

©1995 г.

## ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ЦЕНТРОВ, ОБРАЗУЮЩИХ ГЛУБОКИЕ УРОВНИ ВО ФТОРИДЕ КАЛЬЦИЯ, ВЫРАЩЕННОМ НА КРЕМНИИ, ОТ РЕЖИМА МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

*Х.Альварес, Л.С.Берман, И.Н.Каримов*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 20 июля 1994 г. Принята к печати 26 июля 1994 г.)

Фторид кальция  $\text{CaF}_2$  выращивался на кремнии методом молекулярно-лучевой эпитаксии при различных температурах. Исследовано влияние условий выращивания на параметры центров, образующих глубокие уровни в  $\text{CaF}_2$  и на границе раздела  $n\text{-Si-CaF}_2$ . При выращивании двух первых монослоев при  $770^\circ\text{C}$  в  $\text{CaF}_2$  образуются центры с широким спектром постоянных времени перезарядки (до 10–20 ч), что является причиной гистерезиса вольт-фарадных характеристик. В образцах, у которых последующие монослои выращены при  $400^\circ\text{C}$ , эти центры перезаряжаются только после выдержки при напряжении, соответствующем обогащению приповерхностного слоя, в течение 2 ч. Отсутствие первых двух монослоев, выращенных при  $770^\circ\text{C}$ , приводит почти к полному исчезновению гистерезиса вольт-фарадных характеристик (при времени измерения порядка 100 с). Однако имеются центры, заполнение которых медленно (за десятки минут) изменяется при обогащении. При измерении вольт-фарадных характеристик такие центры, образующие глубокие уровни, проявляются как фиксированный заряд.

Фториды щелочно-земельных элементов ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ ) являются перспективными диэлектриками для ряда полупроводниковых приборов [1]. Однако высокая концентрация центров, образующих глубокие уровни (ГУЦ) на границе раздела с полупроводником и в объеме диэлектрика, является причиной разброса и нестабильности параметров полупроводниковых приборов с пленкой из этих элементов. Пути уменьшения концентрации ГУЦ анализируются в ряде работ, в частности для структур  $\text{Si-CaF}_2\text{-M}$  (где M — металл) — в работах [2–4]. Однако результаты этих работ и рекомендации по выбору оптимального режима выращивания  $\text{CaF}_2$  существенно различаются. В работах [5,6] исследованы вольт-фарадные характеристики и релаксации емкости туннельно-тонких МДП структур типа  $n\text{-Si-CaF}_2\text{-Au}$ , выращенных молекулярно-лучевой эпитаксией (МЛЭ). В настоящей работе исследовано влияние режима молекулярно-лучевой эпитаксии при выращивании  $\text{CaF}_2$  на кремнии на параметры ГУЦ в  $\text{CaF}_2$  и на границе раздела  $n\text{-Si-CaF}_2$ .

Для изготовления структур использовались пластины из кремния типа КЭФ-2 с ориентацией (111). Омический контакт к кремнию создавался диффузией фосфора на глубину порядка 1 мкм и последующим напылением Al. Перед выращиванием  $\text{CaF}_2$  проводилась стандартная химическая обработка поверхности (см., например, [7]). Монокристаллические слои  $\text{CaF}_2$  выращивались методом МЛЭ [7]. На  $\text{CaF}_2$  наносилось золото путем напыления в вакууме через маску ( $T < 100^\circ\text{C}$ ). Все пленки  $\text{CaF}_2$  оказались туннельно-тонкими. Были изготовлены 2 группы образцов.

Группа 1. На поверхности кремния были выращены 2 монослоя  $\text{CaF}_2$  при  $T = 770^\circ\text{C}$ , а последующие монослои — при температурах от 200 до  $400^\circ\text{C}$ . Толщина каждого монослоя  $3.18 \text{ \AA}$ .

Группа 2. Монослои  $\text{CaF}_2$  выращивались при температурах 500 и  $600^\circ\text{C}$ .

В таблице приведены температуры выращивания  $\text{CaF}_2$ , число монослоев, выращенных при данной температуре\*, а также основные результаты измерений.

