

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУР Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si(111) С СУПЕРТОНКИМИ (МЕНЕЕ 20 НМ) СЛОЯМИ CaF<sub>2</sub>, ВЫРАЩЕННЫМИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

© Х.К.Альварес, М.И.Векслер, И.В.Грехов,  
Н.С.Соколов, А.Ф.Шулекин

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 29 июня 1995 г. Принята к печати 6 июля 1995 г.)

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии получены структуры Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si(111) с толщиной пленки CaF<sub>2</sub>  $d$  от 1.9 до 20.9 нм. Диэлектрическая прочность выращенных слоев фторида составляет  $(4-5) \cdot 10^6$  В/см при  $d < 6$  нм и порядка  $1.5 \cdot 10^6$  В/см при  $10 \text{ нм} < d < 20$  нм. Снижение прочности с ростом толщины связывается с частичной «релаксацией» слоя CaF<sub>2</sub>. Приведены вольт-амперные характеристики структур Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si(111). Показано, что ток в этих структурах состоит только из электронной компоненты. Объяснено отсутствие фоточувствительности у исследуемых структур для малой энергии фотонов (менее 3 эВ).

### Введение

Интерес к монокристаллическим пленкам флюорита CaF<sub>2</sub> на кремнии объясняется возможностью создания с использованием сочетания этих материалов сложных многослойных гетероэпитаксиальных структур. Данная возможность основывается на сходстве кристаллических структур и близости постоянных решеток CaF<sub>2</sub> и Si [1].

Область толщин CaF<sub>2</sub> менее 20 нм является весьма важной для изучения по нескольким причинам. Во-первых, исследование диапазона толщин около 10 нм позволяет определить, насколько реально использование сверхтонких монокристаллических пленок CaF<sub>2</sub> в качестве подзатворного диэлектрика в полевых транзисторах. С другой стороны, область 2–4 нм может представлять самостоятельный интерес для получения в системе Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si туннельных МДП инжекторов горячих электронов [2]. Наконец, именно рассматриваемая область наиболее важна для изучения условий псевдоморфного роста флюорита при высокой температуре и оценки толщины, при которой возникают дислокации несоответствия.

Предметом изучения в настоящей работе являются электрические свойства структур  $\text{Au}/\text{CaF}_2/n\text{-Si}$  с толщиной слоя  $\text{CaF}_2$  в диапазоне (2–20) нм. Немногочисленные данные по электрофизическим характеристикам пленок фторидов на кремнии, известные из литературы [3,4], относятся к значительно более толстым (порядка 40 нм) слоям. Для структур с толщиной  $\text{CaF}_2$  около 10 нм изучены лишь фотоэмиссионные свойства [5].

## Изготовление структур $\text{Au}/\text{CaF}_2/n\text{-Si}$

Слой  $\text{CaF}_2$  выращивался методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках из кремния  $n$ -типа с удельным сопротивлением  $\rho = 5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  и ориентацией (111). После обезжиривания в органических растворителях, кислотно-перекисной и аммиачно-перекисной отмывок исходные пластины окислялись при  $1000^\circ\text{C}$  в сухом кислороде. Толщина термического окисла — около 200 нм. После этого окисел снимался в растворе  $\text{HF}$  (2%) и производилась обработка по методике, описанной в [6]. После загрузки пластин в камеру эпитаксиального роста с базовым давлением  $0.5 \cdot 10^{-9}$  Па производилась высокотемпературная очистка, после которой на экране дифрактометра быстрых электронов (ДБЭ) наблюдалась сверхструктура  $7 \times 7$ , типичная для атомно-чистой поверхности кремния.

Все структуры были выращены в три стадии. На первой стадии наносилось 3 монослоя (МС)  $\text{CaF}_2$  при температуре  $200^\circ\text{C}$ , на второй — производился отжиг пленки в течение 15 мин при линейном по времени увеличении температуры до  $700^\circ\text{C}$ , а на третьей стадии пленка дорастивалась до необходимой толщины при исходной температуре. Контроль толщины пленок осуществлялся по осцилляциям интенсивности дифракционной картины при двумерном росте пленок.

На поверхность  $\text{CaF}_2$  наносился золотой электрод напылением в вакууме через маску (при температуре менее  $100^\circ\text{C}$ ). Площадь электрода составляла  $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ .

## Характеристики исследуемых структур

На рис. 1 представлены типичные прямые (плюс на Au) и обратные статические вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур  $\text{Au}/\text{CaF}_2/n\text{-Si}$  при различных толщинах  $d$  пленки фторида  $\text{CaF}_2$ . Рис. 2 систематизирует данные по электрической прочности выращенных слоев. Как видно из рис. 1, форма ВАХ в прямом и обратном направлениях примерно одинакова. Это не является характерным для МДП систем, особенно с туннельно-тонким диэлектриком. Так, например, в очень распространенной системе  $\text{Al}/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$  прямые и обратные характеристики различаются радикально при любой толщине  $\text{SiO}_2$  [2,7].

В исследуемом диапазоне  $d$  для структур с  $\text{CaF}_2$  выделяются два «поддиапазона». При  $d$  менее 6 нм токи, протекающие через прибор в прямом направлении, несколько больше токов в обратном направлении при той же абсолютной величине напряжения, подаваемого на МДП структуру. Прямое напряжение деградации таких приборов пример-

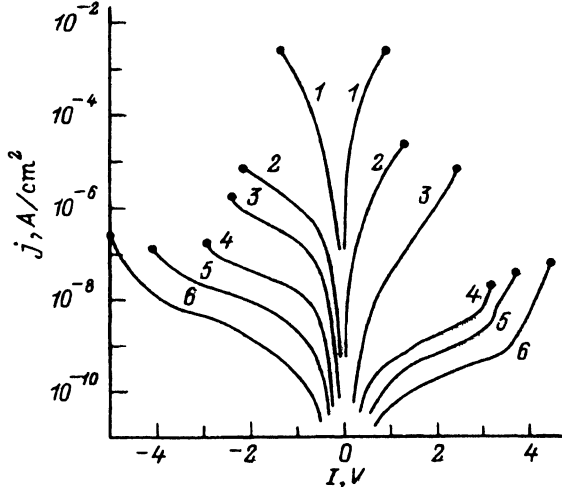


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики выращенных структур Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si(111). Напряжения деградации (прямое и обратное) обозначены точками. Толщина слоя CaF<sub>2</sub>  $d$ , нм: 1 — 1.9, 2 — 2.8, 3 — 4.3, 4 — 6.9, 5 — 10.9, 6 — 20.9.

но на 1 В меньше обратного. Поведение структур с  $d > 6$  нм заметно отличается: напряжения деградации при разной полярности примерно одинаково; обратные токи превосходят прямые. При этом диэлектрическая прочность фторида существенно уменьшается (см. рис. 2). Например, при увеличении толщины  $d$  от 6.9 до 20.9 нм (в 3 раза) напряжения пробоя возрастает менее чем в 2 раза. Шоле пробоя  $E_{br}$  пленок CaF<sub>2</sub> практически не зависит от толщины  $d$  при  $2 \text{ нм} < d < 6 \text{ нм}$  и составляет  $(4-5) \cdot 10^6 \text{ В/см}$ . В случае более толстых слоев ( $6 \text{ нм} < d < 20 \text{ нм}$ ) поле пробоя уменьшается до  $(1-2) \cdot 10^6 \text{ В/см}$ . После пробоя структуры необратимо изменяют свои характеристики.

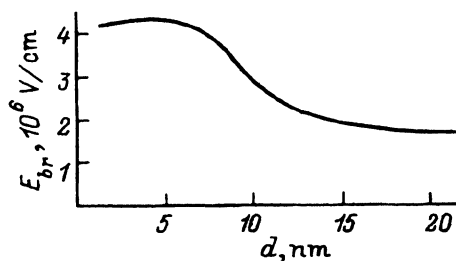
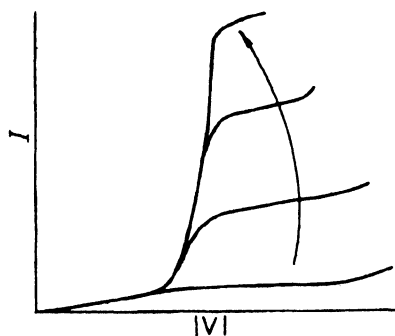


Рис. 2. Поле пробоя пленки CaF<sub>2</sub> в зависимости от ее толщины  $d$ .

Рис. 3. Типичное семейство фототранзисторных характеристик, наблюдающихся в системе Al/SiO<sub>2</sub>/n-Si (не в масштабе; конкретные значения токов и напряжений зависят от толщины диэлектрика).

