

07

Эпитаксиальное выращивание тонких пленок $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ на Si(111) и исследование электрофизических характеристик структур металл–диэлектрик–полупроводник на их основе

© Е.А. Алексеев, А.К. Кавеев, Г.В. Ли, Ш.А. Юсупова, М.И. Векслер

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: vexler@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 30 июня 2025 г.

В окончательной редакции 8 августа 2025 г.

Принято к публикации 14 августа 2025 г.

В рамках поиска альтернативных диэлектриков, отличных от high- k -оксидов, для кремниевой электроники выращены слои $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ номинальной толщины 2–4 nm различного стехиометрического состава на подложках n -Si (111). Измерены вольт-амперные характеристики структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) Al/ $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ /Si. Показано качественное соответствие поведения данных наноструктур теоретическим представлениям для туннельных МДП-систем. Для различных значений стехиометрического коэффициента x выявлено сходное поведение вольт-амперных характеристик, однако при $x = 0.25$ разброс характеристик был меньше. В перспективе твердые растворы $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ могут быть применены для подзатворных диэлектриков полевых транзисторов разных топологий.

Ключевые слова: $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$, молекулярно-лучевая эпитаксия, структура металл–диэлектрик–полупроводник, туннелирование, вольт-амперная характеристика.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.22.61580.20421

В настоящее время актуальной задачей на стыке микро-, нанoeлектроники и материаловедения является расширение номенклатуры новых диэлектриков для приборных структур — помимо традиционного SiO_2 и сравнительно недавно внедренных в практику оксидов с высокой диэлектрической проницаемостью (high- k), таких как HfO_2 , La_2O_3 [1]. В качестве кандидата на роль перспективного диэлектрика в настоящей работе рассмотрен твердый раствор (ТР) $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$. Важный фактор новизны представляет кристалличность такого раствора, отличающая его от упомянутых оксидов и позволяющая рассчитывать на более высокое качество интерфейса диэлектрик/полупроводник, а также на более строгое соответствие механизма сквозного переноса заряда туннельным моделям. Его ключевые параметры — ширина запрещенной зоны E_g , низкочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ и разрывы зон на гетерограницах с Si — мало зависят от величины стехиометрического коэффициента x . Постоянная решетки этого ТР относительно близка к кремниевой [2], что позволяет осуществлять рост ТР на кремнии при любых стехиометрических составах, при этом варьирование x помогает оптимизировать соответствие решеток и тем самым влияет на планарность выращиваемых структур [3].

Литературные данные последнего времени в этой сфере в основном относятся к использованию CaF_2 (без бария) в качестве подзатворного диэлектрика [4]. Также были публикации по применению фторидов в сверхрешетках ($\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$ и др.) [5]. Рост системы $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$ изучался в [6–8] и ряде других работ.

Эпитаксиальный рост ТР $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ обсуждался реже; помимо работы [3] он упомянут в [9].

Целью настоящей работы является эпитаксиальный синтез нанопленок $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ на кремнии в диапазоне номинальных толщин d_n от 2 до 4 nm, а также измерение и анализ их вольт-амперных характеристик (ВАХ). Для проведения электрофизических измерений на пленки ТР наносился слой металла (Al) (рис. 1, а, с), в результате чего формировалась система металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) с туннельно-проницаемым изолятором. Даже качественное соответствие свойств такой системы теоретическим представлениям может свидетельствовать о состоятельности подобранных условий эпитаксиального синтеза. При этом следует учитывать, что рассматриваемая комбинация материалов является новой для области МДП-структур, и пока к ней вряд ли уместно предъявлять те же требования по части соответствия расчета эксперименту, что и к десятилетиями изучавшимся структурам Al/ SiO_2 /Si и подобным.

Ключевыми стадиями технологического процесса в работе являлись предростовая подготовка подложек, формирование нанопленок ТР $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ желаемого состава и создание верхнего алюминиевого контакта. Использовались подложки n -Si (111) размером $14 \times 22 \text{ mm}$ с $\rho \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$ ($N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Перед ростом подложки подвергались обработке методом Шираки [10], заключающимся в последовательной серии нанесений и стравливаний окисла с формированием тонкого равномерного слоя SiO_2 на финальном этапе.

