

Пленки фторида кальция толщиной 2–10 нм на кремнии-(111): выращивание, диагностика, изучение сквозного токопереноса

© А.Г. Банщикова, М.И. Векслер, И.А. Иванов, Ю.Ю. Илларионов, Н.С. Соколов, С.М. Сутурин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: vexler@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 12 мая 2022 г.
В окончательной редакции 30 июня 2022 г.
Принята к публикации 30 июня 2022 г.

Получены эпитаксиальные слои фторида кальция (CaF_2) с номинальной толщиной до 10 нм на кремнии ориентации (111). Записана топография поверхности пленок фторида, изучены вольт-амперные характеристики структур $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{Si}$. Такие структуры, на качественном уровне, демонстрировали все особенности, присущие системам металл–диэлектрик–полупроводник. Вольт-амперные кривые образцов были воспроизведены моделированием с учетом конечного (0.1–1 нм) значения стандартной девиации толщины диэлектрической пленки CaF_2 .

Ключевые слова: фторид кальция, тонкие пленки, МДП-структура, ток утечки.

DOI: 10.21883/FTP.2022.09.53410.9885

1. Введение

Исследования тонких эпитаксиальных слоев фторидов, в частности фторида кальция (CaF_2), ведутся уже более тридцати лет [1–4], хотя, конечно, не столь интенсивно, как двуокиси кремния (SiO_2) и других традиционных для электроники оксидных изоляторов [5]. Интерес к флюориту связан с лучшими, чем у SiO_2 , „диэлектрическими показателями“ CaF_2 , такими как проницаемость ($\epsilon = 8.43$ против 3.9 у окисла), ширина запрещенной зоны ($E_g = 12.1$ эВ; у окисла 8.9 эВ) и эффективная масса электрона ($m_e = 1.0m_0$; у окисла 0.42 m_0) [6].

Близость постоянных решетки CaF_2 и кремния (Si) позволяет выращивать слои одного материала на поверхности другого и в итоге создавать качественные структуры металл–диэлектрик–полупроводник (МДП). По термодинамическим причинам эпитаксиальный рост CaF_2 осуществим только на подложках ориентации Si(111).

Пленки фторида толщиной 1–2 нм могут использоваться в качестве барьерных слоев в резонансно-туннельных диодах и сверхрешетках [7], в обоих случаях в комбинации с CdF_2 или Si; также они конкурентоспособны с high-k-диэлектриками для полевых транзисторов традиционных архитектур, и не только на кремнии [8].

Сравнительно недавно установлено, что применение CaF_2 вместо SiO_2 , Al_2O_3 или hBN позволяет улучшить характеристики транзисторов с каналом из двумерных материалов, типа MoS_2 [9,10]. Транзисторы данного типа (см., например, [9–12]) позволяют дальше „продвинуться“ в направлении миниатюризации, нежели обычные полевые транзисторы. Дисульфид молибдена в таких структурах наносится поверх эпитаксиальной пленки фторида. Для подобных приборов интересны скорее не 1–2-нанометровые, а несколько более толстые — толщиной порядка 10 нм — фториды. Поэтому встает

задача выращивания и тестирования пленок CaF_2 из соответствующего толщинного диапазона.

Предыдущий опыт свидетельствует о том, что изготовление пленок фторида толщиной 5–20 нм является более сложной задачей, чем в случае 2–3 нм. Тем не менее, даже если качество более толстых слоев оказывается несколько хуже, очевидна необходимость исследования их электрических свойств, хотя бы для понимания ситуации. С учетом роли диэлектрика в транзисторах $\text{CaF}_2/\text{MoS}_2$ при диагностике на первый план выходит задача измерения сквозного тока. Кроме того, важно исследовать стабильность характеристик — это значимо для оценки работоспособности соответствующих электронных устройств.

Мы сначала представим основные моменты технологии выращивания фторида, а также детали эксперимента и примеры записи рельефа поверхности CaF_2 . Далее приведем вольт-амперные кривые МДП-структур с такими слоями и результаты их воспроизведения моделированием. В конце будет сделан вывод о качестве полученных пленок.

