

Воспроизводимость электрофизических характеристик транзисторных структур на основе гетеросистемы графен—CaF₂—Si(111)

© М.И. Векслер¹, Ю.Ю. Илларионов^{1,2}, А.Г. Банщиков¹, Т. Knobloch², И.А. Иванов¹, Т. Grasser², Н.С. Соколов¹, Ш.А. Юсупова¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Институт микроэлектроники Технического университета гор. Вены, 1040 Вена, Австрия

E-mail: vexler@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 24 мая 2024 г.

В окончательной редакции 7 июня 2024 г.

Принята к публикации 7 июля 2024 г.

Изучены статистические распределения тока в серии транзисторных структур с двумерными пленками графена поверх изолирующего слоя фторида кальция, выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Рассмотренное сочетание материалов является новым в данной сфере. Полученные характеристики структур оказались в достаточной мере привлекательными, а величины вариации их параметров (дисперсия тока стока, разброс положения точки зарядовой нейтральности по току и напряжению) вполне допустимыми. Исследования в указанной области значимы для развития „двумерной“ электроники, основанной на транзисторах, прототипами которых служат структуры обсуждаемого типа.

Ключевые слова: 2D электроника, графен, фторид кальция, надёжность.

DOI: 10.61011/FTP.2024.05.58764.6719

1. Введение

В кратком сообщении [1] нами был представлен прибор, полученный на основе оригинальной комбинации материалов, — полевой транзистор (англ.: Field-Effect-Transistor, FET) с двумерным (англ.: two-dimensional, 2D) токоведущим каналом из графена (G) и кристаллическим эпитаксиальным фторидом кальция (CaF₂) в функции подзатворного изолятора. Приводились характеристики такого транзистора: $I_g(V_g)|_{V_d=\text{const}}$, $I_d(V_g)|_{V_d=\text{const}}$, $I_d(V_d)|_{V_g=\text{const}}$ (обозначения: V — напряжение, I — ток, g — затвор, d — сток), подтвердившие работоспособность образцов.

Следует отметить, что относиться на данном этапе к изученным гетероструктурам как к полноценным транзисторам, находящимся на грани внедрения в микроэлектронику, преждевременно. Более объективно они должны рассматриваться как прототипы будущих приборов указанного класса.

Однако даже на начальном этапе исследования структур необходимы сведения о разбросе, воспроизводимости, повторяемости кривых. Без этой информации можно лишь констатировать состоятельность физического принципа функционирования, оставляя в стороне важные для применений технические аспекты. Поэтому в работе [2] мы затронули тему разброса характеристик прототипов приборов данного класса, а в настоящей работе, изучив большее число (сотни) изготовленных нами образцов, фокусируемся на вопросах статистики (в статистику вошли все образцы, отбраковка не требовалась). Изложение предварит короткий раздел,

посвященный принципу работы прибора GFET с CaF₂ и обоснованию актуальности проблематики в целом.

2. Функционирование GFET с CaF₂

Среди центральных задач микроэлектроники на современном этапе — поиск новых архитектур и сочетаний материалов для изготовления FET. Одной из перспективных систем является структура [3,4] с 2D-каналом из материала типа дихалькогенида молибдена (или иного переходного металла), черного фосфора или пленки графена. Канал (проводящая пленка) формируется поверх диэлектрика, изолирующего его от затвора. При изменении величины поперечного поля сопротивление канала варьируется. Несмотря на то что прототипы подобных транзисторов появились уже в середине 2010-х гг., задача оптимизации выбора материалов до сих пор не решена ни применительно к каналу, ни в плане подбора диэлектрика.