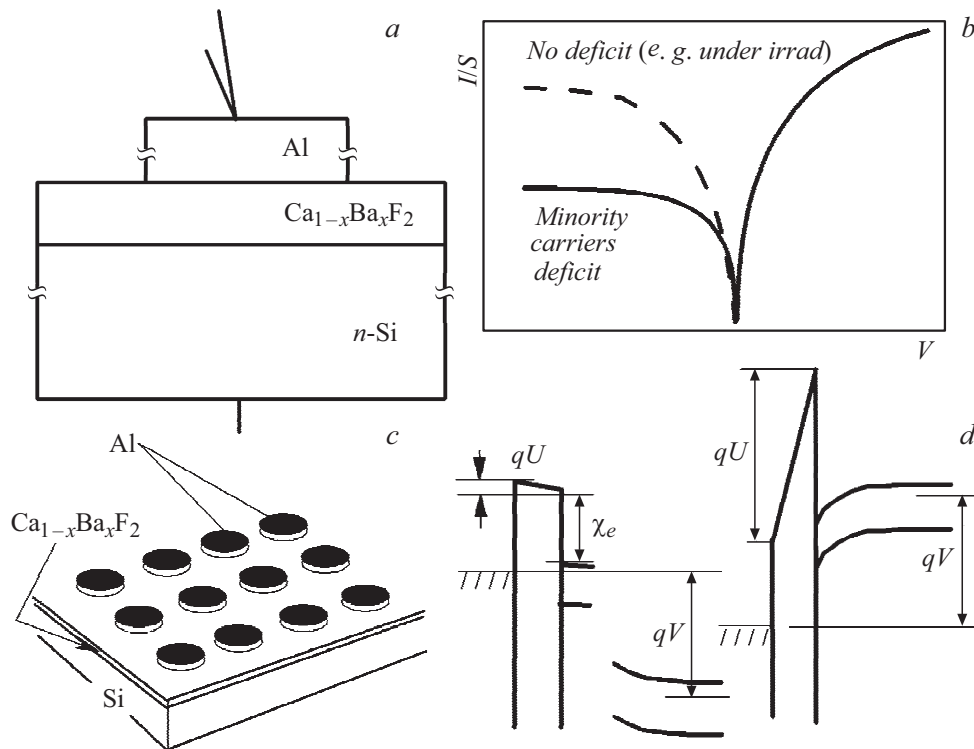


Рис. 1. Схемы МДП-структуры и массива контактов (*a*, *c*), ожидаемых вольт-амперных кривых (*b*), а также зонных диаграмм при прямом (справа) и обратном (слева) смещениях V (*d*); в последнем случае ввиду нехватки неосновных носителей напряжение на диэлектрике $|U|$ может быть намного ниже $|V|$.

Рост осуществлялся методом молекулярно-лучевой эпитаксии в условиях сверхвысокого вакуума до 10^{-8} Па. Установка была оснащена кварцевым толщиномером для калибровки ростовой скорости, блоком эффузионных ячеек, а также дифрактометром быстрых электронов, позволяющим снимать картины дифракции *in situ*. Для удаления оксида подложки отжигались в ростовой камере при температуре 1250°C (1.5 min) с последующим охлаждением до 1000°C и поддержанием данной температуры в течение 5 min. Наблюдавшаяся реконструкция поверхности Si(111) 7×7 свидетельствовала о десорбции SiO_2 и формировании качественной поверхности, пригодной для дальнейшего эпитаксиального роста. Рост слоев $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ с номинальными толщинами 2–4 nm проводился при температуре подложки 250°C в течение 3–5 min в зависимости от выбора необходимой толщины. Нанесение алюминиевых контактов диаметром $150\ \mu\text{m}$ и толщиной 150–200 nm осуществлялось в вакуумной камере установки термического испарения DTT (Zenco Plasma) при давлении порядка 10^{-4} Па. Перед напылением алюминия проводилась дегазация образца в течение 10 min при температуре 150°C ; напыление осуществлялось при тех же условиях.

