jpn. J. Appl. Phys. 2005. V. 44. N 4B. P. 2637–2641.

- [3] Калганов В.Д., Милешкина Н.В., Остроумова Е.В. // ФТП. 2003. Т. 37. В. 3. С. 372–377.
- [4] Cartier E., Tsang J.C., Fischetti M.V., Buchanan D.A. // *Microelect. Eng.* 1997. V. 36. N 1–4. P. 103–106.
- [5] Asli N., Vexler M.I., Shulekin A.F., Yoder P.D., Grekhov I.V., Seegebrecht P. // *Microelect. Reliability.* 2001. V. 41. N 7. P. 1071–1076.
- [6] Bude J., Sano N., Yoshii A. // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45. N 11. P. 5848–5856.
- [7] Sobolev N.A. // In: *Advances in Light Emitting Materials* / Ed. by B. Monemar et al, P. 79–100 (Trans Tech Publications, 2008).
- [8] Sugiyama M., Oshima M. // *Microelectron. J.* 1996. V. 27. N 4–5. P. 361–382.
- [9] Ishizaka A., Shiraki Y. // *J. Electrochem. Soc.* 1986. V. 133. N 4. P. 666–671.
- [10] Vexler M.I., Sokolov N.S., Suturin S.M., Banshchikov A.G., Tyaginov S.E., Grasser T. // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. Paper Np. 083 716.
- [11] Hinkle C.L., Galatage R.V., Chapman R.A., Vogel E.V., Alshareef H.N., Freeman C., Wimmer E., Niimi H., Li-Fatou A., Shaw J.B., Chambers J.J. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. Paper N. 103 502.
- [12] Ng B.P., Zhang Y., Kok S.W., Soh Y.C. // *Ultramicroscopy.* 2009. V. 109. N 4. P. 291–295.
- [13] Monaghan S., Hurley P.K., Cherkaoui K., Negara M.A., Schenk A. // *Solid-State Electron.* 2009. V. 53. N 4. P. 438–444.
- [14] Векслер М.И., Тягинов С.Э., Илларионов Ю.Ю., Yew Kwang Sing, Ang Ding Shen, Федоров В.В., Исаков Д.В. // ФТП. 2013. Т. 47. В. 5. С. 675–683.