Вариант конструкции транзистора схематично показан на рис. 1. Функцию затвора берет на себя тыльный электрод; (англ.: backgate) напряжением V_g на нем регулируется величина тока I_d от истока к стоку. Наиболее значимые процессы разворачиваются в нанесенном поверх диэлектрика проводящем 2D-слое, в отличие от обычных транзисторов, где каналом служит инверсионная область в Si у границы с изолятором. Хотя в реальных приборах управление должно производиться „сверху“, конфигурация backgate как более простая может служить тестовой для предварительного

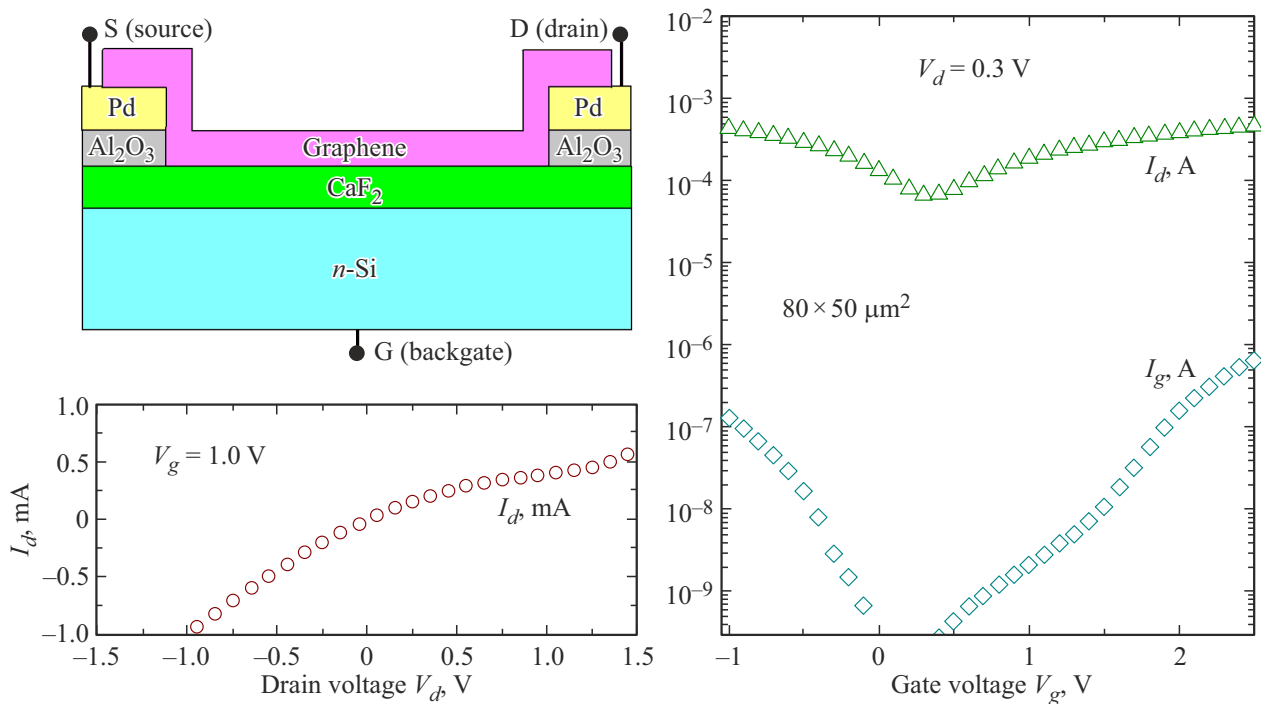


Рис. 1. Изучаемая гетероструктура — прототип транзистора (схематично). Пленка графена служит токонесящим каналом, а фторид — подзатворным диэлектриком. Типичные характеристики: ток стока I_d и ток утечки в затвор I_g как функции напряжения на затворе V_g при фиксированном напряжении стока V_d , а также I_d как функция V_d при заданном V_g (размер затвора $80 \times 50 \text{ мкм}^2$). (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

изучения свойств гетероструктуры с новым сочетанием материалов.