При измерениях статических ВАХ МДП-структур $\text{Al}/\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2/\text{n-Si}$ тыльная сторона подложки заземлялась, а на верхний электрод через контактную иглу подавалось напряжение от нуля до нескольких вольт

как в положительную, так и в отрицательную сторону. На каждом образце с заданными параметрами x и d_n выполнялось несколько десятков измерений с использованием различных контактных Al-площадок (рис. 1, *c*). Измерения проводились при комнатной температуре и, за исключением разового тестового измерения, в темноте. При построениях по ординате откладывалась средняя плотность тока I/S , где $S = 1.8 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}^2$ — площадь Al-контакта.

Форма кривых (рис. 2) практически не зависела от x . Конкретно эти записи сделаны для $x = 0.5$. Воспроизводимость кривых $I-V$ при их многократной записи на одном электроде была удовлетворительной для всех структур (см. вставку на рис. 2).

Для всех структур типичным был резкий рост I с напряжением при прямом („плюс“ на Al) смещении, в то время как при обратном („минус“ на Al) смещении явный рост I наблюдался только при невысоких значениях напряжения от 0 до $-(0.5-1)\ \text{V}$, а при более высоких значениях $|V|$ ($V < 0$) ток выходил на насыщение. Такое поведение известно из теории МДП-структур с туннельно-тонким изолятором [11] (рис. 1, *b*, *d*). Выявленная асимметрия характеристик связана с тем, что при $V < 0$ начиная с некоторого значения $|V|$ напряжение на слое TP $|U|$ перестает следовать за нарастанием $|V|$ из-за дефицита неосновных носителей заряда (в данном случае дырок) в отличие

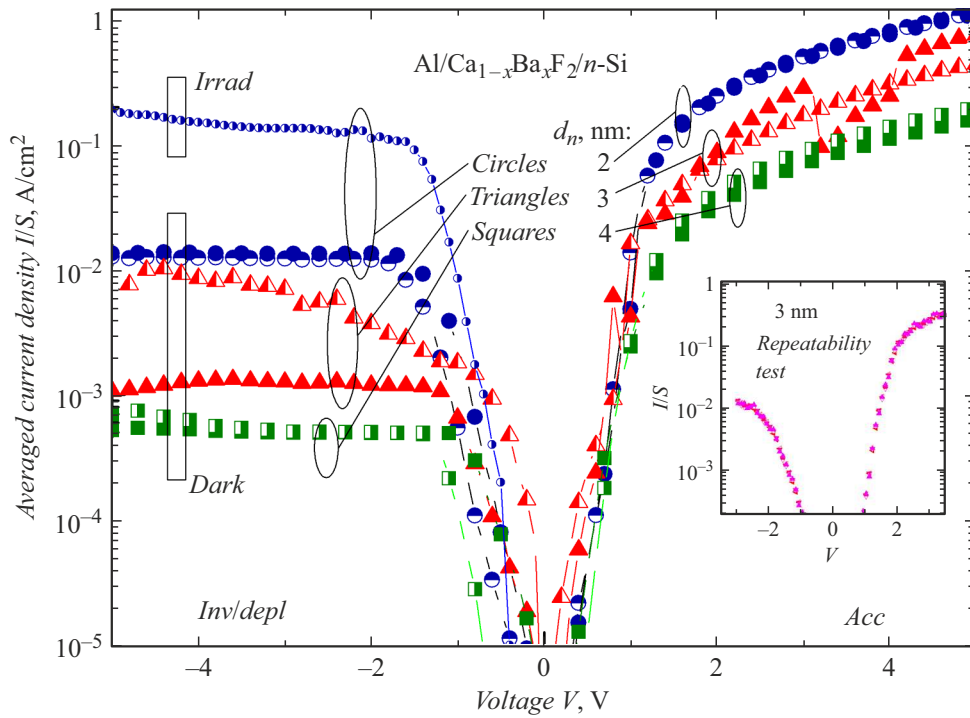


Рис. 2. Типичный вид вольт-амперных характеристик при обеих полярностях напряжения (соответствующий модельным представлениям). Характеристики мало отличались для разных составов фторида $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$. Приведены данные для $x = 0.5$, по две кривые с разной заливкой символов одной формы на каждую номинальную толщину d_n . На вставке — подтверждение повторяемости: три последовательно записанные характеристики на одном электроде (полное совпадение). Все кривые, за исключением одной, измерялись в темноте.

