

07

## Резонансное туннелирование электронов и связанные с ним зарядовые явления в наноструктурах металл–окисел– $p^+$ -кремний

© М.И. Векслер<sup>1</sup>, Г.Г. Карева<sup>2</sup>, Ю.Ю. Илларионов<sup>1,3</sup>,  
И.В. Грехов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

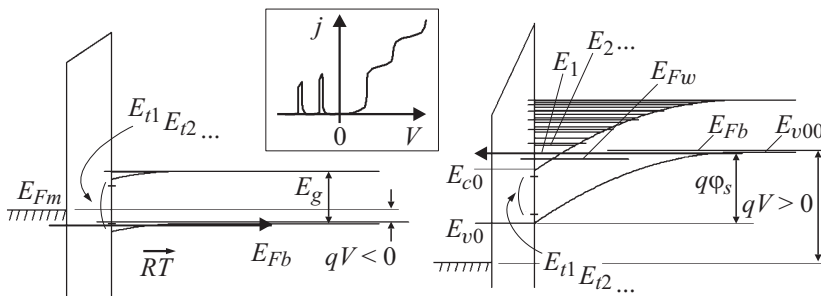
<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Старый Петергоф (Санкт-Петербург), Россия

<sup>3</sup> Technische Universität Wien, Institut für Mikroelektronik, Gußhausstr. 29, A-1040 Vienna, Austria  
E-mail: shulekin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 29 апреля 2016 г.

Измерены и теоретически проанализированы вольт-амперные характеристики наноструктур Al/термический или электрохимический  $\text{SiO}_2(2-4 \text{ nm})$ /сильнолегированный  $p^+$ -Si, функционирующих как резонансно-туннельный диод. Характеристики демонстрируют особенности в виде ступеней и пиков тока, обусловленные транспортом электронов между валентной зоной кремния и металлом через дискретные уровни квантовой ямы, создаваемой зоной проводимости  $p^+$ -Si и межфазной границей  $\text{SiO}_2/p^+$ -Si. Рассмотрены также резонансное туннелирование через уровни поверхностных состояний и появление при определенных условиях заряда вблизи указанной границы.

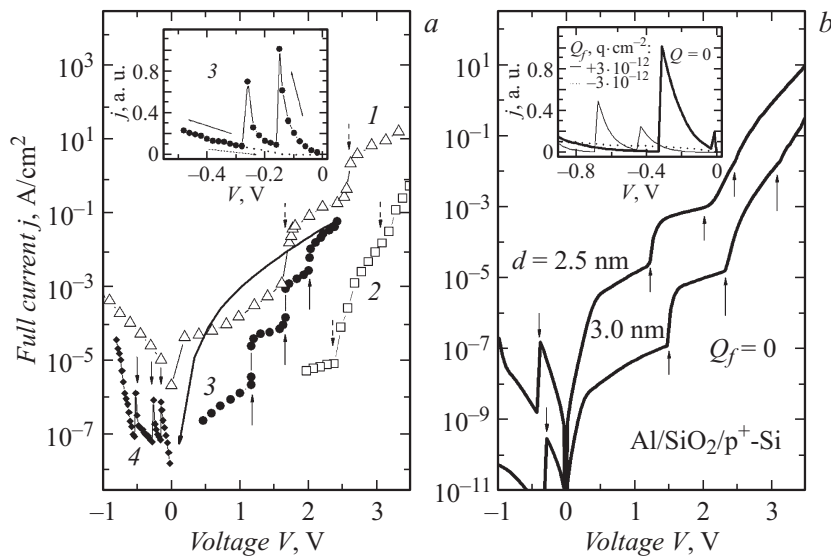
Физика структур металл — тонкий окисел (например,  $\text{SiO}_2$ ) — кремний изучена весьма детально. Многие вопросы, такие как анализ распределения электрических зарядов и напряжения, вычисление туннельных токов, можно считать решенными, если для конкретной системы определены параметры барьера [1,2]. Однако практически неисследованным в структурах металл–диэлектрик–полупроводник (МДП), даже с наиболее часто используемыми комбинациями материалов, остается явление резонансного туннелирования (РТ, англ.: resonant tunneling, RT) электронов.



