

Характер изменения обратного тока в туннельных МДП-диодах с фторидом кальция на Si(111) при создании дополнительного оксидного слоя

© А.Г. Банщиков¹, Ю.Ю. Илларионов^{1,2}, М.И. Векслер^{1,¶},
S. Wachter², Н.С. Соколов¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Технический университет гор. Вены, Гусхаусштрассе 27–29,
А-1040 Вена, Австрия

¶ E-mail: vexler@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 10 января 2019 г.

В окончательной редакции 18 января 2019 г.

Принята к публикации 18 января 2019 г.

Проведено сравнение токов, протекающих в структурах металл/CaF₂/n-Si и металл/SiO₂/CaF₂/n-Si с одинаковой (около 1.5 нм) толщиной фторида в режиме обратного смещения. Показано, что в некотором диапазоне напряжений ток через двухслойную систему может оказаться заметно больше по величине. Такое несколько неожиданное поведение связывается с сосуществованием электронной и дырочной компонент тока, а также с особенностями формы SiO₂/CaF₂-барьера, через который происходит туннелирование. Представлены результаты измерений и поясняющие расчетные данные.

DOI: 10.21883/FTP.2019.06.47740.9062

1. Введение

Фторид кальция (CaF₂) — перспективный кристаллический диэлектрический материал для кремниевых приборов [1], который, в частности, может служить в качестве подзатворного изолятора в полевых транзисторах различных архитектур. При этом для предварительного изучения свойств слоев CaF₂ традиционно используются структуры металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) в режиме обратного смещения, ближе всего соответствующем условиям, реализующимся в транзисторах.

Серьезным преимуществом фторида является высокое качество его интерфейса с кремнием по сравнению со случаем аморфных изоляторов. Однако на практике толщина пленки фторида зачастую недостаточно однородна. Поэтому поверх CaF₂ иногда создают слой другого диэлектрика, обычно диоксида кремния (SiO₂). Тогда добавление окисла обеспечивает „выравнивание“ поверхности. Способы формирования слоя SiO₂ на CaF₂ могут быть разными (например, авторы работы [2] осуществляли „доокисление“ после роста CaF₂). Грубо, получающуюся систему можно считать структурой с двухслойным диэлектриком, только, в отличие от более известных случаев high-k материалов поверх подслоя SiO₂ (например, [3]), здесь роль подслоя отводится фториду, а SiO₂ оказывается „сверху“ (см. вставку на рис. 1).

Настоящая работа посвящена анализу особенностей поведения обратносмещенных структур металл/CaF₂/n-Si(111) с ультратонкими (номинальная толщина 6–7 монослоев, т.е. ~ 2 нм, но с учетом флуктуаций, эффективно ~ 1.5 нм) эпитаксиальными пленками

фторида. Перед нанесением металла иногда создавался дополнительный слой SiO₂, так что получалась система металл/SiO₂/CaF₂/n-Si с двойным изолятором. Конкретной задачей было выяснение характера изменений туннельного тока в режиме обратного смещения при добавлении слоя окисла. Интуитивно можно предвидеть, что появление SiO₂ повысит сопротивление пленки, т.е. ток при заданном смещении V всегда будет снижаться, но, как выясняется, ситуация более сложна.

2. Образцы с пленками CaF₂ и с SiO₂/CaF₂

Исследуемые образцы представляли собой двухэлектродные структуры. Ключевым технологическим этапом их изготовления являлось формирование диэлектрических слоев на умеренно легированных кремниевых подложках n -типа проводимости (концентрация доноров $N_D \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$) с кристаллографической ориентацией (111).

Выращивание пленок фторида со средней толщиной 1.5–2.0 нм осуществлялось методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Принципиальным моментом при этом было использование сравнительно низких (~ 250°C) температур роста, что позволило минимизировать число треугольных проколов, характерных для фторидов, формируемых при высокой температуре [2].

На некоторые пленки CaF₂ методом ионного распыления наносился слой диоксида. Его толщина строго не задавалась и составляла единицы нм. В порядке примечания отметим, что, как выяснилось в процессе работы,

при длительном — несколько недель и более — хранении образцов в лаборатории без намеренно нанесенного SiO₂ их поведение становилось качественно близким к поведению структур с двухслойным диэлектриком (вероятно, имело место доокисление из-за доступа воздуха).