от режима прямого смещения, когда напряжение на ТР создается основными носителями, которых всегда достаточно. Подобное поведение отмечалось ранее для многих двухэлектродных МДП-систем с проникаемым диэлектриком [11]. Отметим также, что внешнее освещение приводило к увеличению тока при обратной полярности (см. пример $d_n = 2$ nm, рис. 2), что естественно, поскольку за счет поглощения фотонов повышается темп генерации электронно-дырочных пар в обедненной области по сравнению с темпом без освещения.

Как правило, для фокусирования на свойствах туннельно-тонкой пленки (а не МДП-диода вообще) особое внимание уделяют режиму прямой полярности как более простому для интерпретации. На рис. 2 прослеживается снижение токов прямой ветви (область $V > 0$) по мере увеличения номинальной толщины диэлектрика d_n . Такая же тенденция имеет место и для отрицательной ветви, но этот режим сложнее для обсуждений, чем $V > 0$, поскольку зависимость тока от толщины нанопленки ТР в условиях нехватки неосновных носителей определяется не только толщиной, но и тем, какая из компонент тока (металл–зона проводимости Si или металл–валентная зона Si) доминирует в полном токе. С учетом нарастания тока с уменьшением d_n , видимо, преобладает первая из указанных компонент.

Имеющиеся теоретические модели позволяют про- моделировать электрические характеристики изучаемой

системы [12,13]. Учитываются и электронная, и дырочная компоненты тока, при этом проводится как суммирование по всем дискретным состояниям квантовой ямы Si на границе с фторидом, так и интегрирование по энергиям туннелирующих электронов из состояний континуума. Вклад ловушек не рассматривается. Вероятность туннелирования может быть найдена методом Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна с учетом сохранения поперечного волнового вектора электронов [13]. Эффективные массы m_e носителей во фториде близки к массе свободного электрона m_0 , барьер со стороны металла (энергетическая дистанция между уровнем Ферми Al и краем зоны проводимости $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$) на 0.02 eV больше разрыва χ_e зоны проводимости фторид–Si. Для CaF_2 значения $\chi_e = 2.38$ eV, $E_g = 12.1$ eV [4]. Этими значениями воспользуемся также для $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ ввиду малости различий с опубликованным значением для BaF_2 , где $E_g = 10.9$ eV [14], и с учетом того, что в наших структурах доля барьера относительно невелика ($x \leq 0.5$). Диэлектрическую проницаемость диэлектрика также примем равной таковой для CaF_2 : $\epsilon = 8.43$ [4].

Характер роста пленок ТР таков, что во всех случаях имеет место заметная неоднородность локальной толщины ТР вдоль площади (пространственная девиация толщины σ_d равна нескольким десятым долям нанометра и для конкретной изученной группы образцов нарастает с увеличением d_n). В полуколичественном приближении