2. Образцы и методика эксперимента

В работе исследовались МДП-структуры со слоем фторида кальция, выращенным методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложке умеренно легированного *n*-Si (концентрация доноров $\sim 10^{17}$ см⁻³). Номинальная толщина d_n пленки CaF_2 составляла от 2 до 10 нм.

Если для толщин ~ 2 нм ранее было выполнено некоторое число работ, то попытка роста 5–10-нанометровых фторидов предпринята фактически впервые.

Особенностями процесса МЛЭ являлся выбор низкой (250°С) температуры роста. Такой выбор позво-

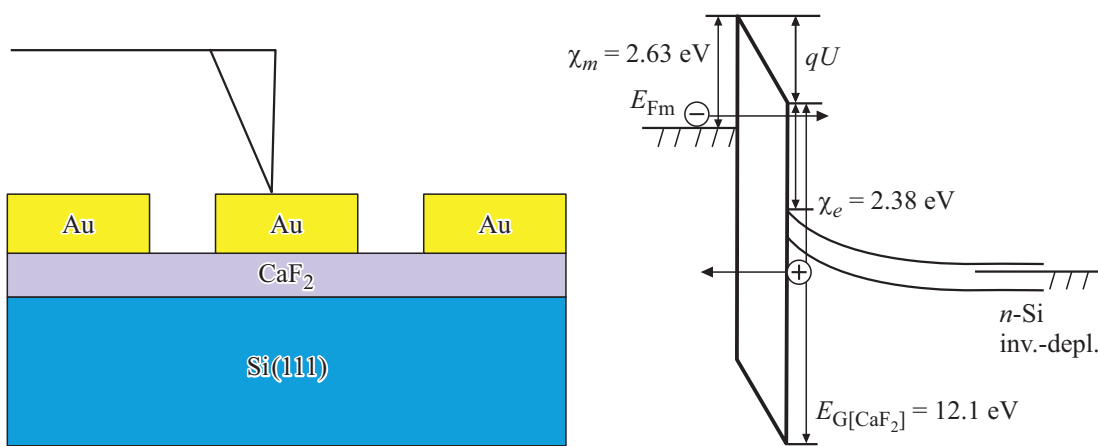


Рис. 1. Схематическое изображение подложки с нанесенными электродами, к одному из которых подведен кантилевер. Зонная диаграмма системы Au/CaF₂/Si (обратное смещение).

лил избежать формирования треугольных проколов [13], типичных для пленок, полученных при температурах ~ 600°C, которые снижают сопротивление до неприемлемого уровня.

Параметр шероховатости (rms) поверхности CaF₂ измерялся с помощью микроскопа атомных сил.

Поверх фторида через маску были нанесены круглые золотые контакты диаметром 70 мкм и толщиной ~ 0.1 мкм, в результате чего получалась структура Au/CaF₂/n-Si(111). В одном технологическом процессе создавался массив из 500–1000 структур (рис. 1).

Измерялись статические вольт-амперные (I–V) характеристики (ВАХ). Напряжение на верхний электрод подавалось с помощью кантилевера атомно-силового микроскопа с золотым покрытием. Снизу подложка была заземлена.

Запись ВАХ производилась в диапазоне –2... +2 В с помощью прибора Keithley-2400, функционирующего под управлением разработанного авторами программного обеспечения. Измерения выполнялись при комнатной температуре в темноте и при внешнем освещении (наличие последнего далее оговаривается).

3. Топография поверхности фторида

Средствами атомно-силовой микроскопии (АСМ) были получены АСМ-изображения топографии поверхности выращенного слоя CaF₂. Они позволили, во-первых, оценить состояние поверхности в целом, а во-вторых, определить значение rms.

Были идентифицированы неровности нескольких типов. Во-первых, это „иголки“ малых планарных размеров и высотой до 20 нм. Во-вторых, в ряде случаев обнаруживалась явная контаминация выращенной пленки. В-третьих, присутствовали обычные неоднородности нанометрового масштаба за счет случайных причин.

