

©1994 г.

РЕЛАКСАЦИЯ ЕМКОСТИ ТУННЕЛЬНО-ТОНКИХ МДП СТРУКТУР КРЕМНИЙ-ФТОРИД КАЛЬЦИЯ-ЗОЛОТО, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

Х.К.Альварес, Л.С.Берман, И.Н.Каримов

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 10 января 1994 г. Принята к печати 13 января 1994 г.)

Исследованы глубокоуровневые центры во фториде кальция туннельно-тонких МДП структур $n\text{-Si-CaF}_2\text{-Au}$, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Использовался метод изометрической релаксации емкости. После переключения напряжения на МДП структуре временная зависимость емкости немонотонна. Предложена физическая модель, объясняющая экспериментальные данные. Показано, что глубокоуровневые центры имеются во фториде кальция как вблизи кремния, так и вблизи золота. Разработан метод вычисления временной зависимости заряда этих центров и вычислено изменение заряда после различных переключений.

В настоящее время свойства МДП структур на Si и GaAs с туннельно-тонкими слоями фторидов изучены мало. В работе [1] исследованы вольт-фарадные характеристики МДП структур с туннельно-тонкими слоями фторидов, изготовленных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Показано, что в объеме фторида кальция имеются медленно перезаряжающиеся глубокоуровневые центры (ГУЦ), являющиеся причиной гистерезиса вольт-фарадных характеристик. Эти ГУЦ облегчают туннелирование носителей через диэлектрик. В данной работе исследована релаксация емкости МДП структур с туннельно-тонкими слоями фторидов, обусловленная перезарядкой ГУЦ во фториде кальция.

Теория

В туннельно-тонкой МДП структуре вероятность стационарного заполнения электронами дискретного энергетического уровня (ДЭУ) поверхностных состояний (ПС) на границе раздела полупроводник-

диэлектрик f определяется из выражения (3) работы [2]

$$f = \frac{c_n n_s + c_p p_1 + f_m e_T}{c_n(n_s + n_1) + c_p(p_s + p_1) + e_T}, \quad (1)$$

где n_s и p_s — концентрации соответственно электронов и дырок на поверхности полупроводника; n_1, p_1 — коэффициенты Шокли-Рида для ДЭУ (см., например, [3,4], с. 123); c_n, c_p — коэффициенты захвата соответственно электронов и дырок на ДЭУ; $e_{th} = c_n(n_s + n_1) + c_p(p_s + p_1)$ — скорость термоэмиссии носителей с ДЭУ ПС; e_T — скорость туннелирования между металлом и ДЭУ ПС; f_m — вероятность заполнения в зоне проводимости металла ДЭУ с той же энергией, что и ДЭУ ПС.

В предельном случае при $e_T \ll e_{th}$ выражение (1) переходит в известное выражение для «толстой» МДП структуры [5], т.е. заполнение ДЭУ ПС определяется его положением относительно уровня Ферми в полупроводнике F_n . В другом предельном случае при $e_T \gg e_{th}$ имеем $f = f_m$, т.е. заполнение ДЭУ ПС определяется его положением относительно уровня Ферми в металле F_m . Определим зависимость демаркационного уровня на поверхности полупроводника E_s^* , для которого $f(E_s^*) = 0.5$, от напряжения. Примем, что при $V = 0$ имеем $\psi_s < 0$, где ψ_s — потенциал поверхности, т.е. образуется обедненный слой. Для ДЭУ ПС с энергией E_0 при любом соотношении e_{th} и e_T из (1) получаем $f(E_0) = 0.5$, т.е. при $V = 0$ имеем $E_s^* = E_0$, что очевидно. Примем, что ДЭУ E_0 расположен в верхней половине запрещенной зоны и для него выполняется неравенство $c_n n_1 \gg c_p p_1$.

При $V = V_r < 0$ и $q|V_r| > 4kT$ (q — заряд электрона, k — постоянная Больцмана) выражение (1) принимает вид