Потенциально графен привлекателен высокой подвижностью носителей заряда, а ультратонкий (1–3 нм) фторид кальция — благодаря недавнему прогрессу в технологии его роста и хорошим диэлектрическим свойствам (широкая запрещенная зона $E_g = 12.1 \text{ эВ}$, высокая статическая проницаемость 8.43, поле пробоя $> 10^7 \text{ В/см}$ и др. [5,6]).

На рис. 1 воспроизведены из работы [1] характеристики изготовленных нами структур обсуждаемого типа, которые свидетельствуют об их работоспособности и управляемости. В частности, очевидно, что ток утечки I_g значительно меньше основного тока I_d , при этом, как легко проверить делением на площадь $L \times W$, плотность тока утечки на несколько порядков ниже 1 А/см^2 . Знак тока I_d меняется при переходе через нуль по напряжению стока V_d , а сам ток I_d выраженно зависит от V_d и V_g , при этом минимум кривой $I_d(V_g)$ смещается вправо при увеличении положительного напряжения V_d .

На качественном уровне описанное поведение характерно для всех измерявшихся образцов, которых было изготовлено и исследовано около ста штук.

3. О технологии роста слоя CaF_2

Поскольку фторид кальция является весьма новым материалом, а наличие в нем дефектов влияет на

стабильность характеристик приборов (могут возникать нежелательные зарядовые явления), нелишне привести информацию о технологии получения тонких пленок CaF_2 , используемой нами.

Слой CaF_2 формировался методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на умеренно легированных подложках n -типа Si ($N_D = 10^{15} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$) ориентации (111). После обработки методом Шираки [7], в котором неоднократно химически выращивался и удалялся тонкий слой окисла, производилось термическое испарение финишного слоя SiO_2 в условиях сверхвысокого вакуума, а затем начиналось эпитаксиальное выращивание CaF_2 со скоростью 1–1.5 нм/мин. Оптимальной оказалась температура роста 250°C без отжига. Кристаллическое качество контролировалось по картине дифракции быстрых электронов (энергия 15 кэВ).

Поверх CaF_2 с применением средств фотолитографии были сформированы области контактов стока и истока: 10-нанометровый подслой Al_2O_3 с металлизацией палладием. На сформированную структуру переносилась коммерческая пленка графена размером в несколько квадратных сантиметров, синтезированная методом химического газофазного осаждения; при переносе использован полиметил метакрилат. Размеры канала (длина $L \times$ ширина W) составляли от $160 \times 100 \text{ мкм}^2$ до $9 \times 3 \text{ мкм}^2$, большинство измерений выполнено для приборов $80 \times 50 \text{ мкм}^2$. Используемая масштабируемая технология позволяла одновременно изготавливать до