Также посредством ионного распыления наносились металлические контакты, состоящие из 5 нм Ti и 30 нм Au.

3. Измерения. Основная особенность вольт-амперных характеристик

Выполнялись измерения статических характеристик образцов при положительном смещении подложки V относительно металла. Как уже отмечалось, в МДП-структурах с фторидом кальция, равно как и с другими диэлектриками, основной практический интерес представляет режим обратного смещения, т.е. такой полярности, при которой на интерфейсе диэлектрик/подложка индуцируется инверсионный слой, в данном случае дырочный. Задачей являлось сравнение поведения структур только со слоем фторида и с дополнительным слоем оксида при указанной полярности.

Было обнаружено, что измеряемые вольт-амперные характеристики (ВАХ) нередко имеют следующую особенность. При относительно невысоких напряжениях V , до $\sim 2-3$ В, ток через образец с двойным диэлектрическим слоем (SiO₂/CaF₂) значительно ниже, чем в образце с одним CaF₂, однако при увеличении V уровень тока в структуре с SiO₂/CaF₂ оказывается выше, примерно на порядок (рис. 1). Если снижение тока на начальном участке в структуре металл/SiO₂/CaF₂/n-Si, в сравнении с однослойной структурой, воспринимается естественно

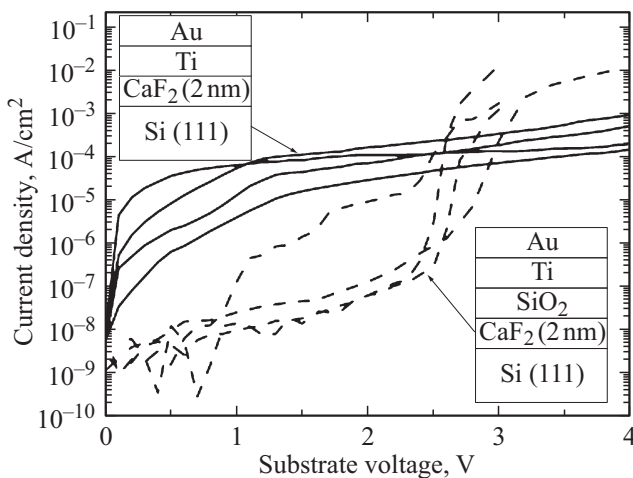


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных ВАХ МДП-структур металл/SiO₂/CaF₂/Si и металл/CaF₂/Si с одинаковой толщиной фторида (для нескольких образцов). При сравнительно высоких напряжениях ток в случае двухслойного барьера неожиданно оказывается больше.

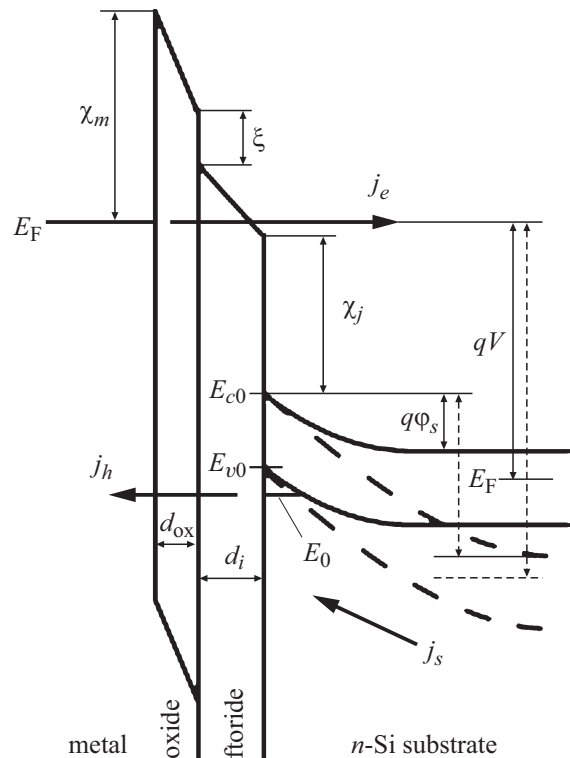


Рис. 2. Зонная диаграмма структуры с фторидом и окислом. Профиль зон в Si отвечает ситуации, близкой к равновесию (сплошные линии) и сильному неравновесию (пунктир) — на вставке рис. 4 эти две ситуации отвечают сегментам 1 и 2 соответственно.

