

06

Характеристики тонких барьерных слоев фторида кальция для полевых транзисторов и приборов функциональной электроники

© Ю.Ю. Илларионов, М.И. Векслер, С.М. Сутурин,
В.В. Федоров, Н.С. Соколов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, РАН, Санкт-Петербург
E-mail: nsokolov@fl.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 30 декабря 2009 г.

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии выращены пленки CaF_2 (2–7 монослоев) приборного качества на Si(111). Вольт-амперные характеристики структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) с такими пленками хорошо соответствовали теоретическим результатам, полученным при корректном учете сохранения поперечного волнового вектора туннелирующих частиц. Согласно расчетам, туннельные токи в структурах с CaF_2 ниже, чем в случае оксидов, используемых в полевых транзисторах.

Фторид кальция является потенциально интересным диэлектрическим материалом для кремниевых приборов [1]. Это кристаллический изолятор (проницаемость $\varepsilon = 8.43$) с широкой (12.1 eV) запрещенной зоной, создающий весьма высокие барьеры на границе с Si (разрыв зоны проводимости $\chi_e = 2.38$ eV). Постоянная его решетки (0.546 nm) близка к кремниевой ($a = 0.543$ nm), что обеспечивает возможность эпитаксиального выращивания слоя одного материала на поверхности другого, обычно на подложке Si(111). В литературе обсуждалась возможность использования барьерных слоев CaF_2 в затворной секции полевых транзисторов, в резонансно-туннельных диодах и сверхрешетках [1,2].

Однако до настоящего времени качество выращиваемых слоев фторида, вполне приемлемое для демонстраций общего плана, оказывалось недостаточным для серьезных применений. Отмечались недопустимый уровень утечки, большой разброс характеристик, быстрая деградация образцов. Заметным препятствием являлось также отсутствие надежного теоретического описания туннельного переноса заряда в системе

CaF₂/Si(111). Кроме того, в ранних исследованиях речь часто шла о более толстых слоях фторидов, чем те, которые актуальны с позиции сегодняшнего дня (единицы nm).

Целью настоящей работы являлось воспроизводимое изготовление туннельных МДП-структур с туннельно-тонкими (2–7 монослоев, 1 ML = 0.315 nm) слоями CaF₂. Такие структуры являются составной частью упомянутых выше приборов и удобным объектом для изучения свойств диэлектрика. Параллельно решалась задача усовершенствования модели для расчета их вольт-амперных характеристик (ВАХ).

Пленки CaF₂ выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии на слабелегированных (концентрация доноров $N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) подложках *n*-Si(111) после их стандартной отмытки [3] и двухминутного отжига при 1200°C. Традиционно считается, что хорошее кристаллическое качество слоя фторида достигается при высокой (700–750°C) температуре роста [1]. Однако в пленках толщиной несколько ML при этом возникают дефекты — треугольные отверстия. Нами была экспериментально подобрана оптимальная с точки зрения однородности распределения толщины ростовая температура 250°C. Это очень существенно, так как туннельный ток сильно меняется при наличии флуктуаций.

Золотые электроды ($\varnothing = 80 \mu\text{m}$) наносились на поверхность CaF₂ через маску. Во избежание механического повреждения структур измерения ВАХ проводились с использованием микроскопа атомных сил с проводящим кантилевером. Все обсуждаемые ниже данные получены в темноте при комнатной температуре.

В части теории мы отталкивались от известных подходов к анализу туннельных МДП-структур. Рассматривался перенос частиц из металла как в зону проводимости (компонента j_e), так и в валентную зону (j_h) кремния. Одна из этих компонент включала только непрерывную (3D–3D) составляющую, а другая — еще и ток с дискретного уровня E_0 (2D–3D) в обогащенном или инверсном слое [4]. Для *n*-Si в режиме обогащения применялось условие равновесия (совпадения квазиуровней Ферми $E_{Fn} = E_{Fp}$). В случае обратного смещения использовалось или то же условие, или уравнение баланса дырок [4], требующее равенства тока генерации $j_{th} = qwG$ в области объемного заряда разности токов туннельной утечки j_h и диффузии-дрейфа в толщу j_{diff} . Здесь w — ширина обедненной области, а G — темп генерации (обычно $G \sim 10^{22} - 10^{23} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, иногда выше).