**Рис. 1.** Зонные диаграммы Al/SiO<sub>2</sub>/p<sup>+</sup>-Si-РТД: правая — при напряжении активации первой подзоны E<sub>1</sub>, левая — при напряжении активации одного из ПС. Положение уровня Ферми E<sub>Fw</sub> квантовой ямы определяется балансом токов поступления электронов в КЯ и их ухода из КЯ. Между зонными диаграммами помещен схематический рисунок ВАХ j(V) РТД.

Это интересное явление было продемонстрировано нами в статьях [3,4]. Условия для него создавались при обеднении/инверсии МДП-наноструктуры, когда изгиб зон  $q\phi_s$  в p<sup>+</sup>-Si достаточно велик: РТ происходит между валентной (v-) зоной кремния и металлом через уровни E<sub>i</sub> (i = 1, 2, ...) энергетической квантовой ямы (КЯ, англ.: quantum well, QW; рис. 1, правая диаграмма) [2]. Одним из барьеров выступает запрещенная зона p<sup>+</sup>-Si, другим — диэлектрик. Полупроводниковый барьер в образцах, изученных в [3,4], имел низкую туннельную прозрачность T<sub>s</sub> по сравнению с окислом (T<sub>s</sub> ≪ T<sub>ox</sub>).

В настоящей работе выполнен более полный анализ поведения образцов РТ-диодов (РТД) на базе МДП-структуры и дана интерпретация совокупности наблюдаемых особенностей. Для этого введено предположение, что в качестве дискретных уровней E<sub>n</sub>, участвующих в РТ, могут выступать не только уровни КЯ, но и уровни E<sub>ii</sub> иной природы, ассоциируемые с поверхностными состояниями (ПС) на границе раздела Si-диэлектрик [5]. Каждый из уровней E<sub>n</sub> (отсчет — от E<sub>c0</sub>) вовлечен в РТ при выполнении условия  $q\phi_s - E_g > E_n$ . Направление туннелирования диктуется соотношением энергий Ферми E<sub>Fb|m</sub> объема кремния и металла (рис. 1). Если E<sub>Fb</sub> > E<sub>Fm</sub> (V > 0), то и эмиттер, и коллектор имеют большую энергетическую ширину, и активация уровня отражается ступенью тока на вольт-амперной характеристике (ВАХ).



**Рис. 2.** Экспериментальные (а) и расчетные (b), качественно воспроизводящие форму экспериментальных, ВАХ  $\text{Al/SiO}_2/p^+\text{-Si}$  ( $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )-РТД с нелинейностями в виде ступеней и пиков тока. РТД 1, 2 — с термическим окислом, 3, 4 — с электрохимическим; для образца 3 отмечался гистерезис. Напряжения активации РТ помечены вертикальными стрелками. На вставке: а — вариация числа пиков в зависимости от программы изменения напряжения; б — влияние заряда в окисле ( $d = 3 \text{ nm}$ ) на число пиков тока.

При  $E_{fb} < E_{fm}$  ( $V < 0$ ) коллектором электронов служит узкая полоса свободных состояний ниже края  $v$ -зоны  $E_{v\infty}$  объема Si, что вызывает пики тока на ВАХ. Схематически РТ-нелинейности показаны на рис. 1.