и не вызывает никаких вопросов, то увеличение тока в определенной области более высоких напряжений представляется, на первый взгляд, парадоксальным и требует объяснения.

4. Вспомогательное моделирование

Для достижения понимания ситуации было осуществлено вспомогательное полуколичественное моделирование.

Выделим его важнейшие моменты, актуальные применительно к изучаемым системам. Туннельный ток $j = j_e + j_h$ состоит из дырочной (уровень E_0 валентной зоны Si — металл, рис. 2) и электронной (металл — зона проводимости Si) компонент, являющихся токами неосновных и основных носителей: $j_{\min} = j_h$ и $j_{\max} = j_e$. Для простоты примем, что перенос электронов происходит преимущественно в kt -окрестности (kt — тепловая энергия) энергии Ферми E_F , тогда известное выражение [4] для тока j_e примет вид:

$$j_e = 4\pi q m_0 (kt)^2 h^{-3} T_e(E_F). \quad (1)$$

Основной вклад в поле в диэлектрике, ввиду малости N_D , дают дырки, при этом энергию их уровня относительно дна валентной зоны Si на интерфейсе можно

записать как

$$E_0 = \frac{55}{32} \sqrt[3]{\frac{9}{11}} \left(\frac{q^2 \hbar N_s}{\varepsilon_0 \varepsilon_s \sqrt{m_z}} \right)^{2/3}, \quad N_s = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_i F_i}{q}, \quad (2)$$

т.е. по формуле из работы [5] в пренебрежении зарядом доноров (здесь N_s — двумерная плотность дырок, m_z — их масса). Соответственно, ток дырок находится как

$$j_h = q N_s (E_0/h) T_h(E_{v0} - E_0). \quad (3)$$

В формулах для компонент тока фигурируют вероятности туннельного прохождения. Они записываются несколько по-разному для j_e и j_h :

$$T_e(E) = \exp \left[-2\hbar^{-1} \left(\int \sqrt{2m_{ei}(E_{ci}(z) + m_0 m_{ei}^{-1} \Delta E - E)} dz + \int \sqrt{2m_{eox}(E_{eox}(z) + m_0 m_{eox}^{-1} \Delta E - E)} dz \right) \right], \quad (4)$$

$$T_h(E) = \exp \left[-2\hbar^{-1} \left(\int \sqrt{2m_{ei}(E_{ci}(z) - E)} dz + \int \sqrt{2m_{hox}(E - E_{vox}(z))} dz \right) \right]. \quad (5)$$

Различие в том, что для туннелирования из металла в зону проводимости эффективно учтено наличие большого по величине, при ориентации Si(111), поперечного волнового вектора электрона, для чего введен член с

$$\Delta E = \Delta E_0 \exp[-(E_F - E_{c0})/E_s], \quad (6)$$

где $\Delta E_0 = 2.44$ эВ, а $E_s = 1$ эВ. Такая формула опробована нами в работе [6]. Высоты барьеров обозначены на рис. 2. Значения параметров: эффективные массы в окисле $m_{eox} = 0.42m_0$, $m_{hox} = 0.33m_0$, во фториде: $m_{ei} = 1.0m_0$, разрывы зон: $\xi = 0.77$ эВ, $\chi_i = 2.38$ эВ [7]; проницаемости $\varepsilon_{ox} = 3.9$ (SiO_2), $\varepsilon_i = 8.43$ (CaF_2), $\varepsilon_s = 11.9$ (Si). Туннелирование через CaF_2 всегда осуществляется через верхний барьер $E_{ci}(z)$.

5. Причины роста тока при добавлении SiO_2

По нашему мнению, возрастание тока при добавлении окисла может быть вызвано двумя не взаимоисключающими причинами.