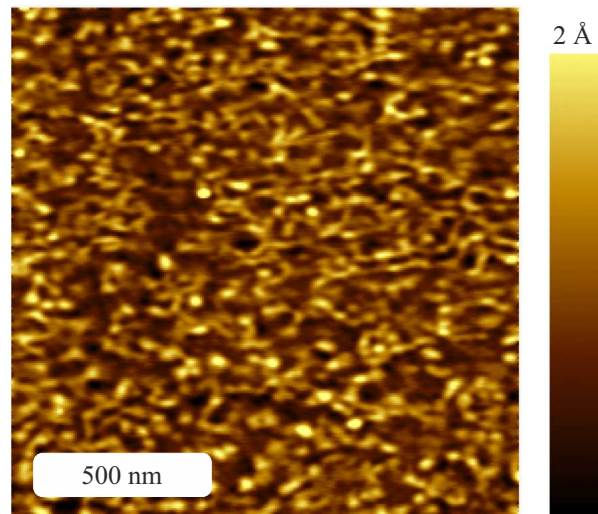


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности выращенной пленки CaF₂ толщиной ~ 5 нм.

Предположительно, появление точек-иголок связано с локальным образованием островков карбида кремния SiC; естественно, что наличие подобных дефектов влечет искажение рельефа CaF₂ в некоторой области. Случаи с заметным числом таких иголок и тем более постростовой контаминации квалифицировались как не вызывающие интереса и исключались из рассмотрения. Рис. 2 относится к ситуации без подобных дефектов.

Для отобранных образцов параметр rms составлял от нескольких ангстрем (0.1–0.2 нм) до нанометра (~ 1.0 нм). Фактически это среднеквадратичное отклонение толщины σ_d , поскольку поверхность подложки Si изначально являлась атомарно-гладкой. В целом отмечался тренд к повышению rms с увеличением номинальной толщины d_n . Это вполне объяснимо, так как, если, скажем, стандартная девиация толщины одного монослоя d_{m1} составляет σ_{m1} , то для N таких монослоев,

т. е. для номинальной толщины $N \times d_{ml}$, она математически должна быть, как минимум, $N^{1/2}\sigma_{ml}$. Для наиболее тонких слоев (изготовленных для полноты картины; во многом более интересны слои 5–10 нм) значение rms было примерно таким же, как для лучших пленок с $d_n \sim 2$ нм в наших ранних работах [14]

4. О расчете $I-V$ -характеристик

В настоящее время расчет ВАХ туннельных МДП-структур с однородной по площади толщиной d не представляет ни особой трудности, ни новизны [15].

Из заслуживающих упоминания моментов, в наших расчетах учитывались наличие двух составляющих тока: металл–зона проводимости Si и металл–валентная зона Si, дискретность состояний около границы Si/диэлектрик, а также сохранение поперечной компоненты волнового вектора [14]. Последнее важно применительно к транспорту именно через кристаллический изолятор, каковым является CaF_2 .

Высота барьера между металлом и краем зоны проводимости фторида принималась равной 2.63 эВ, а разрыв зоны проводимости CaF_2/Si равным $\chi_e = 2.38$ эВ (рис. 1).

Вычисления проводились в стандартном допущении равновесия в подложке, т. е. что в ней присутствует единый уровень Ферми для электронов и дырок. Как будет видно далее, данное допущение практически адекватно даже для самых тонких упоминаемых в работе пленок фторида (гипотетически, для них из-за нехватки неосновных носителей ток при обратной полярности мог бы выходить на полочку, а не нарастать с напряжением [16]).

Неоднородность толщины фторида учитывалась посредством интегрирования $\langle j \rangle = \int j(d)f(d, d_n, \sigma_d)\delta d$, где $f(d, d_n, \sigma_d)$ — плотность нормального распределения.

До начала рассмотрения результатов эксперимента может быть интересно посмотреть характер и масштаб расчетных изменений для заданного номинального значения d_n и варьируемого параметра σ_d (рис. 3). Для определенности выбрано $d_n = 5$ нм; видно, что ток резко увеличивается с увеличением стандартной девиации, при этом наклон кривой $I(V)$ уменьшается с σ_d для обеих полярностей.

5. Экспериментальные $I-V$ -кривые

На рис. 4 представлены типичные измеренные ВАХ для обеих полярностей. По оси ординат отложена средняя плотность тока I/S (S — площадь). Напряжение плоских зон, с учетом уровня и типа легирования, высот барьеров, оказывается около нуля. Область отрицательных V соответствует обеднению или инверсии („обратному смещению“), а положительных — обогащению МДП-структуры („прямому смещению“).