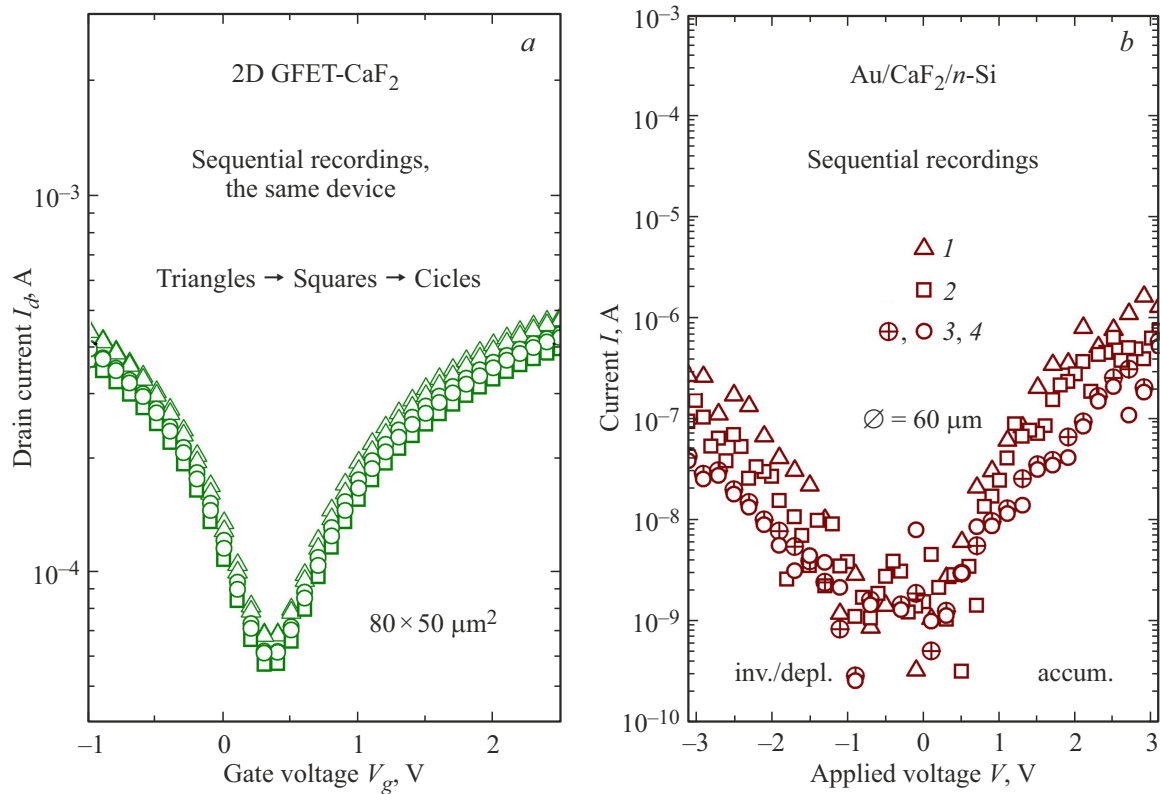


Рис. 2. Тест на воспроизводимость характеристик. *a* — зависимость тока стока I_d от напряжения на затворе V_g для 2D-GFET-CaF₂ при напряжении стока $V_d = 0.3$ В, несколько раз записанная на одном и том же образце. *b* — многократно записанная вольт-амперная характеристика контрольной структуры Au/CaF₂/Si.

сотни транзисторных структур графен-CaF₂-Si. Электрические свойства графена соответствовали современным стандартам.

Номинальная толщина фторида d_n составляла 5–10 нм, девиация толщины ~ 0.5 –1.1 нм; для иллюстраций взяты 7-нанометровые образцы. Эти образцы изготавливались в нескольких по технологическим параметрам идентичных процессах; какой-либо разницы между структурами, полученными в конкретных процессах (при номинально одинаковой толщине фторида), выявлено не было.

4. Повторяемость характеристик прототипов GFET с CaF₂

Было проверено, что при многократной записи характеристик они воспроизводятся с точностью до 10–20% по току (рис. 2, *a*). Это говорит о надежности технологии в целом.

В контексте вопроса о повторяемости любопытно выделить роль фторида. С этой целью на пленку CaF₂ вместо нанесения графена просто напылялись золотые электроды через маску, а затем измерялись характеристики диодной структуры Au/CaF₂/n-Si. Как было обнаружено, вольт-амперная кривая воспроизводима (рис. 2, *b*) с той

оговоркой, что обычно при первых записях токи немного „плывут“ вниз, уменьшаясь примерно на полпорядка, после чего воспроизводимость становится практически идеальной.

Подытоживая, можно констатировать отсутствие серьезных проблем по части повторяемости характеристик при повторных измерениях в представленных диапазонах напряжений. Испытания стойкости структур в режимах перегрузки пока не проводились. Разброс от прибора к прибору будет рассматриваться далее.

5. Разброс тока стока в транзисторных структурах с CaF₂

Наиболее простым параметром, за разбросом которого интересно проследить, служит значение тока I_d при заданном напряжении исток-сток V_d и некотором напряжении затворе V_g (рис. 3). Для определенности положено $V_d = 0.3$ В и $V_g = 2.0$ В.