Во-первых, как отмечалось нами ранее, при деформации двухслойного барьера он может стать более туннельно-прозрачным, нежели однослойный [8]. Действительно, если, ради простоты, пренебречь изгибом зон $q\phi_s$ в Si и не рассматривать компоненту j_h , то легко видеть (см. вставку на рис. 3), что при высоких напряжениях V будет „работать“ лишь окисная часть туннельного барьера, где эффективная масса меньше. На рис. 3 построены кривые $j(V)$, рассчитанные без учета изгиба; получается, что в некотором диапазоне

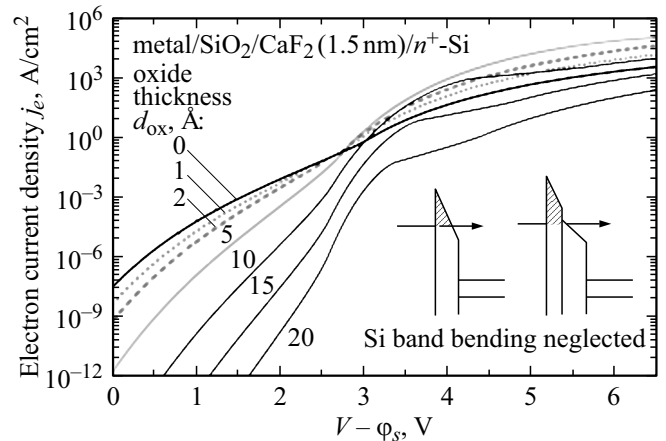


Рис. 3. Рассчитанный электронный туннельный ток в МДП-структурах металл/ $\text{CaF}_2/n\text{-Si}$ и металл/ $\text{SiO}_2/\text{CaF}_2/n\text{-Si}$ в пренебрежении изгибом зон в кремнии. При сравнительно высоких напряжениях предсказываются большие токи в двухслойном случае, что связано с деформацией туннельного барьера, показанной на вставке (одно из возможных объяснений экспериментального результата рис. 1).

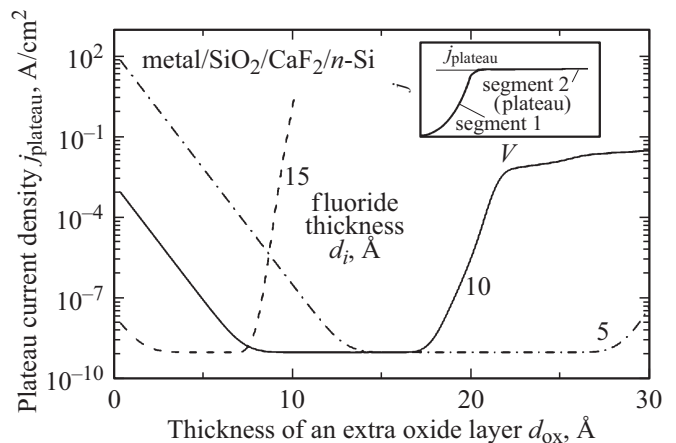


Рис. 4. Рассчитанный ток через обратносмещенную МДП-структуру металл/ $\text{SiO}_2/\text{CaF}_2/n\text{-Si}$ на плато; режимы начального роста тока и плато помечены на вставке. Ток термогенерации положен равным 10^{-9} А/см², качественная картина от этой величины не зависит. Ток „полочки“ в некотором диапазоне толщин окисла может быть больше, чем без окисла (одно из возможных объяснений результата рис. 1).

изменения параметров указанная деформация барьера могла бы объяснить эффект.

Во-вторых, известно, что в МДП-структурах может наблюдаться замедление роста тока с напряжением в режимах обеднения/инверсии [9]. Это обусловлено нехваткой неосновных носителей, которые создаются термо- или фотогенерацией в толще Si, поставляются к интерфейсу (ток j_s) и расходуются на обеспечение утечки j_h (рис. 2). Напряжение на диэлектрике при заданном V устанавливается таким, чтобы обеспечивался баланс $j_s = j_{\min}$. ВАХ состоит из двух сегментов