Стрелкой показано возрастание интенсивности освещения.



Причиной, которая обычно вызывает радикальное отличие между поведением прямо- и обратносмещенной структуры с переносом неосновных носителей заряда (система Al/SiO<sub>2</sub>/n-Si и др.), является различие в распределении приложенного напряжения между диэлектриком и полупроводниковой подложкой при разной полярности смещения. При прямом смещении поверхность полупроводника всегда находится в условиях обогащения, в результате чего практически все приложенное напряжение падает на диэлектрике [7]. При приложении обратного смещения заметное падение напряжения на диэлектрике и, следовательно, условия для протекания тока обеспечиваются только при сильной инверсии поверхности полупроводника. В случае достаточно высокоомного (более 0.3–0.5 Ом·см) полупроводника роль заряда ионизированной примеси в создании поля в диэлектрике невелика по сравнению с ролью заряда инверсионного слоя. Сильная инверсия в свою очередь может поддерживаться лишь в том случае, если в толще полупроводника имеется источник неосновных носителей (дырок для n-Si), компенсирующий утечку неосновных носителей в металл, соответствующую величине напряжения на диэлектрике.

Во многих случаях такого внутреннего источника, как термическая генерация, оказывается недостаточно для поддержания сильной инверсии поверхности, в результате чего ток через структуру при обратном смещении оказывается существенно меньше, чем при прямом. Эффективным источником неосновных носителей может быть фотогенерация носителей при освещении структуры. Как следствие, при обратном смещении прибор может вести себя как фототранзистор (рис. 3) [2].

Другим возможным источником неосновных носителей (дырок для n-Si), обеспечивающим инверсию поверхности, является оже-ионизация полупроводника горячими электронами, в том случае, если инжекция осуществляется за счет прямого туннелирования [2] или по механизму Фаулера–Нордгейма [9].

Специфическим свойством системы с CaF<sub>2</sub> является исключительно резкая асимметрия энергетического барьера для носителей, создаваемого диэлектриком (рис. 4). Дырочная компонента туннельного тока должна быть весьма мала даже при очень малой толщине диэлектрического слоя. Ток через структуру при этом оказывается чисто электронным. Именно поэтому в отличие от большинства других МДП систем при обратном смещении напряжение  $U$  на CaF<sub>2</sub> с точностью примерно 1 В всегда равно приложенному смещению  $V$ . Действительно, как видно из рис. 4,

$$U = V - \frac{1}{q} (q\psi_s + \chi_e - \chi_m^+ + \Delta\phi) \simeq V - \psi_s. \quad (1)$$

Входящие в это выражение высоты барьеров и их величина указаны на рис. 4. Если перенос неосновных носителей заряда (дырок) через диэлектрик отсутствует, то высота барьера  $\psi_s$  составляет не более 1 В как при прямом, так и при обратном смещении. Однако  $\psi_s$  при прямом напряжении  $V$  меньше (на несколько десятых эВ), чем при том же по абсолютной величине обратном смещении [8]. Электронный ток через CaF<sub>2</sub> определяется величиной  $U$ .



валентной зоне) не зависят от  $d$ , а при большой толщине (50–100 нм и более) эффективная высота  $\chi_e$  уменьшается, что может быть связано с возникновением дефектов в виде дислокаций несоответствия для толщин более или порядка 50 нм.

Характеристики структур с более толстой пленкой  $\text{CaF}_2$  (более 6 нм) свидетельствуют, по-видимому, о качественном изменении слоя фторида, возможно, за счет постепенного срыва псевдоморфного роста и частичной «релаксации» слоя. В пользу такого вывода говорит и явное уменьшение диэлектрической прочности пленки. Кроме того, в отличие от диапазона толщин менее 6 нм ток, протекающий через структуру, не может быть описан как туннельный (ни как инжекция Фаулера–Нордгейма, ни тем более как прямое туннелирование); отличие как явное количественное, так и качественное (прямой ток больше обратного). По-видимому, протекание тока в таких структурах связано с переносом заряда по дефектам в частично релаксированной пленке  $\text{CaF}_2$  [3].