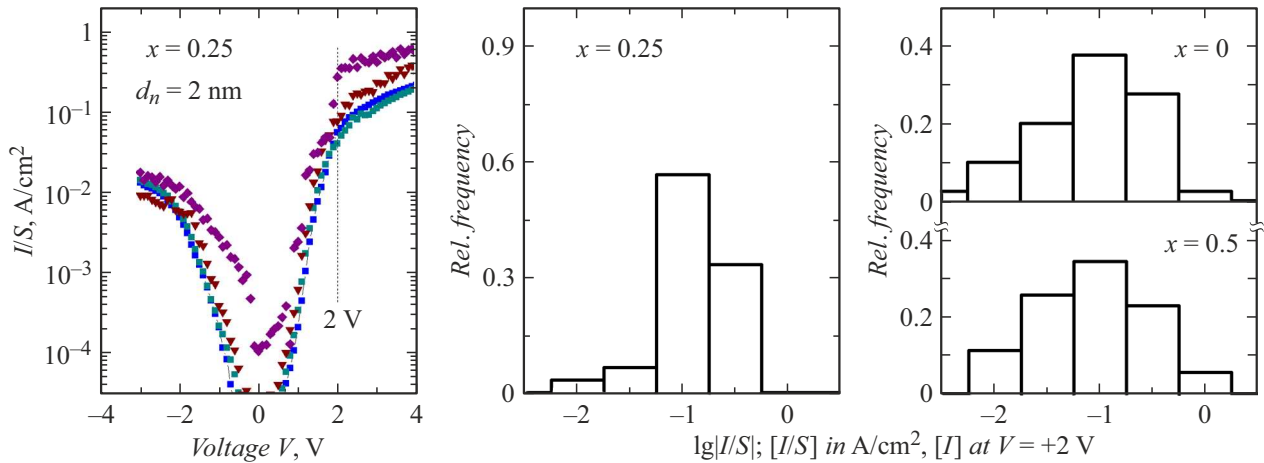


Рис. 3. Разброс характеристик между различными электродами в зависимости от доли бария x в диэлектрике $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$, представленный гистограммами тока при конкретном фиксированном напряжении $V = +2$ V. Такие гистограммы получались на основе серии измерений характеристик (приведена для $x = 0.25$ на левом фрагменте). Для примера взяты образцы с номинальной толщиной $d_n = 2$ nm.

это проявляется в том, что различия между токами при разных декларируемых как номинальные толщинах заведомо меньше, чем следовало ожидать для столь заметно различающихся d_n .

С учетом фактора неоднородности можно представить d_n как некую эффективную толщину слоя d_{eff} . Однако показано, что форма расчетной ВАХ при любой фиксированной толщине d_{eff} соответствует эксперименту плохо, в эксперименте ее поведение более плавное. Более корректный подход состоит в том, чтобы представить ток как $I = S \int j(d) f_N(d, d_n, \sigma_d) \delta d$, где $j(d)$ — плотность тока в точке с локальной толщиной ТР, равной d , с нормальным распределением f_N . В нашем случае было проверено, что для согласования результатов нужно положить $\sigma_d \sim 2.5\text{--}3.0$ Å для $d_n = 2$ nm, ~ 4.5 Å для 3 nm и $\sim 5.5\text{--}6.0$ Å для 4 nm. Таким образом, I снижается с увеличением номинальной толщины d_n , но без количественного согласия с теорией. Тем не менее даже этот результат является значимым с учетом новизны материала. Существенно, что он наблюдается для всего семейства изученных образцов. Ради „ориентировки в числах“ отметим, что токи при $V > 0$ на рис. 2 по порядку близки к тем, которые дает расчет (не показано) для однородной структуры Al/SiO_2 (~ 2.5 nm)/Si.

Как уже отмечалось, систематического изменения характера поведения ВАХ в зависимости от x , т.е. от стехиометрического состава фторида кальция-бария, не выявлено. Однако эмпирически обнаружено снижение разброса токов от электрода к электроду для образцов с долей бария $x = 0.25$, что заметно на гистограммах тока (рис. 3) для серии электродов. Наличие некоторой „оптимальной“ концентрации бария не вызывает удивления. Сама возможность выращивания фторидов (кальция, бария) на Si (111) связана с относительной близостью постоянных решеток указанных материалов и кремния.