$$f = \frac{e_T}{e_{th} + e_T}. \quad (2)$$

Значение E_s^* определяется из условия $e_T(E_s^*) = e_{th}(E_s^*)$. Из выражения (2) следует, что (в зависимости от соотношения e_T и e_{th}) уровень E_s^* может быть расположен как выше, так и ниже E_0 , на рис. 1, *b* показан второй случай. Поэтому после переключения напряжения от 0 до $V_r < 0$ заполнение электронами уровня E_0 может как возрасти (при $E_s^* > E_0$), так и уменьшиться (при $E_s^* < E_0$). В этом существенное различие между заполнением ПС в туннельно-тонкой и в «толстой» МДП структурах. Положение демаркационного уровня в диэлектрике $E^*(x)$ изменяется от E_s^* на поверхности полупроводника до F_m на поверхности металла (штриховая линия на рис. 1, *b*). Для упрощения анализа примем, что в стационарном состоянии ДЭУ на поверхности и в диэлектрике заполнены электронами там, где они ниже E^* и пусты там, где они выше E^* . После переключения напряжения от $V = 0$ до $V_r < 0$ при $t = 0^+$ ДЭУ заполнены электронами ниже линии $F_m - E_0$. Затем в слое $0 < x < x_r$ ДЭУ с энергией, меньшей E^* , заполняются электронами (слой $0 < x < x_r$ показан горизонтальной штриховкой), а из слоя $x_r < x < \delta$ (δ — толщина диэлектрика) электроны уходят с ДЭУ с энергией, большей E^* (слой $x_r < x < \delta$ на рис. 1 показан вертикальной штриховкой). Первый из этих процессов приводит к уменьшению емкости, второй — к ее возрастанию. Оба эти процесса происходят

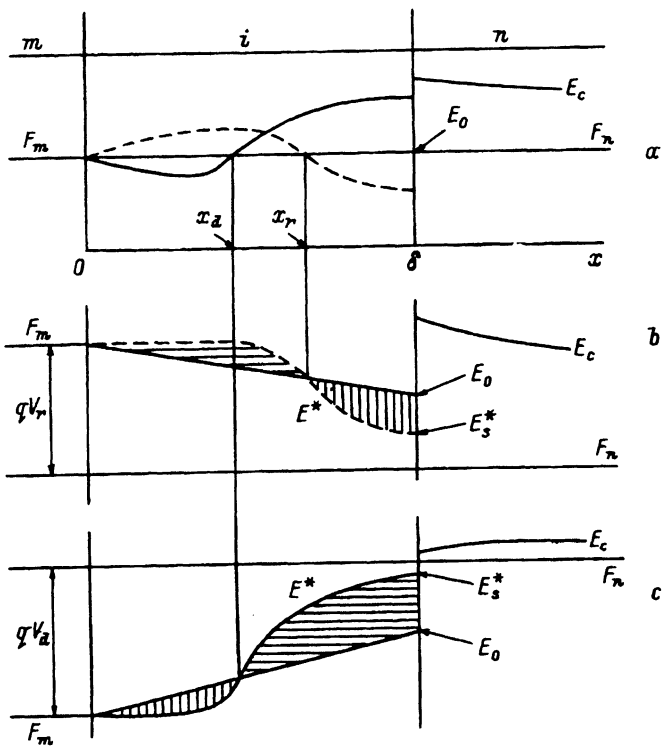


Рис. 1. Демаркационный уровень на поверхности полупроводника (E_s^*) и в диэлектрике (E^*).

a — при $V = 0$, b — при обратном напряжении V_r , c — при прямом напряжении V_d .

одновременно, но их постоянные времени могут быть различны. Разумеется, в зависимости от хода $E^*(x)$ возможно преобладание одного из этих процессов.

После установления стационарного заполнения ДЭУ переключим диод при $t = 0$ от $V_r < 0$ до 0. При $t = 0^+$ ДЭУ заполнены электронами ниже штриховой линии на рис. 1, a . Затем электроны уходят из слоя $0 < x < x_r$, а слой $x_r < x < \delta$ заполняется электронами. Уход электронов из слоя $0 < x < x_r$ приводит к возрастанию емкости, а заполнение слоя $x_r < x < \delta$ — к ее уменьшению.

При $V = V_d > 0$ и $qV_d > 4kT$ выражение (1) принимает вид

$$f = \frac{c_n n_s}{c_n (n_s + n_1) + e_T}. \quad (3)$$

При обогащении приповерхностного слоя вследствие высоких значений n_s имеем $E_s^* \approx F_n$ (рис. 1, c). После переключения от 0 до напряжения плоских зон $V_{FB} > 0$ или до обогащения, при $t = 0^+$ ДЭУ заполнены электронами ниже линии $F_m - E_0$. Ход $E^*(x)$ в диэлектрике показан на рис. 1, c сплошной линией. Затем из слоя $0 < x < x_d$ электроны уходят с ДЭУ с энергией, большей E^* (слой $0 < x < x_d$ показан вертикальной штриховкой); в слое $x_d < x < \delta$ ДЭУ с энергией, меньшей E^* , заполняются электронами (слой $x_d < x < \delta$ показан

горизонтальной штриховкой). Уход электронов из слоя $0 < x < x_d$ приводит к возрастанию емкости, а заполнение слоя $x_d < x < \delta$ — к ее уменьшению.