(см. вставку на рис. 4): до какого-то смещения поле в диэлектрике и ток резко растут (при этом $q\varphi_s$ мало, см. также рис. 2), а затем возникает „полочка“ или, иначе, „плато“ (где $q\varphi_s$ растет). Ток объем-интерфейс j_s , если он формируется термогенерацией, меняется в пределах от нуля до некоторого значения j_{s0} , как в обратносмещенном $p-n$ -переходе: подъему тока отвечает отношение $j_s < j_{s0}$, а „полочке“ — $j_s = j_{s0}$. Чтобы оценить значение тока на „полочке“

$$j_{\text{plateau}} = j_{e,\text{plateau}}(F_i, F_{\text{ox}}, d_i, d_{\text{ox}}) + j_{s0},$$

$$F_i|_{\text{ox}} = F_i|_{\text{ox}}|_{j_n=j_{s0}}, \quad (7)$$

следует сначала найти величину полей $F_i, F_{\text{ox}} (= F_i \varepsilon_i / \varepsilon_{\text{ox}})$ в диэлектриках, соответствующих условию $j_{s0} = j_n$, задавшись некоторым фиксированным значением j_{s0} (скажем, 10^{-9} A/cm^2). Затем может быть вычислен ток j_e при уже найденных полях. Соответственно, появляется возможность проследить, каким образом меняется ток „полочки“ при заданной толщине фторида (скажем, $d_i = 1.5 \text{ nm}$) и изменяющейся толщине окисла d_{ox} от нуля до нескольких нм. Так как зависимости компонент тока от полей имеют сложный и различный для j_e и j_n вид, ток плато будет сильно зависеть от параметров материалов.

Предсказываемая зависимость тока j_{plateau} от d_{ox} в системе металл/SiO₂/CaF₂/n-Si немонотонна (рис. 4). Имеются как участки спада тока с толщиной, так и участки роста. Спад тока при малых толщинах SiO₂ объясняется тем, что серьезных изменений полей не происходит, а вероятность T_e снижается с толщиной. Дальнейший резкий рост j_{plateau} в определенном диапазоне толщин связан с начинающимся ростом поля в диэлектриках (ясно, что в режиме прямого туннелирования при более толстом окисле один и тот же термоток j_{s0} способен поддержать более сильное поле). Следовательно, с ростом d_{ox} электроны инжектируются при повышенных полях F_{ox}, F_i и, что еще важнее, с более высокими энергиями, а такой процесс характеризуется все более высокой вероятностью T_e по мере нарастания разности $E_F - E_{c0}$, так как снижается роль фактора ΔE . Как видно, появление окисла (замена $d_{\text{ox}} = 0$ на некоторое конечное число) вполне может привести к увеличению тока j_{plateau} .

6. Экспериментальные данные и их интерпретация

Из рассуждений предыдущего раздела следует, что для идентификации первого механизма, объясняющего превышение тока в случае SiO₂/CaF₂ деформацией барьера, более удобны условия с малым изгибом зон в кремнии, т.е. сегмент 1 (помеченный на вставке к рис. 4). В то же время для реализации второго механизма, в рамках