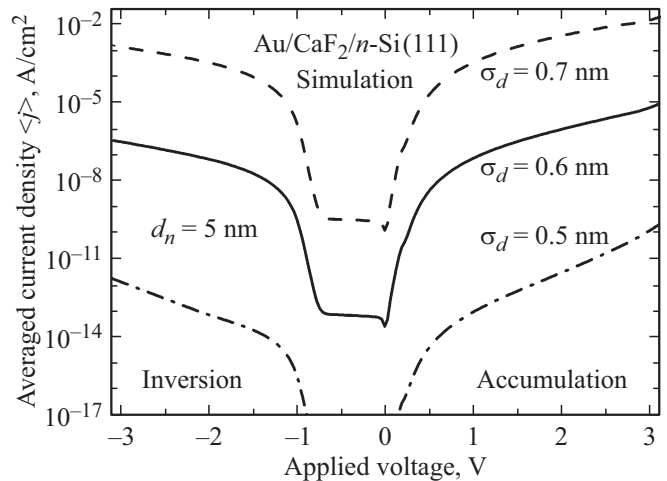


Рис. 3. Результат расчета, показывающий влияние неоднородности пленки (задаваемой среднеквадратичным отклонением толщины σ_d) на значения токов.

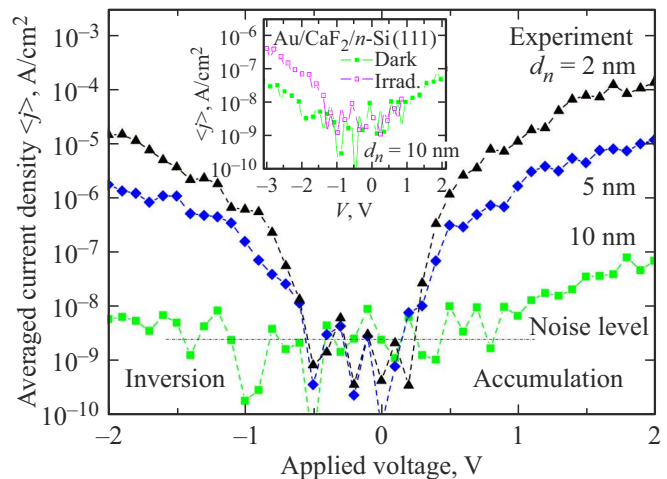


Рис. 4. Серия ВАХ, записанных для образцов с разными номинальными толщинами слоя фторида в темноте. На вставке — пример фотоотклика одного из образцов. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

Видно, что форма характеристик грубо экспоненциальна и почти симметрична для обеих полярностей смещения. Имело место небольшое различие токов при увеличении и уменьшении напряжения из-за емкостных эффектов, а в некоторых случаях некоторое, максимум в 1.5–2 раза, снижение токов при многократной записи (приведенные записи соответствуют ситуации после стабилизации токов).

Отчетливо наблюдалось снижение тока с увеличением номинальной толщины d_n (рис. 3).

Разброс характеристик от электрода к электроду составлял примерно полпорядка, что для туннельных структур немного, особенно учитывая новизну материала.

Отмечалось влияние внешнего освещения на обратную ветвь (см. вставку на рис. 4), а именно наличие подсветки может повысить значения измеряемого тока в 3–5 раз. В роли источника света выступал красный лазер. Однако фотоотклик ограничен, так как фотогенерация играет ту же роль, что и термогенерация, а последней в данном случае достаточно для поддержания равновесия в подложке даже в темноте (известно [17], что фоточувствительность сильнее в совсем тонких структурах, когда при $V < 0$ появляется полочка тока).

6. Обсуждение результатов

Прежде всего необходимо отметить полное качественное соответствие поведения образцов Au/CaF₂/n-Si(111) традиционным представлениям: экспоненциальный рост тока с напряжением, отчетливая зависимость от толщины, характер фотоотклика.