Для CaF_2 принимался параболический закон дисперсии с эффективной массой $m_e = 1.0m_0$ [5]. Вероятность туннелирования частицы с энергией E и поперечным волновым вектором k_\perp находилась общеизвестным методом ВКВ (например, [6]):

$$T(E, k_\perp^2) = \exp\left(-\frac{2\sqrt{2m_e}}{\hbar} \int \sqrt{E_{ci}(z) - E + \frac{\hbar^2 k_\perp^2}{2m_e}} dz\right). \quad (1)$$

Эта формула ($E_{ci}(z)$ обозначает профиль зоны проводимости фторида) применялась и при рассмотрении j_h ввиду огромной ширины запрещенной зоны CaF_2 .

Традиционные выражения туннельных токов [4,7] предполагают интегрирование по полной энергии E и по поперечной компоненте энергии частиц в полупроводнике E_\perp . Перейти от k_\perp к E_\perp в (1) можно при изотропии зон в плоскости, перпендикулярной k_z . Так, для дырок в Si имеем $k_\perp^2 = 2m_{h\perp}E_\perp\hbar^{-2}$, где $m_{h\perp}$ — масса дырки в указанной плоскости. В случае аморфных диэлектриков типа SiO_2 на Si(100) или Si(111) это же соотношение, только с массой $m_{e\perp}$, используется и для электронов.

Если же изолятор кристаллический (CaF_2), компоненту k_\perp нужно корректно учесть, особенно при ориентации кремния (111). В работе [4] была введена поправка на сдвиг минимума зоны проводимости: $k_\perp^2 = 2m_{e\perp}E_\perp\hbar^{-2} + k_{0\perp}^2$, где $k_{0\perp}$ — проекция волнового вектора электрона в минимуме зоны на плоскость (111). Однако простой сдвиг не учитывает различий в вероятности туннелирования из разных состояний с заданными E и E_\perp , существенных при удалении от минимума. Поэтому в настоящей работе вероятность туннелирования находится усреднением по всем таким состояниям как

$$T^*(E, E_\perp) = \langle T(E, k_\perp^2(E, E_\perp, \varphi)) \rangle_\varphi, \quad (2)$$

где φ — угол в плоскости (100), который задает положение на кривой в k -пространстве, соответствующей выбранным энергетическим величинам E , E_\perp . В случае туннелирования с квантового уровня (режим обогащения) дополнительно проводится усреднение с учетом нормированного распределения $\xi(z)$ частиц по координате в глубь кремния

$$T^{**}(E, E_\perp) = \int \langle T(E, k_\perp^2(E - E_c(z), E_\perp, \varphi)) \rangle_\varphi \xi(z) dz. \quad (3)$$