### Методика измерений

Использовались методы вольт-фарадных характеристик (ВФХ) и изотермической релаксации емкости на частоте  $f = 100 \text{ кГц}$ . Измерительная установка описана в работе [8]. Измерения выполнялись при  $T \approx 300 \text{ К}$ . При измерении ВФХ скорость изменения напряжения  $dV/dt = 32 \text{ мВ/с}$  (за исключением случаев, где указаны другие условия измерения). Измерения ВФХ выполнялись двумя способами: I — выдержка при  $V = 0$  в течение  $t = 24 \text{ ч}$ , а затем переключение от нуля до напряжения, соответствующего обогащению приповерхностного слоя, и изменение напряжения от обогащения к обеднению приповерхностного слоя и обратно; II — после операции I проводилась выдержка при напряжении  $V = 1.5 \text{ В}$ , соответствующем обогащению, в течение  $t = 2 \text{ ч}$ , затем изменение напряжения от обогащения к обеднению и обратно.

При отсутствии петли гистерезиса на ВФХ зависимости потенциала поверхности  $\psi_s$  от напряжения  $V$  на структуре, а также зависимости плотности поверхностных состояний  $N_{ss}$  от потенциала  $\psi_s$  определяются для  $n$ -полупроводника при  $\psi_s > \psi_s^{cr}$  методом низкочастотных (НЧ) ВФХ [9,10], а при  $\psi_s < \psi_s^{cr}$  — методом высокочастотных (ВЧ) ВФХ [10,11], где  $\psi_s^{cr}$  — некоторый критический потенциал поверхности, определяемый из условия  $2\pi f\tau_n = 1$ ,  $\tau_n$  — время термоэмиссии электронов с поверхностных состояний.

Отсутствие петли гистерезиса ВФХ означает, что (при заданном значении  $dV/dt$ ) заряд ГУЦ или успеваеет следовать за постоянным напряжением или, наоборот, сохраняет начальное заполнение. В последнем случае ГУЦ проявляются как фиксированный заряд. Для тех образцов, у которых отсутствует гистерезис ВФХ, мы использовали методы НЧ ВФХ и ВЧ ВФХ для определения зависимостей  $\psi_s(V)$  и

\* Для группы образцов 1 — после нанесения двух первых монослоев при  $770^\circ\text{C}$ .

Группа образцов	Под-группа	$T, ^\circ\text{C}$	$n$	$V_{FB}(I \leftarrow -),$ В	$V_{FB}(I \rightarrow),$ В	$\Delta N_t(I),$ $10^{12} \text{ см}^{-2}$	$V_{FB}(II \leftarrow -),$ В	$V_{FB}(II \rightarrow),$ В	$\Delta N_t(II),$ $10^{12} \text{ см}^{-2}$
1	1-1	200	13	0.55	0.45	0.75	0.10	0.00	0.75
	1-2	300	13	0.50	0.30	1.5	0.70	0.40	2.2
	1-3	400	12	0.80	80	< 0.4	-0.30	0.20	-4.0
2	2-1	500	13	0.25	0.25	< 0.4	-0.15	-0.20	0.4
	2-2	600	13	0.85	0.85	< 0.4	1.00	1.00	< 0.4

*Примечание.*  $T$  — температура выращивания  $\text{CaF}_2$ ,  $n$  — число монослоев, выращенных при этой температуре. Обозначения в скобках соответствуют способу измерения: (I  $\leftarrow$ ) — способ I, изменение напряжения от обогащения к обеднению; (I  $\rightarrow$ ) — способ I, обратный ход; (II  $\leftarrow$ ) — способ II, изменение напряжения от обогащения к обеднению; (II  $\rightarrow$ ) — способ II, обратный ход.  $V_{FB}$  — напряжение плоских зон;  $\Delta V_{FB}$  — изменение напряжения плоских зон после измерения ВФХ, т.е. ширина петли гистерезиса ВФХ при  $V_{FB} = 0$ ;  $\Delta N_t = \epsilon \Delta V_{FB} / qd$  — изменение концентрации ГУП в  $\text{CaF}_2$  после измерения ВФХ (пересчитанное к поверхности кремния), где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость  $\text{CaF}_2$ ,  $d$  — толщина  $\text{CaF}_2$ .