На рис. 3 представлены гистограммы тока I_d . Среднее значение $\langle I_d \rangle$ на основном рисунке составляло 170 мкА, стандартная девиация $\sigma_{I_d} = 70$ мкА. Выделяется группа образцов с почти идентичными характеристиками (отдельная гистограмма для нее дана на вставке к рис. 3, там $\langle I_d \rangle = 240$, $\sigma_{I_d} = 24$ мкА). Доля приборов, харак-

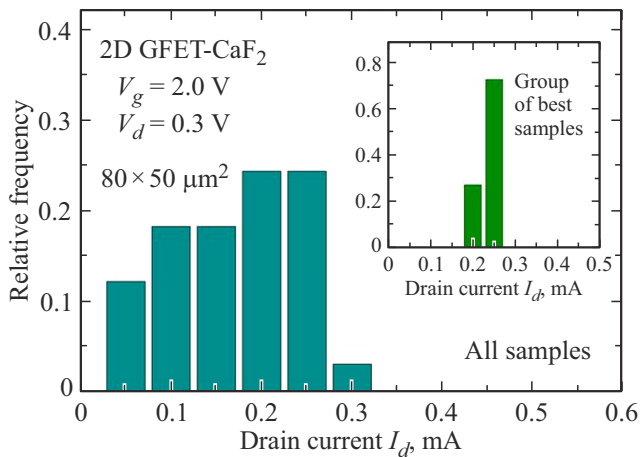


Рис. 3. Гистограмма тока стока I_d для серии 2D-GFET-CaF₂ при напряжении стока $V_d = 0.3$ В и напряжении на затворе $V_g = 2.0$ В. На вставке — такая же гистограмма для группы „лучших“ приборов, там разброс меньше, чем на основном рисунке.

теристики которых попали в эту группу, составляла примерно четверть исследованных.

Рис. 3 построен для образцов размерами $80 \times 50 \mu\text{m}^2$, для других $L \times W$ картина похожая. Было естественно ожидать, что увеличение площади приведет к нарастанию разброса, поскольку чем больше размер, тем вероятнее наличие грубых дефектов различной природы. Однако выяснилось, что фактор $\sigma_{I_d} / \langle I_d \rangle$ если и увеличивается с площадью канала, то несущественно, а в ряде случаев он был значительно больше как раз для структур самой маленькой площади (конкретные результаты на тему размеров, для несколько другого показателя, будут представлены в следующем разделе).

Причина может состоять в том, что выращенные методом химического осаждения из газовой фазы пленки графена обычно имеют зернистую структуру [8]. При этом характерный размер зерна (в среднем ~ 50 нм в нашем случае) может варьироваться в пределах пленки, что приводит к разному количеству границ раздела внутри каналов для разных приборов и, соответственно, разбросу характеристик. Если сравнивать только маленькие по площади образцы, то на один образец приходится одно зерно. Если же брать большие образцы, то на них будет приходится несколько зерен, и при достаточно большом их числе получится эффективное усреднение. По сути мы сталкиваемся с разными соотношениями между линейным размером области охвата (размером прибора) и корреляционной длиной флуктуаций (линейным размером зерна). Аналогичная ситуация возникала при рассмотрении разброса сквозного тока через диэлектрик с флуктуирующей локальной толщиной при малых и больших размерах электрода [9].

Сказанное не отменяет простейшего выше сделанного предположения о нарастании вероятности дефектов с ростом площади, т. е. возможны разные ситуации.

6. Разброс положения минимума сток-затворной характеристики

Сток-затворные кривые изучаемых транзисторных структур $I_d(V_g)$ всегда имеют минимум (см., например, рис. 2, а). Режим структуры, которому отвечает ее минимальная проводимость, называется точкой зарядовой нейтральности (англ.: charge neutrality point, CNP). Эту же точку иногда называют точкой Дирака [10], что не совсем корректно, ибо „точка Дирака“ — понятие не из сферы схемотехники, а из области анализа дисперсионных соотношений для состояний электронов в материале.