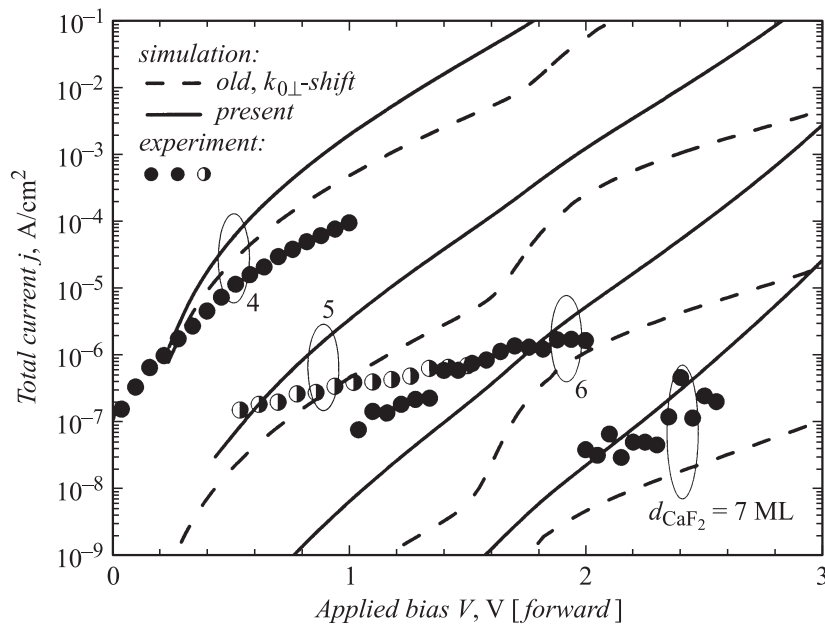


Рис. 1. ВАХ структур Au/CaF₂[2–7ML]/n-Si(111) при прямом смещении.

Здесь интегрирование осуществляется по классически разрешенной области в яме, $E_{\perp} = E - E_0$, а E_c — край зоны проводимости Si. Можно положить $\xi(z)$ обратно пропорциональной скорости в точке с координатой z на уровне E_0 . В стандартные формулы для токов будет, следовательно, подставляться величина $T^*(E, E_{\perp})$ или $T^{**}(E, E_{\perp})$.

На рис. 1–2 приведены измеренные статические ВАХ образцов Au/CaF₂/n-Si(111) вместе с теоретическими зависимостями. Представлены также результаты, полученные в прежней модели „сдвига“ на $k_{0\perp}$. Сам факт сохранения k_{\perp} при туннелировании через слой фторида можно считать доказанным, так как иначе все токи были бы на много порядков больше. Сопоставление явно говорит в пользу новой методики расчета, если обратить внимание на режимы с $V < 0$ структур с толщиной CaF₂ 6–7 ML (рис. 2).

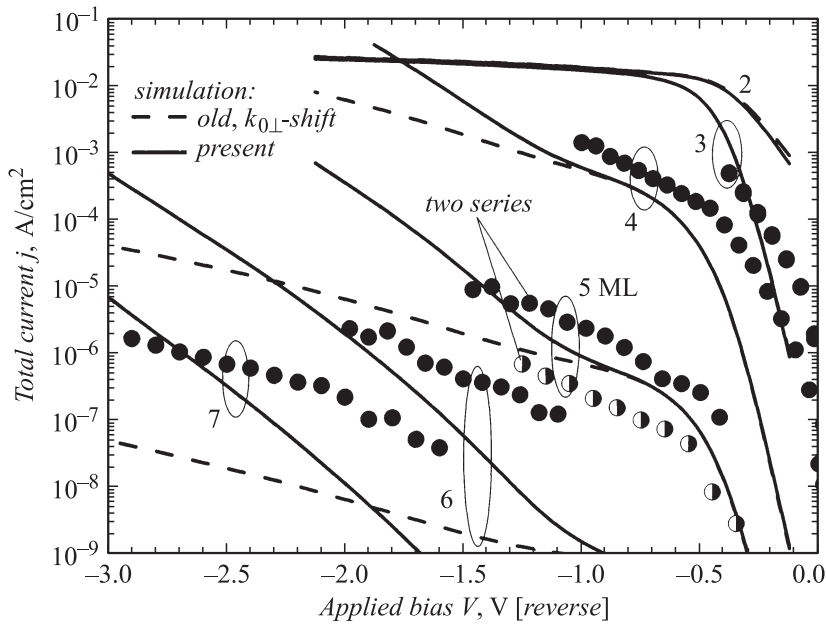


Рис. 2. ВАХ структур Au/CaF₂/n-Si(111) при обратном смещении, $N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Темп генерации G положен равным $10^{27} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Для $d = 7 \text{ ML}$ прежняя модель дает $j < 10^{-10} \text{ A/cm}^2$.