$N_{ss}(\psi_s)$ , хотя при наличии ГУЦ в диэлектрике невозможно разграничить интервалы измерений высокочастотной и низкочастотной емкостей. В этом случае целесообразно ввести понятие эффективной плотности состояний ГУЦ  $N_i^{\text{eff}} = dQ_i^{\text{eff}}/d\psi_s$ , где  $Q_i^{\text{eff}}$  — эффективный заряд ГУЦ в диэлектрике и на поверхностных состояниях (см. формулу (6) из работы [6]), т.е. значение  $N_i^{\text{eff}}$  определяется той частью заряда  $Q_i^{\text{eff}}$ , которая успевает следовать за постоянной составляющей потенциала поверхности.

## Результаты измерений и их обсуждение

Для всех образцов в стационарном состоянии (после выдержки в течение 24 ч при  $V = 0$ ) имеет место обеднение носителями заряда (т.е.  $\psi_s < 0$ ), что закономерно для барьера Шоттки  $Au-n\text{-Si}$ . Ни в одном из образцов не образуется инверсионного слоя.

Группа 1. Для образцов подгруппы 1-1 и 1-2 (см. таблицу) при измерении способом I имеет место гистерезис ВФХ, обусловленный

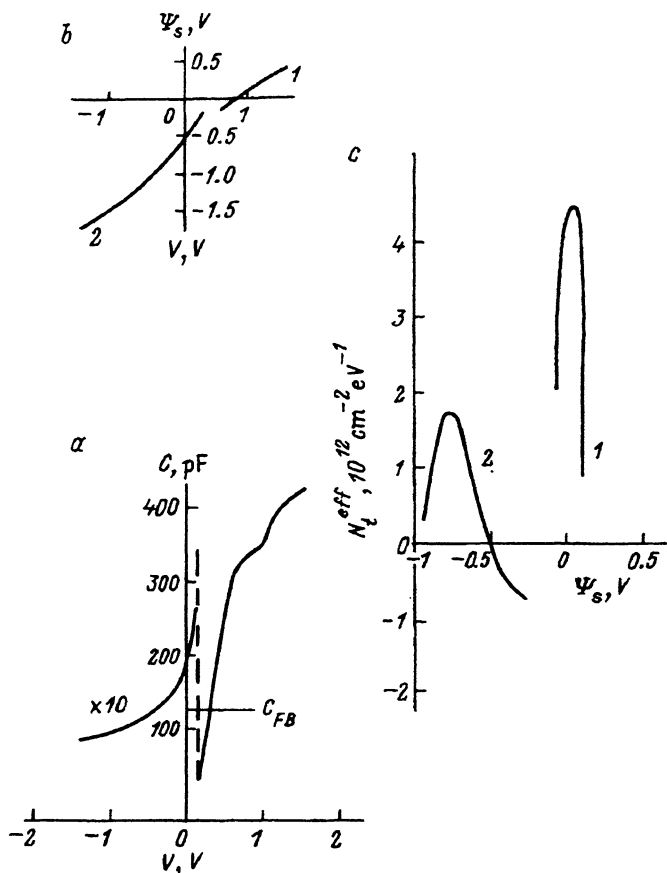


Рис. 1. Результаты измерений для образца подгруппы 1-3. *a* — вольт-фарадная характеристика (способ I), *b* — зависимость  $\psi_s(V)$ , *c* — зависимость  $N_i^{\text{eff}}(\psi_s)$ . Методы измерения: 1 — низкочастотной ВФХ, 2 — высокочастотной ВФХ.