Была предпринята попытка воспроизвести экспериментальные ВАХ путем расчета. На рис. 5 приведены зачищенные от шума кривые с рис. 4, дополненные теоретическими данными. Подбираемым параметром являлась только величина σ_d . Никаких подгоночных приемов, иногда применяемых в „туннельной“ сфере (типа искусственного изменения высот барьеров, эффективных масс, проницаемостей) не использовалось.

Получилось, что для достижения удовлетворительно соответствия следует принять стандартную девиацию толщины σ_d , равной 0.21 нм для $d_n = 2$ нм, 0.64 нм для $d_n = 5$ нм и 1.21 нм для максимальной номинальной толщины 10 нм. Эти значения не противоречат оценкам с помощью АСМ-измерений. При этом нарастание σ_d происходит быстрее, чем было бы по корневой зависимости от d_n , т. е. рост новых монослоев происходит менее однородно, чем предыдущих.

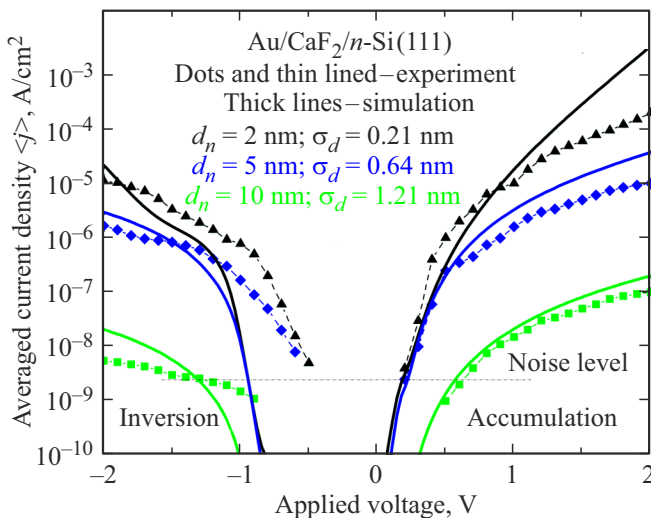


Рис. 5. Попытка воспроизведения кривых рис. 4 (сглаженных) посредством расчета с учетом флуктуаций толщины CaF₂. Значения σ_d , обеспечивающие соответствие, выписаны.

Интерпретируя данные по флуктуациям, нельзя не учитывать, что фторид кальция — несмотря на давний интерес к нему — относительно новый материал. Поэтому к нему пока нельзя предъявлять те же требования по однородности, что и к SiO₂, HfO₂ и подобным „индустриальным“ диэлектрикам (для которых названные величины σ_d являлись бы очень большими [18]). Кроме того, сам факт неоднородности вовсе не говорит, что слой „плохой“; здесь важнее структурно-кристаллическое качество, воспроизводимость характеристик и высокое сопротивление, даже если оно ниже желаемого.

Вместе с тем, конечно, задачей технологии является снижение девиации толщины.

7. Заключение

Изготовлены и исследованы структуры Au/CaF₂(2–10 нм)/n-Si(111) со слоями фторида, выращенными молекулярно-лучевой эпитаксией. В диапазоне толщин 5–10 нм это первые данные. Получено полное качественное соответствие вольт-амперных характеристик этих структур традиционным представлениям о поведении МДП-систем, включая вид кривых, их изменение с толщиной диэлектрического слоя и при освещении. Методом атомно-силовой микроскопии, а также посредством расчета была оценена стандартная девиация толщины выращенных пленок, которая составила от 0.2 до ~1.2 нм. Структуры демонстрировали достаточную воспроизводимость характеристик.

Изучаемые пленки фторида с толщиной из нанометрового диапазона, как предполагается, смогут найти применение в качестве подзатворного диэлектрика в полевых транзисторах, в том числе с двумерным каналом. Исследования данного этапа показали достаточно высокий уровень достигнутой технологии эпитаксиального роста (особо значимым оказался выбор низкой — 250°C — температуры процесса) и свидетельствуют о реальности получения пленок CaF₂ приборного качества в указанном диапазоне номинальных толщин.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект АНФ_а № 21-52-14007).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.F.C. Farrow, P.W. Sullivan, G.M. Williams, G.R. Jones, D.C. Cameron. *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**, 415 (1981).
- [2] M. Sugiyama, M. Oshima. *Microelectronics J.*, **27**, 361 (1996).