После установления стационарного заполнения ДЭУ переключим диод при $t = 0$ от $V_d > 0$ до нуля. При $t = 0^+$ ДЭУ заполнены электронами ниже сплошной линии на рис. 1,а. Затем электроны уходят из слоя $x_d < x < \delta$, а слой $0 < x < x_d$ заполняется электронами. Уход электронов из слоя $x_d < x < \delta$ приводит к возрастанию емкости, а заполнение слоя $0 < x < x_d$ — к ее уменьшению. Таким образом, временная зависимость емкости туннельно-тонкой МДП структуры может иметь как участок возрастания, так и участок уменьшения.

Рассмотрим временные зависимости емкости туннельно-тонкой МДП структуры в ходе перезарядки ГУЦ. Примем, что структура после переключения находится в состоянии обеднения как в начальном, так и в стационарном состоянии. Концентрацию мелкой (легирующей) примеси в объеме полупроводника N примем постоянной. Пренебрежем влиянием ГУЦ в объеме полупроводника на емкость структуры C и на потенциал поверхности ψ_s .

1. *Метод постоянного напряжения.* После переключения выполняется соотношение

$$V_i + \psi_s = \text{const}, \quad (4)$$

где V_i — падение напряжения на диэлектрике, значения ψ_s и V_i определяются из выражений, приведенных в [5]:

$$\psi_s = \frac{qNW^2}{2\epsilon_s}, \quad (5)$$

$$V_i = \frac{qNW}{C_i} + \frac{1}{C_i}(Q_p + Q_{\text{эф}}), \quad (6)$$

где W — толщина области объемного заряда в полупроводнике, ϵ_s — диэлектрическая проницаемость полупроводника, C_i — емкость диэлектрика, Q_p — заряд дырок у поверхности полупроводника, $Q_{\text{эф}} = \frac{1}{\delta} \int_0^\delta x \rho(x) dx$ — эффективный заряд ГУЦ в диэлектрике и на ПС, ρ — плотность объемного заряда (значения C_i , Q_p и $Q_{\text{эф}}$ даны на единицу площади).

Начиная с некоторого времени t_1 , заряд области объемного заряда, а также заряды Q_p и $Q_{\text{эф}}$ изменяются медленно. Ограничимся случаем малого изменения емкости структуры C и потенциала поверхности ψ_s при $t > t_1$. Пренебрежем изменением заряда Q_p по сравнению с изменением заряда $Q_{\text{эф}}$. Используя (4)–(6), выразим временную зависимость $Q_{\text{эф}}(t)$ через временную зависимость емкости структуры $C(t)$

$$\Delta Q_{\text{эф}}(t) = Q_{\text{эф}}(t) - Q_{\text{эф}}(t_1) = \frac{qN\epsilon_s\delta}{2\epsilon_i} \left\{ \left[\frac{C_i}{C(t)} \right]^2 - \left[\frac{C_i}{C(t_1)} \right]^2 \right\}, \quad (7)$$

где времена отсчета t_1 и $t > t_1$ задаются из условий эксперимента. Таким образом, временная зависимость заряда ГУЦ выражается через временную зависимость емкости структуры.

2. *Метод постоянной емкости.* После переключения выполняются условия $W = \text{const}$, $\psi_s = \text{const}$ и $C = \text{const}$. Временная зависимость $V_i(t)$ определяется из формулы (6). Временная зависимость заряда ГУЦ выражается через временную зависимость напряжения на структуре

$$\Delta Q_{\text{eff}}(t) = C_i[V(t) - V(t_1)]. \quad (8)$$

Метод постоянной емкости имеет преимущества перед методом постоянного напряжения при высокой плотности ПС и (или) концентрации ГУЦ в диэлектрике.