инерционностью перезарядки ГУЦ в  $\text{CaF}_2$ . После измерения ВФХ значенные напряжения плоских зон  $V_{FB}$  сдвигается в сторону отрицательных напряжений, что обусловлено уходом электронов с ГУЦ. Для образцов подгруппы 1–3 петля гистерезиса отсутствует (рис. 1, *a*). Однако при увеличении  $dV/dt$  до 0.1 В/с (время измерения  $\approx 30$  с) на ВФХ появляется петля гистерезиса, а при дальнейшем увеличении  $dV/dt$  до 0.5 В/с и больше — снова исчезает. Следовательно, в диэлектрике имеются ГУЦ с постоянными времени перезарядки порядка 30 с, а при  $dV/dt = 32$  мВ/с заряды этих ГУЦ успевают следовать за постоянным напряжением. Относительно быстрая перезарядка ГУЦ показывает, что они перезаряжаются в тонком (по сравнению с толщиной диэлектрика) слое диэлектрика вблизи границы раздела полупроводник–диэлектрик. На ВФХ всех образцов подгруппы 1–3 при  $V \approx 0.9$  В имеется площадка, что указывает на высокую плотность поверхностных состояний в узком интервале энергий. На рис. 1, *b* приведена зависимость  $\psi_s(V)$ , а на рис. 1, *c* — зависимость  $N_t^{\text{eff}}(\psi_s)$  для этого образца. «Площадке» на ВФХ соответствует максимум  $N_t^{\text{eff}}$  при  $\psi_s \approx 0$ . Отрицательные значения  $N_t^{\text{eff}}$  при  $-0.5 < \psi_s < -0.2$  В означают, что в этом интервале  $\psi_s$  увеличение изгиба зон приводит не к уходу электронов с ГУЦ, а к заполнению ГУЦ электронами. Физическая модель, объясняющая этот процесс, рассмотрена в работе [6]. Имеется также максимум  $N_t^{\text{eff}}$  при  $\psi_s \approx -0.8$  В.

При измерении способом II во всех образцах группы 1 присутствует петля гистерезиса ВФХ, причем после измерения ВФХ в образцах подгрупп 1–1 и 1–2 имеет место сдвиг ВФХ в сторону отрицательных напряжений (уход электронов с ГУЦ), а в образцах подгруппы 1–3 — в сторону положительных напряжений (заполнение электронами ГУЦ) (см. также таблицу).

Для образцов группы 2 при измерении как способом I, так и способом II гистерезис почти отсутствует ( $\Delta V_{FB} < 0.1$  В) (см. таблицу). На рис. 2 приведены ВФХ образца подгруппы 2–1, измеренные способами I и II соответственно. После выдержки при  $V > 0$  значение  $V_{FB}$  смещается в сторону отрицательных напряжений, т.е. в  $\text{CaF}_2$  увеличивается положительный заряд. На рис. 2, *a* приведена также ВФХ при 80 К. В области обеднения она смещена относительно ВФХ при 300 К на 0.9 В в сторону положительных значений напряжений, что соответствует концентрации «замороженных» ГУЦ, приведенной к поверхности кремния,  $\Delta N_t = 7 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Конгруэнтность ВФХ при 300 и 80 К при обеднении указывает на малую концентрацию ГУЦ, перезаряжающихся при обеднении при 300 К. Кажущееся противоречие (малая концентрация ГУЦ, перезаряжающихся при 300 К, и высокая концентрация ГУЦ, замороженных при 80 К) объясняется тем, что при 300 К не перезаряжаются ГУЦ с уровнями ниже демаркационного уровня  $E^*$  [6]. Следовательно, отсутствие гистерезиса ВФХ не является критерием малой концентрации ГУЦ в диэлектрике, таким критерием может служить сдвиг ВФХ в широком интервале температур.

Зависимости  $C^{-2}$  от  $V$  ( $C$  — измеренная емкость) для того же образца при 300 и 80 К в области обеднения близки к прямым и почти параллельны, поэтому определение концентрации фосфора в базе по их наклону дает близкие значения  $N_p = (0.25 - 0.27) \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>.