- [3] A.A. Velichko, V.A. Ilyushin, A.U. Krupin, V.A. Gavrilenko, N.I. Filimonova, C.C. Kudaev. *Proc. 12th Int. Conf. on Actual Problems of Electronics Instrum. Engineering (APEIE)* (2014) p. 17.
- [4] M. Galbiati, M. Scarselli, F. Arciprete, M. De Crescenzi, L. Camilli. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **55**, 095304 (2022).
- [5] J. Robertson. *Rep. Progr. Phys.*, **69**, 327 (2006).
- [6] W. Hayes. *Crystals with the Fluorite Structure* (Clarendon Press, Oxford, 1974).
- [7] M. Tsutsui, M. Watanabe, M. Asada. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, Pt 2, No. 8B, L920 (1999).
- [8] S. Miyamoto, H. Matsudaira, H. Ishizaka, K. Nakazawa, H. Taniuchi, H. Umezawa, M. Tachikida, H. Kawarada. *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 399 (2003).
- [9] Yu.Yu. Illarionov, A.G. Banshchikov, T. Knobloch, D.K. Polyushkin, S. Wachter, V.V. Fedorov, S.M. Sutorin, M. Stöger-Pollach, T. Mueller, M.I. Vexler, N.S. Sokolov, T. Grasser. *Program guide of the 78th Annual IEEE Device Research Conf. (DRC)* (2020) p. 46.
- [10] Yu.Yu. Illarionov, T. Knobloch, M. Lanza, D. Akinwande, M.I. Vexler, T. Mueller, M. Lemme, G. Fiori, F. Schwierz, T. Grasser. *Nature Commun.*, **11**, 3385 (2020).
- [11] W. Li, J. Zhou, S. Cai, Z. Yu, J. Zhang, N. Fang, T. Li, Y. Wu, T. Chen, X. Xie, H. Ma, K. Yan, N. Dai, X. Wu, H. Zhao, Z. Wang, D. He, L. Pan, Y. Shi, P. Wang, W. Chen, K. Nagashio, X. Duan, X. Wang. *Nature Electron.*, **2**, 563 (2019).
- [12] M. Yamamoto, S. Dutta, S. Aikawa, S. Nakaharai, K. Wabayashi, M.S. Fuhrer, K. Ueno, K. Tsukagoshi. *Nano Lett.*, **15**, 2067 (2015).
- [13] S. Watanabe, M. Maeda, T. Sugisaki, K. Tsutsui. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (4B), 2637 (2005).
- [14] М.И. Векслер, Ю.Ю. Илларионов, С.Э. Тягинов, Т. Grasser. *ФТП*, **49**, 266 (2015).
- [15] A. Schenk. *Advanced physical models for Silicon device simulations* (Springer, Wien–N.Y., Chap. 5 „Modeling transport across thin dielectric barriers“ (1998) p. 281.
- [16] A. Schenk, G. Heiser. *J. Appl. Phys.*, **81**, 7900 (1997).
- [17] J. Shewchun, M.A. Green, F.D. King. *Solid-State Electron.*, **17**, 563 (1974).
- [18] A. Asenov, S. Kaya, J.H. Davies, S. Saini. *Superlatt. Microstruct.*, **28**, 507 (2000).

Редактор Г.А. Оганесян

Calcium fluoride films with 2–10 nm thickness on Silicon-(111): growth, diagnostics, study of the through current transport

A.G. Banshchikov, M.I. Vexler, I.A. Ivanov, Yu.Yu. Illarionov, N.S. Sokolov, S.M. Sutorin

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Epitaxial calcium fluoride (CaF₂) layers with a nominal thickness up to 10 nm on the (111)-oriented Silicon are obtained. Surface topographies of the fluoride films are recorded, and the current-voltage characteristics of the Au/CaF₂/Si structures are studied. On a qualitative level, these structures exhibited all the features usual for metal-insulator-semiconductor systems. The current-voltage curves of the samples were reproduced by modeling considering a finite (0.1–1 nm) value of the standard thickness deviation of the dielectric CaF₂ film.