Ввиду важности точки зарядовой нейтральности (CNP) в структурах с графеном, естественно проследить за разбросом положения точки $V_g(\text{CNP})$, $I_d(\text{CNP})$ от образца к образцу. Соответствующая информация представлена на рис. 4, раздельно для трех размеров. Мы видим, что разброс параметра $V_g(\text{CNP})$ заметно уменьшается с ростом размера структуры (ширина панели по горизонтали разная для разных $L \times W$): если для самых маленьких структур данные для всех приборов лежат в диапазоне $0 \dots 4$ В, то для самых больших диапазон заканчивается при $V_g(\text{CNP}) \sim 1.2$ В. Для тока стока в точке зарядовой нейтральности $I_d(\text{CNP})$, в отличие от $V_g(\text{CNP})$, тенденция менее очевидна непосредственно из рисунка; согласно расчету, величина $\sigma_{I_d(\text{CNP})} / \langle I_d(\text{CNP}) \rangle$ составляет 0.27 для левой и средней, и 0.33 для правой панели. А именно серьезного ухудшения ситуации с разбросом при переходе от минимальной площади к максимальной (а площадь меняется в ~ 150 раз) не наблюдается.

Пытаться сводить токи для разных $L \times W$ к некоей единой искусственной „нормировке“ нет смысла — ни при обсуждении CNP-точки, ни применительно к представленным в предыдущем разделе значениям тока I_d при выбранном V_d . Дело в том, что „рабочим

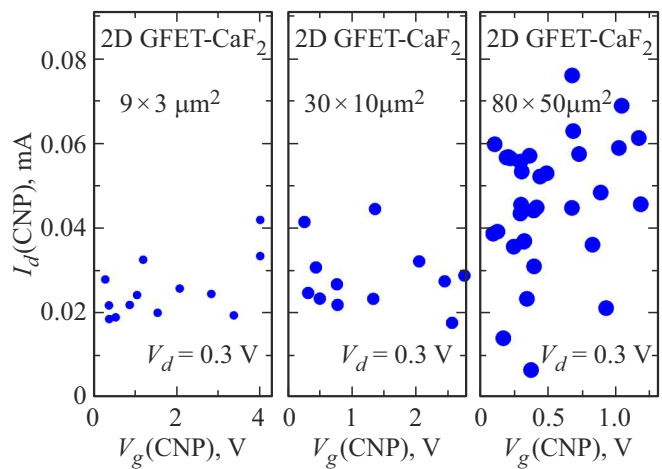


Рис. 4. Положения точки зарядовой нейтральности (по напряжению V_g , току I_d) для серии 2D-GFET-CaF₂ при различных размерах токонесущего канала.

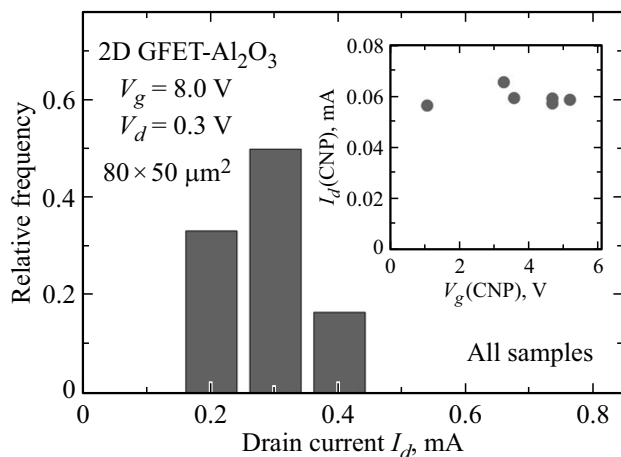


Рис. 5. Положения CNP-точки (по напряжению V_g , току I_d) для серии 2D-GFET с оксидом алюминия.