При измерении способом I при 300 К на ВФХ при  $V \approx 1$  В имеется площадка, что указывает на высокую плотность состояний ГУЦ в

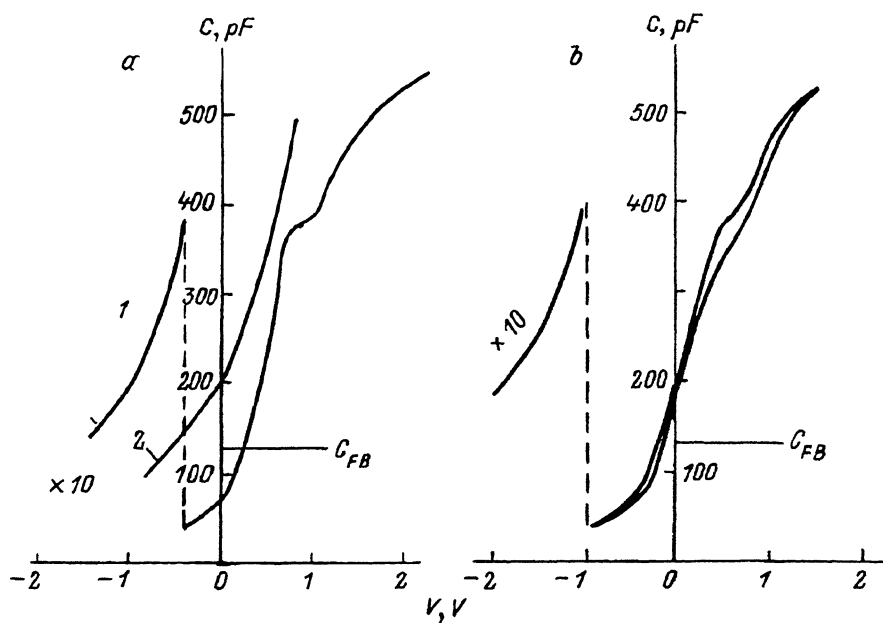


Рис. 2. Вольт-фарадные характеристики образца подгруппы 2-1. а — способ I, температура измерений  $T$ , К: 1 — 300, 2 — 80; б — способ II,  $T = 300$  К.

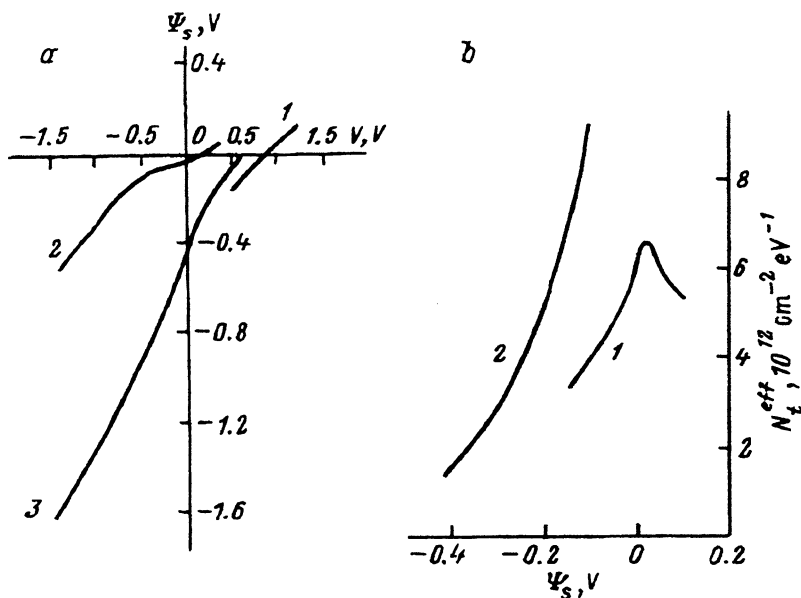


Рис. 3. Результаты измерений для образца подгруппы 2-1. а — зависимости  $\psi_s(V)$ , температура измерений  $T$ , К: 1, 2 — 300, 3 — 80; б — зависимости  $N_t^{\text{eff}}(\psi_s)$ ,  $T = 300$  К. Методы измерения: 1 — низкочастотной ВФХ; 2, 3 — высокочастотной ВФХ.