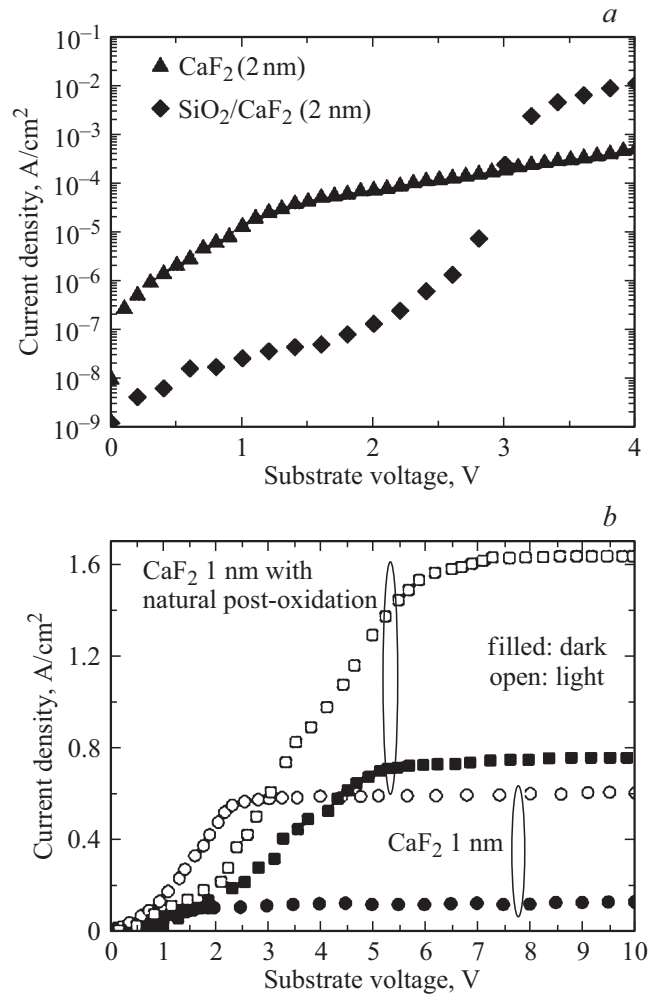


Рис. 5. Сравнение измеренных вольт-амперных характеристик МДП-структур металл/SiO₂/CaF₂/n-Si и металл/CaF₂/n-Si: *a* — намеренно окисленные образцы, в образцы, претерпевшие естественное окисление. Сплошные линии — в темноте, пунктирные (рис. 5, *b*) — при освещении. При низких напряжениях ток через двухслойный диэлектрик меньше, а при высоких — больше. Смена тенденции может произойти как на участке подъема тока (сегмент 1, рис. 5, *a*), так и на „полочке“ (сегмент 2, рис. 5, *b*).

которого превышение тока связывается с сосуществованием электронной и дырочной компонент при нехватке неосновных носителей, нужен именно сегмент 2.

Наблюдавшиеся варианты измеряемых ВАХ („+“ на Si) конкретизированы на рис. 5, *a, b*. Отметим, что в качестве двухслойных структур для рис. 5, *a* использованы намеренно окисленные образцы [8], а для рис. 5, *b* — претерпевшие естественное доокисление, хотя уточнение непринципиально: эффект не был связан со способом появления окисла. Как мы уже видели на рис. 1, величина тока в структурах металл/SiO₂/CaF₂/Si при высоких напряжениях оказывается больше, чем в структурах металл/CaF₂/Si с фторидом той же толщины. Имели место как случаи, когда ток в двухслойной струк-

туре становился больше на участке подъема (рис. 5, *a*), так и другие случаи, когда точка пересечения ВАХ располагалась на токовой „полочке“ (рис. 5, *b*). Различие между образцами может быть вызвано различием темпа термической генерации носителей, в результате чего при одном и том же значении V какие-то образцы находятся в режиме 1, а какие-то в режиме 2. Заметим, что на рис. 5, *a* (в отличие от рис. 5, *b*) использован логарифмический масштаб, т.е. правее $V = 1$ В стабилизации тока не происходит, как это может показаться.

Соответственно, можно сделать вывод, что и механизм, связанный с деформацией барьера (показанный на рис. 3), и механизм, связанный с особенностями поведения тока неосновных носителей (рис. 4), являются реальными. Как бы то ни было, неожиданный эффект увеличения тока в случае двухслойной пленки, по сравнению с однослойной, находит достаточно простое объяснение. Конечно, все это лишь качественно объясняет увеличение тока, поскольку не вполне ясна степень сохранения поперечного волнового вектора в реальной структуре.

Понятно, что аналогичные особенности могут появиться и для других комбинаций диэлектриков, причем если механизм деформации туннельного барьера реализуем лишь в случае разных материалов, то увеличение тока полочки из-за изменения соотношения j_h и j_e в принципе не исключено и при утолщении однородного слоя.

7. Дополнительные замечания

Следует отметить одну техническую деталь, неактуальную применительно к ВАХ на рис. 5, но существенную при практической работе со многими подобными образцами. В случае сложных МДП-структур с новыми изолирующими материалами (где активная термическая генерация происходит не только в толще Si, но и на интерфейсе) сегмент 2 на ВАХ далеко не всегда имеет вид отчетливого плато, как на схематической вставке рис. 4 и 5, *b*. Бывает, что переход от 1 сегмента ко 2 проявляется лишь некоторым, возможно даже не вполне очевидным, изменением наклона ВАХ.