сечением“ является не площадь токоведущего слоя, а произведение его ширины W на толщину графена, и при этом фиксация одинакового V_g для структур с различными размерами L заведомо создает некоторую неэквивалентность режимов.

7. Дополнительное обсуждение

Представляет интерес сравнение „статистических“ результатов для GFET-CaF₂ с результатами для аналогичных приборов с другими диэлектриками. На роль пары для сравнения выбран оксид алюминия Al₂O₃ (36 нм). Некоторое количество транзисторов было изготовлено с этим, более „ходовым“, чем CaF₂, изолирующим материалом. Гистограмма тока I_d при выбранных V_g , V_d (смысловый эквивалент „фторидного“ рис. 3) и „карта“ положений точки зарядовой нейтральности (эквивалент рис. 4 для CaF₂) для группы приборов приведены на рис. 5, а вид самих характеристик качественно соответствует показанному на рис. 1. Можно констатировать, что в случае нового диэлектрика CaF₂ параметры разброса были не хуже (ср. рис. 3, 4), чем на рис. 5, причем, скажем, вариации напряжения V_g (CNP) в структурах с оксидом алюминия даже заметнее, чем с фторидом.

Если рассматривать фторид кальция без сравнения с другими материалами, просто сам по себе, то разброс может быть оценен как на данном этапе удовлетворительный, тем более что каких-либо шагов по оптимизации технологии пока предпринято не было. Особенно следует отметить, что в „лучшей“ группе приборов GFET-CaF₂ разброс тока не превышает двух-трех раз, что неплохо.

Удовлетворительные результаты в части разброса значимы не только для двумерных транзисторов, но и — по крайней мере потенциально — для других типов приборов с CaF₂. Из литературы известно, что в разное время затрагивался вопрос о применении CaF₂ в FETax

простых архитектур на кремнии, алмазе и арсениде галлия [11,12]. В значительном числе работ обсуждались перспективы использования данного материала в резонансно-туннельных диодах и сверхрешетках (в сочетании с Si или CdF₂) [13,14]. Оптимистичные первые результаты по части стабильности и разброса прибор-прибор позволяют надеяться на успешное применение фторидов и в других нишах, отличных от GFET-CaF₂.

8. Заключение

В настоящей работе была проанализирована ситуация с разбросом характеристик изготовленных нами гетероструктур, являющихся прототипами полевых транзисторов, с двумерным графеновым каналом и фторидом кальция в качестве диэлектрика. Этим сделано существенное дополнение к ранее проведенным нами исследованиям функциональности подобных структур. Исследованное сочетание материалов „графен и CaF₂“ в данной сфере используется практически впервые; ранее задействовались либо MoS₂ вместо графена, либо оксидные диэлектрики (типа SiO₂, Al₂O₃) или hBN для изолятора.

Разброс следует признать на данном этапе приемлемым, учитывая, что речь идет о самой начальной стадии исследований. Были получены показатели разброса характеристик от прибора к прибору, а именно величины тока стока I_d при фиксированных напряжениях затвора и стока, а также разброс параметров точки зарядовой нейтральности. Что касается воспроизводимости (повторяемости транзисторных кривых при многократной записи), существенных проблем не выявлено.

Проведенные исследования служат важным шагом на пути от констатации факта физической функциональности 2D GFET-CaF₂ к практическому изготовлению приборов обсуждаемой конфигурации с данной комбинацией материалов. Применительно к фториду кальция, результаты работы свидетельствуют о приемлемом, на этой стадии, уровне технологии, что значимо не только для изученных транзисторных структур, но и для других приборов с указанным кристаллическим материалом. Дальнейшие улучшения могут быть связаны со снижением степени неоднородности распределения толщины фторида по площади, а также с использованием твердых растворов фторидов типа Ca_{1-x}Mg_xF₂.