Эксперимент

Образцы те же, что и в работе [1]. Для всех образцов после длительной (более 24 ч) выдержки при $V = 0$ имеет место режим обеднения. Измерительная установка описана в работе [6]. Использовался метод постоянного напряжения (см. выше). На рис. 2 (кривая 1) приведена зависимость $C(t)$ для образца группы 1 ($\delta = 170 \text{ \AA}$) после переключения от 0 до -3 В (после выдержки 48 ч при $V = 0$), $T = 300 \text{ К}$. Имеет место уменьшение емкости, а затем более медленное возрастание. Уменьшение емкости структуры обусловлено заполнением электронами слоя $0 < x < x_1$, а увеличение — уходом электронов из слоя $x_1 < x < \delta$. Таким образом, ГУЦ имеются в диэлектрике как вблизи кремния, так и вблизи металла. Этот результат согласуется со сделанным ранее выводом [1] о наличии ГУЦ по всей толщине диэлектрика, а также с данными работы [7] о наличии нарушенного разупорядоченного слоя CaF_2 на границе с Au . Согласно современным представлениям [8], в диэлектрике на границе с металлом возникают структурные дефекты, которые могут создавать глубокие уровни. На том же рисунке (кривая 2) приведена зависимость $\Delta Q_{\text{eff}}(t)$, вычисленная по формуле (7). Эта зависимость характеризует величину заряда и его распределение по толщине диэлектрика.

На рис. 3 (кривая 1) приведена зависимость $C(t)$ для того же образца после переключения от -3 В до 0 (после выдержки 24 ч при

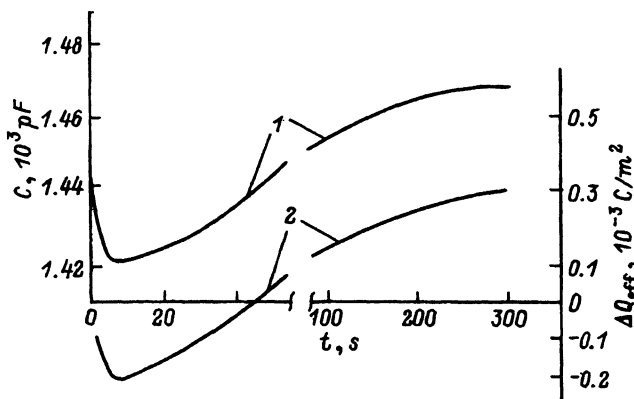


Рис. 2. Временные зависимости емкости (1) и эффективного заряда (2) после переключения от 0 до -3 В , $t_1 = 0.1 \text{ с}$.

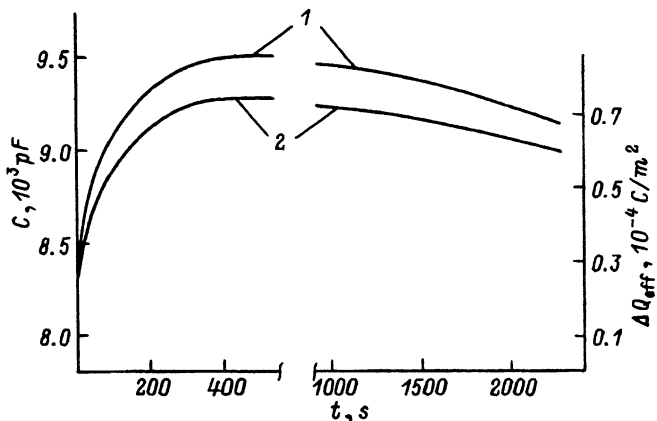


Рис. 3. Временные зависимости емкости (1) и эффективного заряда (2) после переключения от -3 В до 0 , $t_1=0.1$ с.

$V = -3$ В), $T = 300$ К. Имеет место возрастание емкости, а затем более медленное уменьшение. Возрастание емкости обусловлено уходом электронов из слоя $0 < x < x_1$, а уменьшение — заполнением электронами слоя $x_1 < x < \delta$. На этом же рисунке (кривая 2) приведена зависимость $\Delta Q_{\text{eff}}(t)$.

На рис. 4 (линия 1) приведена зависимость $C(t)$ для того же образца после переключения от 0 до 0.5 В (после выдержки 48 ч при $V = 0$). Увеличение емкости обусловлено уходом электронов из слоя $0 < x < x_d$. Незначительное уменьшение емкости, обусловленное заполнением электронами слоя $x_d < x < \delta$, указывает на малость этого интервала ($\delta - x_d \ll \delta$). На том же рисунке (линия 2) приведена зависимость $C(t)$ для того же образца после переключения от 0.5 В до 0 (после выдержки 6 ч при 0.5 В). Уменьшение емкости обусловле-