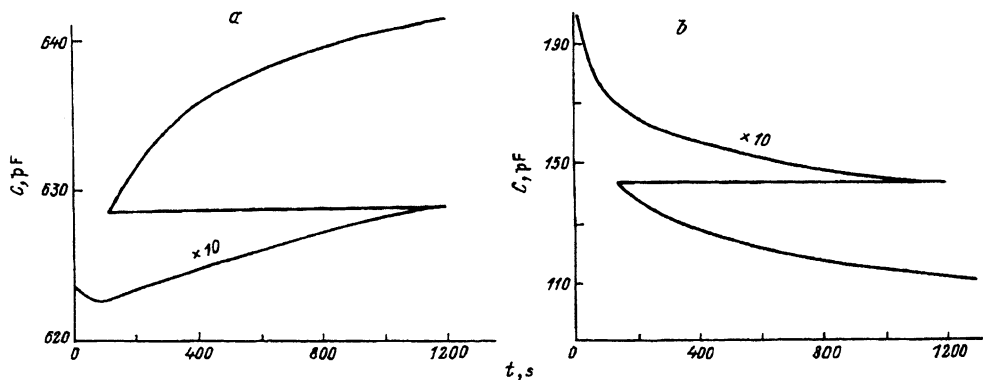


Рис. 4. Результаты измерений для образца подгруппы 2-1. Временная зависимость емкости: *a* — после переключений от 0 до 1.5 В (после выдержки при  $V = 0$ , 24 ч), *b* — после переключения от 1.5 В до 0 (после выдержки при  $V = 1.5$  В, 2 ч).

узком интервале энергий. На рис. 3, *a* приведена зависимость  $\psi_s(V)$ , а на рис. 3, *b* — зависимость  $N_t^{\text{eff}}(\psi_s)$  для этого образца. На рис. 3, *a* приведена также зависимость  $\psi_s(V)$  при 80 К; в области обеднения она более резкая, чем при 300 К, так как при 80 К заряды большинства ГУЦ заморожены.

На рис. 4, *a* приведена зависимость  $C(t)$  для образца подгруппы 2-1 при 300 К после переключения от 0 до 1.5 В (после выдержки в течение 24 ч при  $V = 0$ ). Возрастание емкости показывает, что преобладает уход электронов из  $\text{CaF}_2$ . Это возрастание приводит к сдвигу ВФХ в сторону отрицательных напряжений (ср. рис. 2, *a* и 2, *b*). На рис. 4, *b* приведена зависимость  $C(t)$  для того же образца после переключения

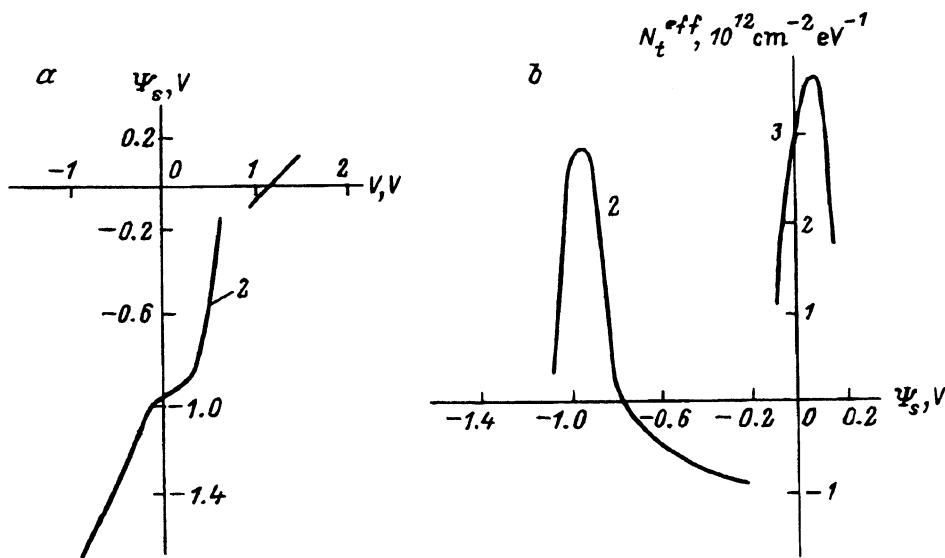


Рис. 5. Результаты измерений для образца подгруппы 2-2,  $T = 300$  К. *a* — зависимости  $\psi_s(V)$ , *b* — зависимости  $N_t^{\text{eff}}(\psi_s)$ . Методы измерений: 1 — низкочастотной ВФХ, 2 — высокочастотной ВФХ.