В эксперименте очень четко прослеживается влияние каждого монослоя, причем на логарифмической шкале кривые (а разница в толщине между соседними кривыми равна 1 ML) почти эквидистантны, что типично для МДП-структур высокого качества. Наши предыдущие технологические попытки давали „сгущение“ кривых при утолщении фторида вследствие паразитных нетуннельных утечек [8]. В имеющихся работах других групп (например, [2]) отмечались существенно большие токи в изучаемом диапазоне толщин.

Следует отметить хорошую воспроизводимость характеристик: в качестве примера на рис. 2 показаны кривые для образцов с 5 ML CaF₂ из разных партий.

Известно [7], что на обратных ВАХ МДП-структур с низким N_D может появляться плато из-за нехватки неосновных носителей (дырок).

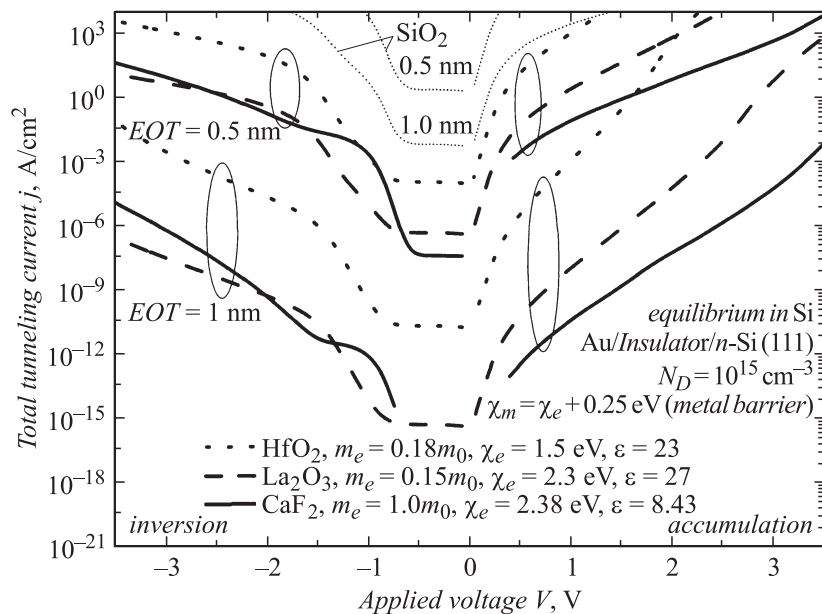


Рис. 3. Сравнение рассчитанных ВАХ туннельных МДП-структур с CaF_2 и другими диэлектриками.

Отсутствие такого эффекта в нашем случае говорит о высоком темпе генерации G ; при расчете на основе уравнения баланса он положен равным $10^{27} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, что делает ситуацию близкой к равновесной.

Более резкий рост тока на обратной полярности (рис. 1 и 2) объясняется тем, что описанный в теоретической части эффект усреднения вероятностей туннелирования проявляется в основном при больших энергиях электронов. Этот эффект в определенной мере приближает ситуацию к случаю прямозонного полупроводника и соответственно увеличивает компоненту j_e . Именно при $V < 0$ в электронном транспорте задействуются состояния в кремнии с энергией значительно выше края зоны проводимости, в отличие от случая $V > 0$, когда электроны в обогащенном слое всегда занимают низкоэнергетичные состояния. По этой же причине усовершенствование модели при $V < 0$ оказалось более принципиальным для толстых структур (рис. 2). Как

замечание, отметим еще, что прямые ВАХ иногда демонстрировали дополнительное замедление роста тока, что может быть связано с недостатком электронов, несмотря на режим аккумуляции.

Важно, что удовлетворительное соответствие расчетов эксперименту достигнуто без использования каких-либо искусственно вводимых параметров барьеров. Еще несколько улучшить соответствие можно было бы путем применения соотношения Франца (см. в [4]) для электронов в CaF_2 вместо параболического закона.