В таких случаях для приписания того или иного напряжения к сегменту 1 или 2 важен характер отклика структуры на внешнюю подсветку с энергией квантов, превосходящей ширину запрещенной зоны Si [10]. Фоточувствительность на сегменте 2 значительно сильнее, так как при освещении — из-за генерации неосновных носителей — уменьшается изгиб зон в полупроводнике, а резерв такого уменьшения велик на 2 сегменте и мал на 1.

Хотя на рис. 5, *b* разграничение сегментов понятно, указанный рисунок дополнен кривыми, зарегистрированными под освещением: выделяются участки слабого и сильного отклика на свет. При этом в случае

рис. 5, *a* фоточувствительность почти отсутствовала, как в самой левой части кривой на рис. 5, *b* (по сути весь представленный участок ВАХ на рис. 5, *a* относится к сегменту 1, а сегмент 2, возможно, появился бы при более высоких V , когда образец уже разрушается).

8. Заключение

В работе обнаружено, что добавление слоя окисла к слою фторида в туннельной МДП-структуре обеспечивает снижение нежелательного сквозного тока в диодном режиме только в диапазоне сравнительно малых напряжений, в то время как при высоких смещениях наблюдается, наоборот, рост тока. Предложены возможные объяснения такого поведения, учитывающие деформацию туннельного барьера, а также сосуществование электронной и дырочной компонент тока. Вероятно, оба указанных механизма могут действовать совместно.

Данный результат следует учитывать при осуществлении доокисления пленок фторида, практикующегося для повышения их сопротивления (при этом сохраняются преимущества кристаллического интерфейса). Кроме того, он может рассматриваться как любопытная особенность туннельных МДП-структур вообще, так как подобное поведение гипотетически возможно и при иных, нежели рассмотренные в работе, сочетаниях диэлектрических материалов.

Список литературы

- [1] M. Sugiyama, M. Oshima. *Microelectron. J.*, **27**, 361 (1996).
- [2] S. Watanabe, M. Maeda, T. Sugisaki, K. Tsutsui. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (4B), 2637 (2005).
- [3] A. Huang, X. Zhang, Y. Li, M. Wang, Z. Xiao. *J. Appl. Phys.*, **122**, 195702 (2017).
- [4] E.M. Vogel, K.Z. Ahmed, B. Hornung, W.K. Henson, P.L. McLarty, G. Lucovsky, J.R. Hauser, J.J. Wortman. *IEEE Trans. Electron Dev.*, **45** (6), 1350 (1998).
- [5] A.F. Shulekin, M.I. Vexler, H. Zimmermann. *Semicond. Sci. Technol.*, **14** (5), 470 (1999).
- [6] S.E. Tyaginov, Yu.Yu. Illarionov, M.I. Vexler, M. Bina, J. Cervinka, J. Franco, B. Kaczer, T. Grasser. *J. Comput. Electron.*, **13** (3), 733 (2014).
- [7] Ph. Avouris, R. Wolkow. *Appl. Phys. Lett.*, **55** (11), 1074 (1989).
- [8] Ю.Ю. Илларионов, А.Г. Банщиков, Н.С. Соколов, S. Wachter, М.И. Векслер. *Письма ЖТФ*, **44** (24), 150 (2018).
- [9] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) кн. 2, гл. 9.
- [10] B.C. Hsu, C.-Y. Liu, W.-T. Liu, H.-L. Chen. *IEEE Trans. Electron Dev.*, **48** (8), 1747 (2001).

Редактор А.Н. Смиронов

Change trends in the reverse current arising from a formation of an extra oxide layer in tunnel MIS diodes with calcium fluoride on Si(111)

A.G. Bانشchikov¹, Yu.Yu. Illarionov^{1,2}, M.I. Vexler¹, S. Wachter², N.S. Sokolov¹

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² Vienna University of Technology,
A-1040 Vienna, Austria

Abstract A comparison of currents flowing in the metal/CaF₂/*n*-Si and metal/SiO₂/CaF₂/*n*-Si structures with the same (about 1.5 nm) fluoride thickness has been performed under the reverse bias condition. It has been revealed that the current in case of the two-layer dielectric can be remarkably large in value, within certain voltage range. Such a somewhat unexpected behavior is supposed to originate from a coexistence of both electron and hole components of the current, as well as from the configuration of the SiO₂/CaF₂ barrier wherein the tunneling occurs. The results of measurements and explanatory simulation data are presented.