

07

Резонансное туннелирование электронов и связанные с ним зарядовые явления в наноструктурах металл–окисел– p^+ -кремний

© М.И. Векслер¹, Г.Г. Карева², Ю.Ю. Илларионов^{1,3},
И.В. Грехов¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Старый Петергоф (Санкт-Петербург), Россия

³ Technische Universität Wien, Institut für Mikroelektronik, Gußhausstr. 29, A-1040 Vienna, Austria
E-mail: shulekin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 29 апреля 2016 г.

Измерены и теоретически проанализированы вольт-амперные характеристики наноструктур Al/термический или электрохимический $\text{SiO}_2(2-4 \text{ nm})/\text{сильнолегированный } p^+\text{-Si}$, функционирующих как резонансно-туннельный диод. Характеристики демонстрируют особенности в виде ступеней и пиков тока, обусловленные транспортом электронов между валентной зоной кремния и металлом через дискретные уровни квантовой ямы, создаваемой зоной проводимости $p^+\text{-Si}$ и межфазной границей $\text{SiO}_2/p^+\text{-Si}$. Рассмотрены также резонансное туннелирование через уровни поверхностных состояний и появление при определенных условиях заряда вблизи указанной границы.

Физика структур металл — тонкий окисел (например, SiO_2) — кремний изучена весьма детально. Многие вопросы, такие как анализ распределения электрических зарядов и напряжения, вычисление туннельных токов, можно считать решенными, если для конкретной системы определены параметры барьера [1,2]. Однако практически неисследованным в структурах металл–диэлектрик–полупроводник (МДП), даже с наиболее часто используемыми комбинациями материалов, остается явление резонансного туннелирования (РТ, англ.: resonant tunneling, RT) электронов.

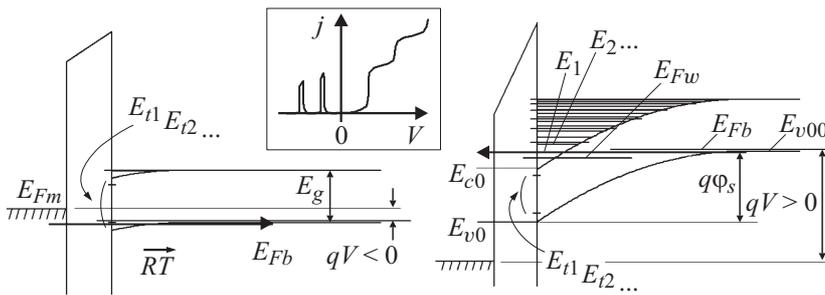


Рис. 1. Зонные диаграммы Al/SiO₂/p⁺-Si-РТД: правая — при напряжении активации первой подзоны E_1 , левая — при напряжении активации одного из ПС. Положение уровня Ферми E_{Fw} квантовой ямы определяется балансом токов поступления электронов в КЯ и их ухода из КЯ. Между зонными диаграммами помещен схематический рисунок ВАХ $j(V)$ РТД.

Это интересное явление было продемонстрировано нами в статьях [3,4]. Условия для него создавались при обеднении/инверсии МДП-наноструктуры, когда изгиб зон $q\phi_s$ в p^+ -Si достаточно велик: РТ происходит между валентной (v -) зоной кремния и металлом через уровни E_i ($i = 1, 2, \dots$) энергетической квантовой ямы (КЯ, англ.: quantum well, QW; рис. 1, правая диаграмма) [2]. Одним из барьеров выступает запрещенная зона p^+ -Si, другим — диэлектрик. Полупроводниковый барьер в образцах, изученных в [3,4], имел низкую туннельную прозрачность T_s по сравнению с окислом ($T_s \ll T_{ox}$).

В настоящей работе выполнен более полный анализ поведения образцов РТ-диодов (РТД) на базе МДП-структуры и дана интерпретация совокупности наблюдаемых особенностей. Для этого введено предположение, что в качестве дискретных уровней E_n , участвующих в РТ, могут выступать не только уровни КЯ, но и уровни E_{i1} иной природы, ассоциируемые с поверхностными состояниями (ПС) на границе раздела Si-диэлектрик [5]. Каждый из уровней E_n (отсчет — от E_{c0}) вовлечен в РТ при выполнении условия $q\phi_s - E_g > E_n$. Направление туннелирования диктуется соотношением энергий Ферми $E_{Fb|m}$ объема кремния и металла (рис. 1). Если $E_{Fb} > E_{Fm}$ ($V > 0$), то и эмиттер, и коллектор имеют большую энергетическую ширину, и активация уровня отражается ступенью тока на вольт-амперной характеристике (ВАХ).

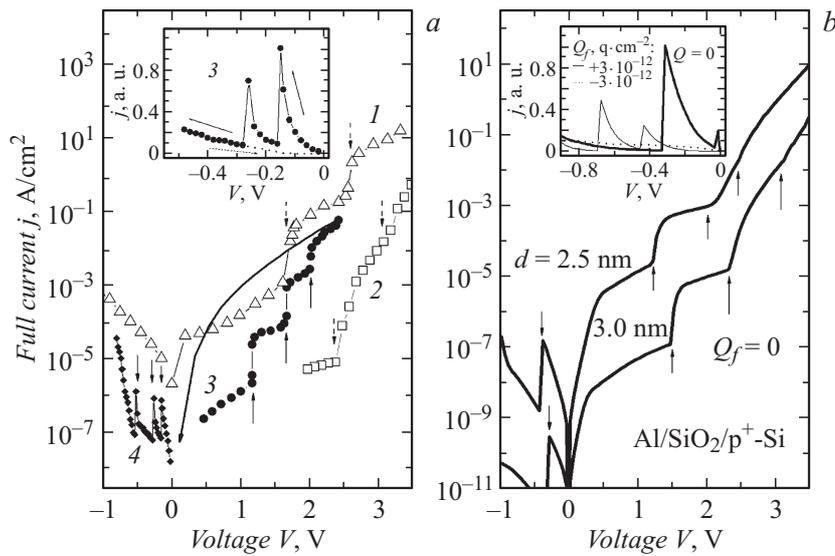


Рис. 2. Экспериментальные (а) и расчетные (b), качественно воспроизводящие форму экспериментальных, ВАХ $\text{Al/SiO}_2/p^+\text{-Si}$ (10^{19} cm^{-3})-РТД с нелинейностями в виде ступеней и пиков тока. РТД 1, 2 — с термическим окислом, 3, 4 — с электрохимическим; для образца 3 отмечался гистерезис. Напряжения активации РТ помечены вертикальными стрелками. На вставке: а — вариация числа пиков в зависимости от программы изменения напряжения; б — влияние заряда в окисле ($d = 3 \text{ nm}$) на число пиков тока.

При $E_{fb} < E_{fm}$ ($V < 0$) коллектором электронов служит узкая полоса свободных состояний ниже края v -зоны $E_{v\infty}$ объема Si, что вызывает пики тока на ВАХ. Схематически РТ-нелинейности показаны на рис. 1.

Описанные особенности поведения МДП-структур наблюдались в эксперименте. На рис. 2, а представлены ВАХ нескольких образцов $\text{Al/SiO}_2/p^+\text{-Si}$ ($N_A \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, напряжение плоских зон $V_{FB} \sim -1 \text{ V}$). Слой SiO_2 ($d \sim 2\text{--}4 \text{ nm}$) создавался сухим термическим окислением (700° , 30 min для образца 1 и 40 min для 2) или электрохимически (20°C для 3, 4). Качественно поведение структур при $V > 0$ не зависело от выбора технологии, но на участке $V_{FB} < V < 0$ пики более характерны для электрохимического окисла. Напряжение первого подъема тока

при $V > 0$ варьировалось от 1.0 до 2.5 V; с ростом толщины диэлектрика d подъем сдвигался вправо. Удавалось получать 2–3 ступени и до 3–5 пиков.

Для образцов с электрохимическим окислом было замечено, что число пиков при $V < 0$ может увеличиться, если перед этим структура участвовала в РТ при $V > 0$. Еще одной особенностью является гистерезис ВАХ, типичный для структур с относительно толстым (≥ 3 –4 nm) SiO_2 и нехарактерный для более тонких диэлектриков. Соответствующий пример дает образец 3 (рис. 2, *a*, скорость записи ~ 1 V/min). После прохождения трех ступеней при $V > 0$ кривая $j(V)$ идет выше при снижении напряжения и переходит при $V < 0$ к ВАХ с пиками при росте $|V|$ (вставка рис. 2, *a*), не повторяющимися при возвращении к нулю, но возрождающимися после РТ при $V > 0$.

Было выполнено моделирование РТ электронов в МДП-РТД. Поскольку алгоритм расчета характеристик МДП-структур изложен нами ранее [6], остановимся только на вычислении двух РТ-токов разной природы: j_w^{RT} через уровни КЯ и j_t^{RT} через уровни ПС. Концентрации электронов N_i на уровнях E_i КЯ распределены в соответствии с функцией Ферми $f_w(E, E_{Fw})$. Эти концентрации и энергия Ферми E_{Fw} находятся из условия баланса суммарных токов прихода и ухода электронов (по всем уровням КЯ)

$$\begin{aligned} j_w^{RT} &= \frac{q}{\pi \hbar^2} \sum_{E_i} \frac{\xi_i m_i}{\tau_{ar,i}} \int (f_w - f_m) T_{ox} DE \\ &= \frac{q}{\pi \hbar^2} \sum_{E_i < q\phi_s - E_g} \frac{\xi_i m_i}{\tau_{ar,i}} \int (f_b - f_w) T_s dE, \end{aligned} \quad (1)$$

$$N_i = \frac{\xi_i m_i k_B t}{\pi \hbar^2} \ln \left[1 + \exp \frac{E_{Fw} - E_i}{k_B t} \right]. \quad (2)$$

Здесь $T_{ox|s} = T_{ox|s}(E, E_\perp)$ — вероятность туннелирования электрона с полной энергией E и поперечной энергией $E_\perp = E - E_i$ через барьеры окисла (*ox*) или Si (*s*); $f_{b|w|m}(E, E_{Fb|w|m})$ — функции Ферми: в объеме p^+ Si (*b*), квантовой яме (*w*) и металле (*m*). Через $\tau_{ar,i}$ обозначено время прохода электроном КЯ туда и обратно, m_i, ξ_i — эффективная масса и вырождение для уровня E_i ($i = 1, 2, \dots$), t — температура (300 K). Что касается ПС, то, в отличие от случая КЯ, степени их заполнения

электронами $\nu_{i1}, \nu_{i2}, \dots$ определяются из условия баланса приход-уход для каждого состояния в отдельности. Получается

$$\nu_{ii} = (T_{ox}f_m + T_s f_b)(T_{ox} + T_s)^{-1}, \quad (3)$$

$$j_{ii}^{RT} = qN_{ii}T_{ox}T_s\tau_i^{-1}(f_b - f_m)(T_{ox} + T_s)^{-1}, J_i^{RT} = \sum j_{ii}^{RT}. \quad (4)$$

Вероятности $T_{ox|s}$ в (3), (4) вычисляются с $E_{\perp} = 0$ и полной энергией, равной энергии ПС E_{ii} . Через N_{i1}, N_{i2}, \dots обозначены плотности ПС, а τ_i — время жизни на них. С учетом того, что ПС в верхней половине запрещенной зоны являются акцепторными, а в нижней половине — донорными [5], полный заряд ($C \cdot \text{cm}^{-2}$) на интерфейсе Si/SiO₂ составляет

$$Q_s = -qN_s = q \left[-\sum_{i=1,2,\dots} N_i - \sum_{E_{ii} > -E_g/2} \nu_{ii}N_{ii} + \sum_{E_{ii} < -E_g/2} (1 - \nu_{ii})N_{ii} \right]. \quad (5)$$

Помимо Q_s , вклад в величину поля F_{SiO_2} в SiO₂ вносят заряд обедненной области кремния шириной w ($Q_{depl} = -qwN_A$) и, возможно, сравнительно малоподвижный заряд Q_f в окисле у границы с Si. Кроме РТ тока, в МДП-РТД течет ток c -зона — металл, лимитируемый низким темпом тепловой генерации и соответственно малым током дрейфа электронов в c -зоне j_d [3,6]; он поддерживает режим, необходимый для РТ. Имеется также туннельный избыточный ток v -зона — металл.