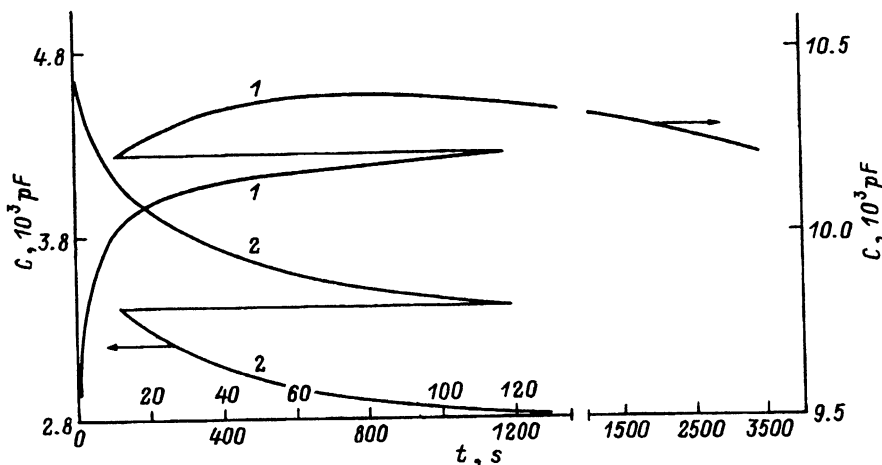


Рис. 4. Временные зависимости емкости после переключения от 0 до 0.5 В (1) и от 0.5 В до 0 (2). Масштаб времени для начальных участков (на оси абсцисс сверху) увеличен в 10 раз.

но заполнением электронами слоя $0 < x < x_d$. Увеличения емкости не наблюдалось, по-видимому, из-за малости увеличения и (или) из-за близких постоянных времени увеличения и уменьшения емкости.

Аналогичные результаты получены и на других образцах этой группы, а также на образцах других групп; в частности, для всех образцов выполняется неравенство $\delta - x_d \ll \delta$. Однако постоянные времена соответствующих процессов различаются в несколько раз от образца к образцу. Таким образом, экспериментальные данные согласуются с предложенной выше физической моделью.

Из сравнения рис. 2 и 3 видно, что после переключения от 0 до -3 В переходный процесс идет быстрее, чем после переключения от -3 В до 0. Такое соотношение обусловлено, по-видимому, ускоряющим действием электрического поля при обратном напряжении. Это ускорение наблюдалось нами и при измерении $C-V$ -характеристик [1].

При повышении температуры до 330 К постоянные времена переходных процессов (после тех же переключений) уменьшались в 1,5–2 раза. Известно, что скорость туннелирования на уровень с той же энергией слабо зависит от температуры [9]. Причины температурной зависимости скорости туннелирования в наших образцах нуждаются в дополнительном исследовании.

Выводы

Глубокоуровневые центры имеются во фториде кальция как вблизи кремния, так и вблизи золота. После переключения напряжения на МДП структуре $n\text{-Si-CaF}_2\text{-Au}$ временная зависимость емкости структуры немонотонна, что объясняется обменом электронами между глубокоуровневыми центрами и с золотом, и с кремнием. В ходе длительной релаксации заполнения глубокоуровневых центров изменение их заряда порядка 10^{-4} Кл/м².

Авторы выражают признательность Н.С.Соколову и А.Ф.Шулейкину за обсуждение вопроса и полезные советы.

Список литературы

- [1] Х.К.Альварес, Л.С.Берман, В.А.Боревич, И.В.Грегов, И.Н.Каримов, Н.С.Соколов, А.Ф.Шулейкин. ФТП, **28**, 346 (1994).
- [2] C.Barret, F.Chekir, A.Vapaille. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **16**, 2421 (1983).
- [3] W.Shockley, W.Read. Phys. Rev., **87**, 835 (1952).
- [4] Г.Е.Пикус. Основы теории полупроводниковых приборов (М., 1965).
- [5] E.H.Nicollian, J.R.Brews. MOS (Metal Oxide Semiconductor). Physics and Technology (N.Y., 1982).
- [6] Л.С.Берман, А.Д.Ременюк, М.Г.Толстобров. Препринт ФТИ АН СССР, № 974 (Л., 1985).
- [7] M.Vos, F.Xu, T.H.Weaver. J. Appl. Phys., **66**, 2467 (1989).
- [8] C.T.Sah. Sol. St. Electron., **33**, 147 (1990).
- [9] L.B.Freeman, W.E.Dahlke. Sol. St. Electron., **13**, 1483 (1970).

Редактор Т.А. Полянская

**Relaxation of the Capacitance of Tunnel-Transparent Layers of
MIS Structures Silicon-Calcium Fluoride-Gold Grown by Means of
Molecular-Beam Epitaxy**

Kh.K. Alvares, L.S. Berman, and I.N. Karimov

A.F. Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, 194021, St.-
Petersburg, Russia