от 1.5 В до 0 (после выдержки в течение 2 ч при  $V = 1.5$  В). Уменьшение емкости показывает, что в  $\text{CaF}_2$  преобладает захват электронов. Физическая модель, объясняющая эти процессы, дана в работе [6].

На рис. 5,а приведена зависимость  $\psi_s(V)$ , а на рис. 5,б — зависимость  $N_t^{\text{eff}}(\psi_s)$  для образца подгруппы 2-2 (измерение по способу I). Имеются максимумы  $N_t^{\text{eff}}$  при  $\psi_s \approx 0.1$  В и при  $\psi_s \approx -0.9$  В, а также интервал отрицательных значений  $N_t^{\text{eff}}$  при  $-0.2 \text{ В} > \psi_s > -0.7 \text{ В}$ .

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. При выращивании первых двух монослоев при  $770^\circ\text{C}$  в  $\text{CaF}_2$  образуются ГУЦ с широким спектром постоянных времени перезарядки (до 10–20 ч), что является причиной гистерезиса ВФХ. В образцах, у которых последующие слои выращены при  $400^\circ\text{C}$ , эти ГУЦ перезаряжаются только после выдержки при обогащении приповерхностного слоя.

2. Отсутствие первых монослоев, выращенных при  $770^\circ\text{C}$ , приводит к почти полному исчезновению гистерезиса ВФХ. Однако имеются также ГУЦ, заполнение которых медленно (за десятки минут) изменяется при обогащении. При измерении ВФХ эти ГУЦ проявляются как фиксированный заряд. Вопрос о физической природе ГУЦ в  $\text{CaF}_2$  является задачей дальнейшего исследования.

Авторы выражают признательность Н.С. Соколову, А.Ф. Шулекину и М.И. Векслеру за обсуждение вопроса и полезные советы.

#### Список литературы

- [1] L.J. Showalter, R.W. Fathauer. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**, 1026 (1986).
- [2] F. Radpour, R. Singh, W.L. Kirsa, P. Chou, M. Rahmati, C.F. Chen, J. Narayan. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, 1363 (1988).
- [3] R.W. Farhhauer, L.J. Showakter. *J. Electron. Mater.*, **16**, 169 (1987).
- [4] C.C. Cho, T.S. Kim, B.E. Gnade, H.Y. Liu. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 338 (1992).
- [5] Х. Альварес, Л.С. Берман, В.А. Борович, И.В. Грехов, И.Н. Каримов, Н.С. Соколов. *ФТП*, **28**, 346 (1994).
- [6] Х. Альварес, Л.С. Берман, И.Н. Каримов. *ФТП*, **28**, 1488 (1994).
- [7] С.В. Гастев, С.В. Новиков, Н.С. Соколов, Н.Л. Яковлев. *Письма ЖЭТФ*, **13**, 961 (1987).
- [8] Л.С. Берман, А.Д. Ременюк, М.Г. Толстобров. *Препринт № 974, ФТИ АН СССР (Л., 1985)*.
- [9] C.N. Berglund. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **ED-13**, 701 (1966).
- [10] E.N. Nicollian, J.K. Brews. *MOS (Metal-Oxide-Semiconductor). Physics and Technology* (1982).
- [11] A.P. Gorban, V.G. Litovchenko, P. Ch. Peikov. *Phys. St. Sol. (a)*, **10**, 289 (1972).

Редактор Т.А. Полянская

**The dependence of parametrs of the deep-level centers in calcium fluoride on silicon on the regime of moleculer-beam epitaxy**

*Kh. Alvares, L.S. Berman, I.N. Karimov*

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia