

07

Немонотонное изменение туннельной проводимости МДП-структуры с двухслойным диэлектриком при увеличении его толщины (на примере системы металл/SiO₂/CaF₂/Si)

© Ю.Ю. Илларионов^{1,2}, А.Г. Банщиков¹, Н.С. Соколов¹,
S. Wachter³, М.И. Векслер^{1,¶}

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

² Институт микроэлектроники Технического университета Вены, Вена, Австрия

³ Институт фотоники Технического университета Вены, Вена, Австрия

¶ E-mail: vexler@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 24 сентября 2018 г.

Рассматривается представляющийся на первый взгляд парадоксальным эффект увеличения туннельного тока в структуре металл–фторид кальция–кремний при добавлении слоя диоксида кремния между фторидом и металлом. Данный эффект немонотонного изменения туннельной проводимости с ростом толщины диэлектрика может иметь место при относительно высоких смещениях на структуре и связан с деформацией туннельного барьера, при которой туннелирование электронов происходит через его часть, формируемую окислом. При низких смещениях появление/утолщение дополнительного слоя приводит к естественному спаду тока. Аналогичное поведение в принципе возможно и для других сочетаний материалов.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.24.47043.17535

В различных приборах современной микроэлектроники используются структуры металл–диэлектрик–полупроводник (МДП), в которых пленка диэлектрика состоит (или может рассматриваться как состоящая) из двух туннельно-тонких слоев [1]. Сочетания материалов при этом могут быть различными, например „high-k“-изолятор поверх тонкой пленки SiO₂ или наоборот. К структурам такого типа примыкают

системы с неидеальной адгезией металла (формируется вакуумный мостик) и МДП-системы с пленкой какого-либо диэлектрического материала, подвергнутой дообработке. Как вариант это может быть слой фторида кальция (CaF_2), после нанесения которого еще сформирован слой SiO_2 („выполнено доокисление“) с целью „заращивания“ дефектов.

Интуитивно ожидается, что наличие дополнительного слоя всегда будет приводить ввиду утолщения туннельного барьера к снижению сквозного тока и соответственно увеличению туннельного сопротивления структуры при любом заданном напряжении.

Однако в настоящей работе показано, что ситуация может быть сложнее, и туннельная проводимость двухслойного диэлектрика в ряде случаев может оказаться выше. Речь при этом идет об обычном туннелировании (без резонансных явлений), моделируемом в рамках простого приближения Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна. Для экспериментального подтверждения модели используется упомянутая выше система с нанесенным на фторид слоем SiO_2 при полярности напряжения („+“ на Si), отвечающей электронной инжекции из металла. (Практический интерес к CaF_2 как к материалу связан с перспективами его применения в приборах трехмерной архитектуры: близость постоянных решетки CaF_2 и кремния позволяет выращивать слои одного материала поверх другого [2].)

Зонная диаграмма структуры металл–двойной диэлектрик ($\text{SiO}_2/\text{CaF}_2$)–кремний представлена на рис. 1, *a*. Ее расчет не представляет трудностей и выполнен на основе наших обычных моделей [3]. Высоты барьеров следующие: $\chi_m = 3.17$ eV, $\chi_i = 2.38$ eV, $\xi = 0.77$ eV.

Если пренебречь изгибом зон в полупроводнике (рис. 1, *b–e*), приложенное смещение V разделяется между слоями изоляторов, что обеспечивает выполнение пропорции $F_i/F_{ox} = \varepsilon_{ox}/\varepsilon_i$ для полей в слоях фторида (F_i) и окисла (F_{ox}). Временно в рассуждениях примем, что электрическая постоянная окисла ε_{ox} намного меньше, чем у фторида (ε_i), т.е. что $\varepsilon_i \gg \varepsilon_{ox}$; фактически для системы фторид–диоксид действительно имеет место $\varepsilon_i > \varepsilon_{ox}$, но без „запаса“: 8.43 и 3.9 соответственно. Обсудим характер возможных изменений тока при фиксированной толщине основного диэлектрика d_i и нарастающей от нуля толщине окисла d_{ox} .

Если окисла нет, то напряжение падает на основном диэлектрике (рис. 1, *b*), но, как только добавляется SiO_2 , все оно оказывается именно

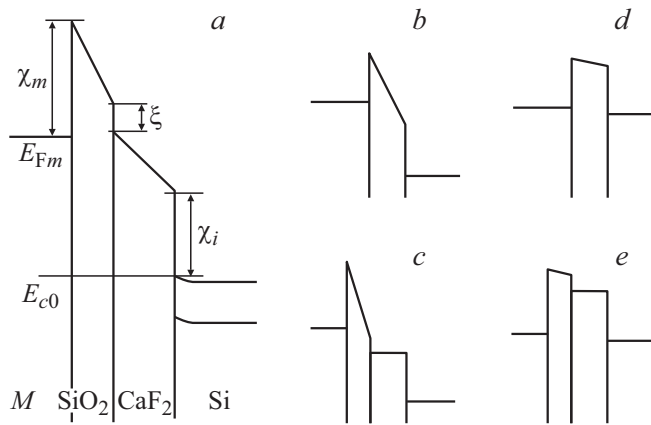


Рис. 1. *a* — фрагмент зонной диаграммы МДП-структуры с двухслойным диэлектриком $\text{SiO}_2/\text{CaF}_2$, *b–e* — схемы деформации одно- и двухслойного туннельного барьера для случая сильно различающихся электрических постоянных.

на нем из-за соотношения между ϵ_i и ϵ_{ox} (рис. 1, *c*). На рис. 1, *d, e* показаны зонные диаграммы тех же систем при V около нуля, когда зоны почти не наклонены. В этой паре (рис. 1, *d, e*) очевидно, что при наличии окисла туннельный барьер станет более мощным, а ток, создаваемый электронами с энергиями около уровня Ферми металла E_{Fm} , уменьшится. Но с ростом V (пара рис. 1, *b, c*) в случае двухслойного диэлектрика может оказаться, что в сквозном туннелировании будет задействован почти исключительно окисный слой (рис. 1, *c*). Ток при этом вполне может увеличиться, особенно если эффективная масса носителя в SiO_2 меньше, чем в основном диэлектрике.

Обратимся теперь к реальной структуре металл/ $\text{SiO}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ с конкретными параметрами: толщину фторида d_i положим равной 1.5 nm (это примерно соответствует 5 монослоям) и рассмотрим поведение электронного тока j_e при положительном смещении подложки для серии толщин оксида d_{ox} . Ток j_e рассчитываем по простой формуле

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

где T_e — вероятность туннелирования через двухслойный барьер ($T_e = T_{ox}T_i$, T_{ox} и T_i — вероятности прохождения через слой окисла и

слой фторида соответственно), а kt — тепловая энергия. Более точный расчет с интегрированием по энергиям [3], как было проверено, почти ничего не меняет, заметно повышая громоздкость формул.

При вычислении вероятностей T_{ox} , T_i по формуле Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна

$$T_{ox} = \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m_{ox}}}{3\hbar q F_{ox}} \left(\tilde{\chi}_{m_{ox}}^{3/2} - (\tilde{\chi}_{m_{ox}} - qF_{ox}d_{ox})^{3/2} \right) \right], \quad (2a)$$

$$T_i = \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m_i}}{3\hbar q F_i} \left((\tilde{\chi}_{m_i} - qF_{ox}d_{ox} - \xi)^{3/2} - (\tilde{\chi}_{m_i} - qF_{ox}d_{ox} - \xi - qF_i d_i)^{3/2} \right) \right] \quad (2b)$$

учитывается сохранение большого по величине, при ориентации Si(111), поперечного волнового вектора электрона на интерфейсе CaF₂/Si. Для такого учета нами в работе [4] была предложена приближенная формула, по сути задающая эффективное повышение барьера, зависящее от того, насколько отстоит энергия электрона от дна зоны проводимости кремния E_{c0} (чем дальше, тем эффект слабее): $\Delta E = \Delta E_0 \exp[-(E_{Fm} - E_{c0})/E_s]$, где $\Delta E_0 = 2.44 \text{ eV}$, $E_s = 1.0 \text{ eV}$. В записи T_{ox} , T_i это повышение отражено заменой высоты потенциального барьера χ_m на

$$\tilde{\chi}_{m_{ox|i}} = \chi_m + m_0 m_{ox|i}^{-1} \Delta E, \quad (3)$$

где индекс ox относится к окислу, а индекс i — к фториду. Эффективные массы электрона в SiO₂ и CaF₂ составляют $0.42m_0$ и $1.0m_0$ соответственно.

На рис. 2 показаны рассчитанные зависимости тока j_e от напряжения на подложке. Аргументом по оси абсцисс, строго говоря, является суммарное смещение на диэлектриках U плюс напряжение плоских зон V_{FB} . Однако во многих случаях (для p -Si всегда, а для n -Si при достаточно сильных легировании и/или термической генерации в кремнии) изгиб зон в Si будет мал, и приближенно можно считать, что отложено напряжение на подложке V . Кроме того, с помощью расчета было проверено, что дырочный туннельный ток j_h (валентная зона Si–металл) в данной системе явно меньше, чем j_e , поэтому кривые на рис. 2 можно воспринимать как ожидаемые вольт-амперные характеристики соответствующих структур.

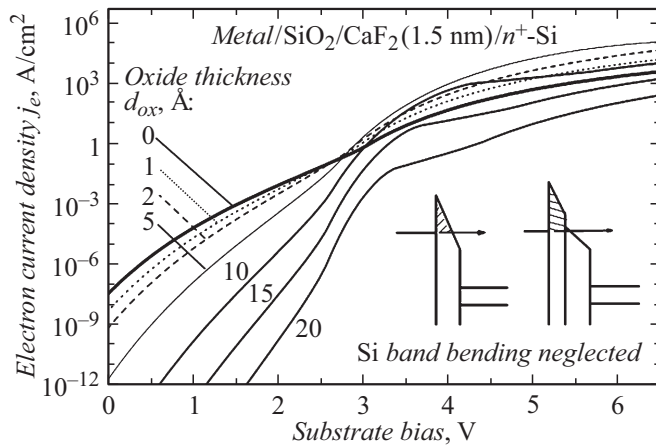


Рис. 2. Рассчитанные зависимости тока электронной инжекции в МДП-структуре с одним диэлектрическим слоем фторида кальция и с дополнительным слоем окисла. Изгиб зон в кремнии не учтен.

Видно, что при напряжениях примерно до 3 В появление и утолщение слоя оксида приводит, согласно теории, к снижению плотности тока. Однако далее для системы с SiO₂/CaF₂ предсказывается появление участка быстрого роста тока (при определенных толщинах окисла до больших величин, чем в системе металл/CaF₂/Si). Такое поведение согласуется с простыми рассуждениями на основе данных рис. 1: конечность отношения ϵ_{ox}/ϵ_i серьезных модификаций не привносит. Выяснилось, что и роль сохранения поперечного волнового вектора, важная в диапазоне малых V (там, если положить $\Delta E = 0$, рассчитываемые токи возрастут на несколько порядков), для обсуждаемого эффекта малосущественна, так как при $V \sim 3$ В инжекция происходит намного выше края зоны. В пределе очень больших толщин окисла токи уменьшаются при всех напряжениях, что естественно.

Интересно, что описанные особенности наблюдаются в эксперименте. Нами были изготовлены слои CaF₂ толщиной 6 монослоев на n -кремнии с кристаллографической ориентацией (111) методом молекулярно-лучевой эпитаксии с последующим отжигом. Существенной технологической деталью являлась низкая ростовая температура 250°C, что способствовало минимизации числа дефектов (pinholes). Поверх

слоя фторида на часть образцов был нанесен дополнительный слой диоксида кремния толщиной в единицы нанометров. Нанесение SiO_2 осуществлялось ионным распылением (sputtering), тем же методом наносились металлические контакты (работа выхода ~ 4.2 eV).

Статические характеристики таких структур были записаны с использованием стандартной зондовой установки. Принципиальны не столько конкретные значения тока, сколько особенности его поведения с напряжением.

Для целей работы было бы удобнее использовать структуры на основе p -Si (которые при рассматриваемой полярности оказывались бы в режиме аккумуляции с заведомо малым изгибом зон в кремнии), однако выбор n -Si был обусловлен тем обстоятельством, что для потенциальных приложений системы CaF_2/Si в приборах, как правило, важнее n -подложки. В таком случае при приложении „+“ к подложке (режим обеднения/инверсии) возможна нехватка неосновных носителей, приводящая к появлению значительного изгиба зон в Si и „полочки“ тока на вольт-амперной кривой [5], что осложняло бы интерпретацию результатов. Такое поведение наблюдалось нами ранее для некоторых диодов $\text{Au}/\text{CaF}_2/n\text{-Si}$ с предельно тонким слоем фторида и слабой термогенерацией в объеме кремния [6]; внешнее освещение позволяло увеличить поступление неосновных носителей и ток полочки. Однако в данном случае, как было проверено, фоточувствительность почти отсутствовала, что означает малость изгиба зон (почти нет резерва для уменьшения этого изгиба).

На рис. 3 показаны типичные измеренные характеристики. Номинальная толщина фторида составляла 2 nm, но с учетом наличия неоднородностей эффективно она была меньше (около 1.5–1.7 nm). Обращает на себя внимание различие между формами кривых для структур с CaF_2 и $\text{SiO}_2/\text{CaF}_2$: в случае образца с двойным слоем в некотором сравнительно узком диапазоне напряжений наблюдается резкий рост тока, который можно даже принять за проявление повреждения, но, как выяснилось, характеристика стабильна и повторяется при перезаписи. В полном соответствии с теоретическим предсказанием при малых напряжениях наблюдается значительный — на несколько порядков величины — спад тока по сравнению со значениями для структуры без окисла, а при напряжениях порядка 3–4 V эффект становится обратным. Ток при $V \sim 3.5$ V в „двухслойном“ случае может оказаться больше в 5–10 раз. Качественно подобное поведение было зарегистрировано для всех исследованных структур.

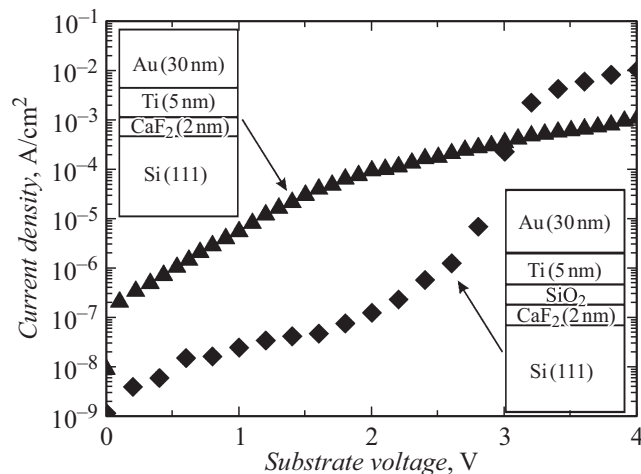


Рис. 3. Измеренные вольт-амперные характеристики МДП-структур с фторидом и с дополнительным слоем оксида. При малых V добавление оксида влечет за собой снижение тока, при больших напряжениях эффект обратный.

Полученный в работе результат может иметь значение в двух аспектах. В сфере туннельных МДП-структур это новая особенность поведения, возможная при различных сочетаниях материалов. Применительно к технологии пленок фторида обнаруженное возрастание тока после добавления оксида означает, что посредством подобного утолщения можно добиться снижения утечек только в некотором диапазоне напряжений. Заметим, что ранее некоторыми группами [7] для борьбы с дефектами-проколами тонкой пленки CaF_2 рекомендовалось проводить доокисление образцов. Как следует из полученных нами данных, такое действие, если толщина SiO_2 небольшая, дает результат только в ограниченной (хотя и достаточной для практических целей) области.

Список литературы

- [1] High permittivity gate dielectric materials / Ed. S. Kar. Heidelberg–Berlin: Springer, 2013. 489 p.
- [2] Sadakuni-Makabe K., Suzuno M., Harada K., Akinaga H., Suemasu T. // Jpn. J. Appl. Phys. 2010. V. 49. N 6R. P. 060212.

- [3] Векслер М.И., Тягинов С.Э., Илларионов Ю.Ю., Sing Y.K., Shenp A.D., Федоров В.В., Исаков Д.В. // ФТП. 2013. Т. 47. В. 5. С. 675–683.
- [4] Tyaginov S.E., Illarionov Yu.Yu., Vexler M.I., Bina M., Cervenka J., Franco J., Kaczer B., Grasser T. // J. Comput. Electron. 2014. V. 13. N 3. P. 733–738.
- [5] Schenk A., Heiser G. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. N 12. P. 7900–7908.
- [6] Vexler M.I., Illarionov Yu.Yu., Suturin S.M., Fedorov V.V., Sokolov N.S. // Solid-State Electron. 2011. V. 63. N 1. P. 19–21.
- [7] Watanabe S., Maeda M., Sugisaki T., Tsutsui K. // Jpn. J. Appl. Phys. 2005. V. 44. N 4B. P. 2637–2641.