Если сравнить приведенные выше результаты по выращиванию  $\text{CaF}_2$  на  $\text{Si}(111)$  с известными из литературы данными, то можно констатировать, что достигнуто заметное улучшение качества слоя фторида. В частности, поле пробоя полученных пленок  $\text{CaF}_2$  толщиной 2–6 нм в несколько раз превосходит лучшие опубликованные результаты, относящиеся к тонким пленкам (порядка  $1.1 \cdot 10^6$  В/см [13]). Кроме того, как и следовало ожидать, электрическая прочность полученных тонких слоев фторида (2–20 нм) оказывается значительно выше, чем в случае ранее исследованных толстых, не псевдоморфных пленок (порядка  $10^5$  В/см при  $d \geq 40$  нм [4]).

### Заключение

Получены и исследованы структуры  $\text{Au}/\text{CaF}_2/n\text{-Si}$  с толщиной  $\text{CaF}_2$  от 1.9 до 20.9 нм. Показано, что диэлектрическая прочность псевдоморфных монокристаллических пленок фторидов толщиной менее 6 нм составляет  $(4-5) \cdot 10^6$  В/см (это значительно больше, чем известные данные для пленок  $\text{CaF}_2$ , в которых произошла релаксация упругих напряжений несоответствия кристаллических решеток). При дальнейшем увеличении толщины происходит ухудшение качества слоя за счет частичной релаксации упругих напряжений несоответствия. В исследованных структурах как при прямом, так и при обратном смещении практически все приложенное напряжение падает на диэлектрике, а ток — чисто электронный. Структуры не обладают фоточувствительностью для энергии фотонов менее 3 эВ; фоточувствительность появляется лишь как вторичное явление при обратном смещении прибора после его перегрузки по току.

### Список литературы

- [1] *Crystals with fluorite structure: electronic, vibrational and defect properties*, ed. by W. Hayes (Clarendon Press, Oxford, 1974).
- [2] И.В. Грехов, А.Ф. Шулекин, М.И. Векслер. ФТП, 27, 88 (1993).
- [3] А.А. Величко, С.К. Ноак. Обзоры по электрон. техн. Сер. 3. Микроэлектроника, вып. 7 (1986).
- [4] R.W. Fathauer, L.J. Schowalter. J. Electron. Mater., 16, 169 (1987).

- [5] F.J. Himpfel, F.U. Hillebrecht, G. Hughes, J.L. Jordan, U.O. Karlsson, F.R. McFeely, J.F. Morar, D. Rieger. *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 596 (1986).
- [6] A. Ishizaka, Y. Shiraki. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 666 (1986).
- [7] M.A. Green, J. Shewchun. *Sol. St. Electron.*, **17**, 349 (1974).
- [8] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) т. 1. [Пер. с англ.: S.M.Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley and Sons. N. Y., 1981)].
- [9] D.J. DiMaria, D. Arnold, E. Cartier. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2329 (1992).
- [10] P.V. Dressendorfer, R.C. Barker. *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 933 (1980).
- [11] D. Rieger, F.J. Himpfel, U.O. Karlsson, F.R. McFeely, J.F. Morar, J.A. Yarmoff. *Phys. Rev. B*, **34**, 7295 (1986).
- [12] V.V. Afanas'ev, S.N. Novikov, N.S. Sokolov, N.L. Yakovlev. *Microelectron Engineering*, **15**, 139 (1991).
- [13] L.V. Schowalter, R.W. Fathauer, F.A. Ponce, G. Anderson, Shin Hashimoto. *Mat. Res. Soc. Symp.*, **67**, 125 (1986).

Редактор Т.А. Полянская

## **Electrophysical characterization of Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si(111) structures with ultra-thin (less than 20 nm) CaF<sub>2</sub> layers grown by molecular-beam epitaxy**

*J.C.Alvarez, M.I.Vezler, I.V.Grekhov, N.S.Sokolov, A.F.Shulekin*

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

Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si(111) structures with a CaF<sub>2</sub> film thickness  $d$  from 1.9 to 20.9 nm were grown by molecular-beam epitaxy. The breakdown field of fluoride films is as high as  $(4-5) \times 10^6$  V/cm for  $d < 6$  nm and  $\sim 1.5 \cdot 10^6$  V/cm for  $10 \text{ nm} < d < 20$  nm. The decline of the breakdown field with the increase of  $d$  is supposed to occur due to partial «relaxation» of CaF<sub>2</sub> layers. The current-voltage characteristics of Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si(111) structures are presented. The current was shown to contain an electron component only. The insensitivity of studied structures to irradiation (with photon energy below 3eV) is explained.