Представляет интерес сравнение характеристик туннельных МДП-структур с CaF_2 и с диэлектриками, используемыми или рассматриваемыми в качестве кандидатов для использования в полевых транзисторах, — SiO_2 , HfO_2 , La_2O_3 [9,10]. На рис. 3 приведены ВАХ структур Au/изолятор/ n -Si(111), рассчитанные для условия равновесия в кремнии, которое является стандартным для испытаний транзисторов. Параметры барьеров перечисленных систем, заимствованные из литературы [7,10–12], указаны на вставке. Для оксидов наличие $k_0 \neq 0$ игнорировалось, а вероятность туннелирования (кроме как для SiO_2) рассчитывалась в однозонной модели диэлектрика.

Видно, что при одинаковых эффективных толщинах пленки $EOT = d \cdot 3.9/\epsilon$ (ϵ — проницаемость) токи, текущие через слой фторида, значительно меньше токов в HfO_2 , не говоря уже о SiO_2 , и несколько меньше, чем в La_2O_3 . Это обстоятельство чрезвычайно важно, поскольку позволяет снизить нежелательные токи затвора.

Отметим, что изученная в работе область толщин CaF_2 покрывает весь диапазон, интересный для применения как в упомянутых полевых транзисторах ($EOT = 0.5 - 1$ nm, соответственно физическая толщина $d = EOT \cdot 8.43/3.9$), так и в резонансно-туннельных диодах. В последних ищется компромисс между снижением d , дающим большие пиковые токи, и увеличением d , улучшающим отношение токов в пике и в минимуме, но в любом случае толщина составляет 3–5 монослоев. В работе продемонстрирована возможность воспроизводимого роста пленок фторида кальция приборного качества, характеристики которых находятся в хорошем соответствии с теоретическим расчетом, учитывающим сохранение поперечной компоненты волнового вектора туннелирующих частиц.

Авторы благодарны С.Э. Тягинову за техническую помощь. Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 07-02-00900.

Список литературы

- [1] Sugiyama M., Oshima M. // *Microelectron. J.* 1996. V. 27. N 4–5. P. 361–382.
- [2] Watanabe S., Maeda M., Sugisaki T., Tsutsui K. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005. V. 44. N 4B. P. 2637–2641.
- [3] Ishizaka A., Shiraki Y. // *J. Electrochem. Soc.* 1986. V. 133. N 4. P. 666–671.
- [4] Vexler M.I., Sokolov N.S., Suturin S.M., Banshchikov A.G., Tyaginov S.E., Grasser T. // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. Paper N 083716.
- [5] *Crystals with the fluorite structure: electronic, vibrational, and defect properties* / Ed. by W. Hayes. Oxford: Clarendon Press, 1974.
- [6] Depas M., Vermeire B., Mertens P.W., Van Meirhaeghe R.L., Heyns M.M. // *Solid-State Electron.* 1995. V. 38. N 8. P. 1465–1471.
- [7] Vexler M.I., Tyaginov S.E., Shulekin A.F. // *J. Phys: Condens. Matter.* 2005. V. 17. N 50. P. 8057–8068.
- [8] Сутурин С.М., Банищиков А.Г., Соколов Н.С., Тягинов С.Э., Векслер М.И. // *ФТП.* 2008. Т. 42. В. 11. С. 1333–1338.
- [9] Bohr M.T., Chau R.S., Ghani T., Mistry K. // *IEEE Spectrum.* 2007. V. 44. N 10. P. 29–35.
- [10] Miranda E., Molina J., Kim Y., Iwai H. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. Paper N 232104.
- [11] Hou Y., Li M., Yu H., Kwong D. // *IEEE Electron Dev. Lett.* 2003. V. 24. N 2. P. 96–98.
- [12] Robertson J. // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2000. V. 18. N 3. P. 1785–1791.