Таким образом, в работе методом молекулярно-лучевой эпитаксии была выращена серия МДП-структур с туннельно-прозрачными нанопленками ТР фторида кальция-бария $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ различного стехиометрического состава. Показано, что измеренные ВАХ качественно соответствуют теоретически ожидавшимся для данных структур, однако они указывают на наличие заметных флуктуаций локальной толщины диэлектрика вдоль площади (среднеквадратичное отклонение σ_d составляет от 2.5 Å при $d_n = 2$ nm до 6 Å при $d_n = 4$ nm). Радикального влияния доли бария на значения токов и вид ВАХ не выявлено, но показана лучшая воспроизводимость характеристик для меньших значений x , т.е. для состава $\text{Ca}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{F}_2$. Изученные в настоящей работе кристаллические диэлектрические пленки $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ в перспективе могут найти применение как „альтернативные“ в кремниевой электронике, поскольку это диэлектрики совершенно иного типа, нежели широко известные high- k -оксиды, и их кристалличность позволяет рассчитывать на улучшение качества интерфейса диэлектрик/полупроводник.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] U. Sharma, G. Kumar, S. Mishra, R. Thomas, J. Phys.: Conf. Ser., **2267**, 012142 (2022). DOI: 10.1088/1742-6596/2267/1/012142
- [2] W. Hayes, *Crystals with the fluorite structure* (Clarendon Press, Oxford, 1974).
- [3] A.K. Kaveev, E.A. Alexeev, E.I. Belyakova, A.S. Goltsev, V.V. Fedorov, D.V. Miniv, T.B. Popova, V.A. Sharov, Sh.A. Yusupova, CrystEngComm, **27** (13), 1887 (2025). DOI: 10.1039/D4CE00967C

- [4] Y.Y. Illarionov, T. Knobloch, T. Grasser, *Solid-State Electron.*, **185**, 108043 (2021). DOI: 10.1016/j.sse.2021.108043
- [5] Y. Kumagai, S. Fukuyama, H. Tonegawa, K. Mikami, K. Hirose, K. Tomizawa, K. Ichikawa, M. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, S11E03 (2020). DOI: 10.35848/1347-4065/ab82a8
- [6] А.К. Кавеев, О.Е. Терещенко, *ФТП*, **56** (7), 642 (2022). DOI: 10.21883/FTP.2022.07.52753.08 [A.K. Kaveev, O.E. Tereshchenko, *Semiconductors*, **56** (7), 469 (2022). DOI: 10.21883/SC.2022.07.54760.08].
- [7] А.К. Кавеев, Д.Н. Бондаренко, О.Е. Терещенко, *ФТП*, **55** (8), 625 (2021). DOI: 10.21883/FTP.2021.08.51126.02 [A.K. Kaveev, D.N. Bondarenko, O.E. Tereshchenko, *Semiconductors*, **55** (8), 682 (2021). DOI: 10.1134/S106378262108011X].
- [8] А.С. Тарасов, В.А. Голяшов, Д.В. Ищенко, И.О. Ахундов, А.Э. Климов, В.С. Эпов, А.К. Кавеев, С.П. Супрун, В.Н. Шерстякова, О.Е. Терещенко, *Автометрия*, **56** (5), 121 (2020). DOI: 10.15372/AUT20200514 [A.S. Tarasov, V.A. Golyashov, D.V. Ishchenko, I.O. Akhundov, A.E. Klimov, V.S. Epov, A.K. Kaveev, S.P. Suprun, V.N. Sherstyakova, O.E. Tereshchenko, *Optoelectron. Instrum. Proc.*, **56** (5), 553 (2020). DOI: 10.3103/S8756699020050131].
- [9] H. Zogg, S. Blunier, *MRS Proc.*, **91**, 375 (1987). DOI: 10.1557/PROC-91-375
- [10] A. Ishizaka, Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 666 (1986). DOI: 10.1149/1.2108651
- [11] С. Зи, *Физика полупроводниковых приборов* (Мир, М., 1984), кн. 2, с. 130–131. [S.M. Sze, *Physics of semiconductor devices* (Wiley, N.J., 1981), ch. 9].
- [12] A. Schenk, *Advanced physical models for silicon device simulations* (Springer, Wien, N.Y., 1998), ch. 5.
- [13] S. Tyaginov, Y. Illarionov, M. Vexler, M. Bina, J. Cervenka, J. Franco, B. Kaczer, T. Grasser, *J. Comput. Electron.*, **13** (3), 733 (2014). DOI: 10.1007/s10825-014-0593-9
- [14] *BaF₂ crystal*, optics.org portal (2020) [Электронный ресурс]. <https://optics.org/products/P000023261>