Результаты вычислений ВАХ приведены на рис. 2, *b*. При расчете для ПС сделано стандартное допущение о наличии уровней E_{ii} чуть ниже E_{c0} и чуть выше E_{v0} . Ради простоты рассчитывается по одному уровню ПС с энергиями -0.15 eV и $-E_g + 0.15 \text{ eV}$, с плотностью 10^{12} cm^{-2} и $\tau_1 = 10^{-15} \text{ s}$; на основном рисунке $Q_f = 0$. Как видно (ср. рис. 2, *a* и *b*), модель воспроизводит общую форму ВАХ: ступени и один пик. При этом первый подъем тока при $V > 0$ обусловлен активацией РТ через акцепторное ПС, а второй — через уровень КЯ; следующие подъемы при подключении уровней E_2, E_3, \dots выражены менее четко. Пик связан с РТ через донорное ПС; если рассматривать несколько таких состояний, число пиков может увеличиться (вставка в рис. 2, *b*). Что касается величин токов на рис. 2, *b*, то грубого несоответствия измерениям нет, но полноценное количественное сравнение пока затруднено из-за неоднородности толщины пленок SiO₂.

Учет существования ненулевой плотности ПС имеет принципиальное значение, хотя в ряде случаев модель и без ПС неплохо

описывает поведение структур с термическим окислом, в частности напряжение первого подъема тока. Однако нередко, особенно для образцов с электрохимическим SiO_2 , первый подъем появляется раньше, а уже второй отвечает „расчетной“ активации уровня E_1 КЯ. Тогда именно участие ПС позволяет воспроизвести первую ступень. Еще более важной оказывается роль ПС при отрицательных смещениях: чтобы получить хотя бы один пик $j(V)$ без ПС, пришлось бы ввести нереально большое Q_f . В то же время, если принять, что пики могут появляться за счет ПС, плотность последних вовсе не должна быть аномально высокой.

Непостоянство числа наблюдаемых при $V < 0$ пиков (вставка в рис. 2, *a*) может быть связано с изменениями заряда Q_f в SiO_2 . При приложении положительного напряжения на металл к интерфейсу SiO_2/Si притягиваются положительно заряженные радикалы или ионы из окисла, которые при $V < 0$ отходят от этого интерфейса или даже замещаются отрицательными ионами. Как показывает расчет (рис. 2, *b*, вставка), умеренные вариации Q_f вполне могут изменить количество особенностей левее нуля. Гистерезис ВАХ при $V > 0$ (рис. 2, *a*), вероятно, связан с появлением в яме или на акцепторных уровнях существенного отрицательного заряда. Когда РТ прекращается при уменьшении напряжения, заполнение электронами уровней некоторое время сохраняется, что и вызывает токовый гистерезис (заметный даже при скорости записи $\sim 1 \text{ V/min}$). Утечка заряда происходит через туннельное сопротивление окисла и емкость подложки; оценки с учетом возможных значений величин подтверждают реальность такого процесса.

Для более точного понимания условий накопления электронов (интереснее, конечно, накопление именно в КЯ, а не на ПС) был выполнен расчет ряда параметров МДП-РТД как функций толщины окисла d . Рис. 3 иллюстрирует зависимости от d соположения квазиуровней Ферми объема Si и ямы (величины $E_{Fb} - E_{Fw}$), суммарной концентрации электронов $\sum N_i$ на уровнях КЯ, полного тока j и отношения вероятностей $T_s/T_{ox} = T_s(E_1, 0)/T_{ox}(E_1, 0)$. Задание приблизительно одинакового для РТ режима осуществляется фиксацией поля в SiO_2 ($F_{\text{SiO}_2} = 6.8 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$), так что во всем диапазоне d в РТ участвует одна подзона (E_1). На рисунке видно, что по мере утолщения SiO_2 энергия E_{Fw} приближается к E_{Fb} . Одновременно растет концентрация электронов в КЯ, достигая величин $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, вполне достаточных для влияния на динамику тока. Необходимое для этого превышение тун-

5* Письма в ЖТФ, 2016, том 42, вып. 21

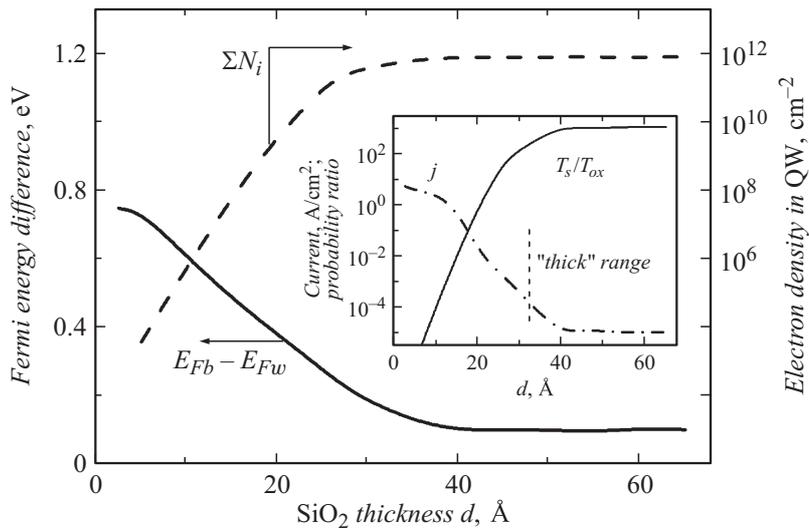


Рис. 3. Рассчитанные концентрации электронов в КЯ Al/SiO₂/p⁺-Si(10¹⁹ cm⁻³)-РТД и величины перепада энергии Ферми между объемом Si и КЯ в зависимости от толщины окисла. На вставке: изменение величин полного тока и отношения туннельных прозрачностей барьеров с изменением толщины SiO₂.

нельной прозрачности полупроводникового барьера над прозрачностью окисного ($T_{ox} \ll T_s$) реализуется в пределе толстых окислов. Заметим, что при выбранных условиях весьма сильного поля $F_{SiO_2} = \text{const}$ (в отличие от $V = \text{const}$) роль тока дрейфа j_d как фактора пополнения ямы остается несущественной при увеличении d .

Подводя итоги, выделим два результата работы. Во-первых, продемонстрированы функционирование МДП-структуры как РТД и важность учета „транзитной“ роли ПС в процессах резонансного туннелирования. Во-вторых, показана возможность достижения весьма высоких концентраций электронов в КЯ МДП-РТД.

Рассмотренный РТД отличается от традиционных резонансно-туннельных диодов [7] более простым дизайном и сочетанием материалов кремниевой интегральной электроники, в схемы которой он может быть встроен.

Список литературы

- [1] *Robertson J., Wallace R.W.* // *Mat. Sci. Eng. R.* 2015. V. 88. P. 1–41.
- [2] *Ranuárez R.C., Deen M.J., Chen C.H.* // *Microelectron. Reliab.* 2006. V. 46. N 12. P. 1939–1956.
- [3] *Карева Г.Г., Векслер М.И.* // *ФТП.* 2013. Т. 47 В. 8. С. 1087–1093.
- [4] *Kareva G.G., Vexler M.I., Illarionov Yu.Yu.* // *Microelect. Eng.* 2013. V. 109. P. 270–273.
- [5] *Гуртов В.А.* *Твердотельная электроника: Учеб. пособие.* М.: Изд-во „Техносфера“, 2008. 512 с.
- [6] *Векслер М.И., Тягинов С.Э., Илларионов Ю.Ю. et al.* // *ФТП.* 2013. Т. 47. В. 5. С. 675–683.
- [7] *Sun J.P., Haddad G.I., Mazumder P., Schulman J.N.* // *Proc. IEEE.* 1998. V. 86. N 4. P. 641–660.