Финансирование работы

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку (грант 21-52-14007 АНФ_а).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.Ю. Илларионов, А.Г. Банщикова, Т. Knobloch, И.А. Иванов, Т. Grasser, Н.С. Соколов, М.И. Векслер. Письма ЖТФ, **50** (4), 27 (2024).
DOI: <https://doi.org/10.61011/PJTF.2024.04.57097.19739>
- [2] Y.Y. Illarionov, T. Knobloch, B. Uzlu, A.G. Banshchikov, I.A. Ivanov, V. Sverdlov, M. Otto, L.S. Stoll, M.I. Vexler, M. Watzl, Z. Wang, B. Manna, D. Neumaier, M.C. Lemme, N.S. Sokolov, T. Grasser. npj 2D Mater. Appl., **8**, 23 (2024).
DOI: <https://doi.org/10.1038/s41699-024-00461-0>
- [3] M. Lemme, D. Akinwande, C. Huyghebaert, C. Stampfer. Nature Commun., **13**, 1392 (2022).
DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29001-4>
- [4] A. Béraud, M. Sauvage, C. Bazán, M. Tie, A. Bencherif, D. Bouilly. Analyst, **146**, 403 (2021).
DOI: <https://doi.org/10.1039/d0an01661f>
- [5] W. Hayes. *Crystals with the fluorite structure* (Clarendon Press, 1974).
- [6] M. Sugiyama, M. Oshima. Microelectron. J., **27**, 361 (1996).
DOI: [https://doi.org/10.1016/0026-2692\(95\)00062-3](https://doi.org/10.1016/0026-2692(95)00062-3)
- [7] A. Ishizaka, Y. Shiraki. J. Electrochem. Soc., **133**, 666 (1986).
DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2108651>
- [8] X. Xin, J. Chen, L. Ma, T. Ma, W. Xin, H. Xu, W. Ren, Y. Liu. Small Methods, **7**, 2300156 (2023).
DOI: <https://doi.org/10.1002/smt.202300156>
- [9] S.E. Tyaginov, M.I. Vexler, A.F. Shulekin, I.V. Grekhov. Solid-State Electron., **49**, 1192 (2005).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sse.2005.04.007>
- [10] F. Schwierz. Nature Nanotechnol., **5**, 487 (2010).
DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.89>
- [11] T.P. Smith, P.J. Stiles, J.M. Phillips, W.M. Augustyniak. Appl. Phys. Lett., **45**, 907 (1984).
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.95410>
- [12] S. Miyamoto, H. Matsudaira, H. Ishizaka, K. Nakazawa, H. Taniuchi, H. Umezawa, M. Tachikida, H. Kawarada. Diamond Relat. Mater., **12**, 399 (2003).
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(03\)00034-7](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00034-7)
- [13] M. Watanabe, T. Funayama, T. Teraji, N. Sakamaki. Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L716–L719 (2000).
DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.39.L716>
- [14] C.R. Wang, M. Bierkandt, S. Paprotta, T. Wietler, K.R. Hofmann. Appl. Phys. Lett., **86**, 033111 (2005).
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1853522>

Редактор Г.А. Оганесян

Reproducibility of the electro-physical characteristics of the prototype transistor structures based on the graphene—CaF₂—Si(111) heterosystem

M.I. Vexler¹, Yu.Yu. Illarionov^{1,2}, A.G. Banshchikov¹, T. Knobloch², I.A. Ivanov¹, T. Grasser², N.S. Sokolov¹, Sh.A. Yusupova¹

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia
² Technische Universität Wien,
1040 Wien, Austria

Abstract Statistical distributions of the current have been studied for the set of the prototype transistor structures with a two-dimensional graphene film over the insulating calcium fluoride layer grown by molecular beam epitaxy. Such material combination is new for this field. The obtained characteristics were rather attractive, keeping the spread parameters (such as dispersion of the drain current or of the position of charge neutrality point at the current and voltage scale) within the tolerable limits. The studies in this area are important for development of „two-dimensional“ electronics based on transistors whose prototype structures were under consideration in the work.