Описанные особенности поведения МДП-структур наблюдались в эксперименте. На рис. 2, а представлены ВАХ нескольких образцов  $\text{Al/SiO}_2/p^+\text{-Si}$  ( $N_A \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , напряжение плоских зон  $V_{FB} \sim -1 \text{ V}$ ). Слой  $\text{SiO}_2$  ( $d \sim 2\text{--}4 \text{ nm}$ ) создавался сухим термическим окислением ( $700^\circ$ , 30 min для образца 1 и 40 min для 2) или электрохимически ( $20^\circ\text{C}$  для 3, 4). Качественно поведение структур при  $V > 0$  не зависело от выбора технологии, но на участке  $V_{FB} < V < 0$  пики более характерны для электрохимического окисла. Напряжение первого подъема тока

при  $V > 0$  варьировалось от 1.0 до 2.5 V; с ростом толщины диэлектрика  $d$  подъем сдвигался вправо. Удавалось получать 2–3 ступени и до 3–5 пиков.

Для образцов с электрохимическим окислом было замечено, что число пиков при  $V < 0$  может увеличиться, если перед этим структура участвовала в РТ при  $V > 0$ . Еще одной особенностью является гистерезис ВАХ, типичный для структур с относительно толстым ( $\geq 3$ –4 nm)  $\text{SiO}_2$  и нехарактерный для более тонких диэлектриков. Соответствующий пример дает образец 3 (рис. 2, *a*, скорость записи  $\sim 1$  V/min). После прохождения трех ступеней при  $V > 0$  кривая  $j(V)$  идет выше при снижении напряжения и переходит при  $V < 0$  к ВАХ с пиками при росте  $|V|$  (вставка рис. 2, *a*), не повторяющимися при возвращении к нулю, но возрождающимися после РТ при  $V > 0$ .

Было выполнено моделирование РТ электронов в МДП-РТД. Поскольку алгоритм расчета характеристик МДП-структур изложен нами ранее [6], остановимся только на вычислении двух РТ-токов разной природы:  $j_w^{RT}$  через уровни КЯ и  $j_t^{RT}$  через уровни ПС. Концентрации электронов  $N_i$  на уровнях  $E_i$  КЯ распределены в соответствии с функцией Ферми  $f_w(E, E_{Fw})$ . Эти концентрации и энергия Ферми  $E_{Fw}$  находятся из условия баланса суммарных токов прихода и ухода электронов (по всем уровням КЯ)

$$\begin{aligned} j_w^{RT} &= \frac{q}{\pi \hbar^2} \sum_{E_i} \frac{\xi_i m_i}{\tau_{ar,i}} \int (f_w - f_m) T_{ox} DE \\ &= \frac{q}{\pi \hbar^2} \sum_{E_i < q\phi_s - E_g} \frac{\xi_i m_i}{\tau_{ar,i}} \int (f_b - f_w) T_s dE, \end{aligned} \quad (1)$$

$$N_i = \frac{\xi_i m_i k_B t}{\pi \hbar^2} \ln \left[ 1 + \exp \frac{E_{Fw} - E_i}{k_B t} \right]. \quad (2)$$

Здесь  $T_{ox|s} = T_{ox|s}(E, E_\perp)$  — вероятность туннелирования электрона с полной энергией  $E$  и поперечной энергией  $E_\perp = E - E_i$  через барьеры окисла (*ox*) или Si (*s*);  $f_{b|w|m}(E, E_{Fb|w|m})$  — функции Ферми: в объеме  $p^+$ Si (*b*), квантовой яме (*w*) и металле (*m*). Через  $\tau_{ar,i}$  обозначено время прохода электроном КЯ туда и обратно,  $m_i, \xi_i$  — эффективная масса и вырождение для уровня  $E_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ),  $t$  — температура (300 K). Что касается ПС, то, в отличие от случая КЯ, степени их заполнения

электронами  $\nu_{i1}, \nu_{i2}, \dots$  определяются из условия баланса приход-уход для каждого состояния в отдельности. Получается

$$\nu_{ii} = (T_{ox}f_m + T_s f_b)(T_{ox} + T_s)^{-1}, \quad (3)$$

$$j_{ii}^{RT} = qN_{ii}T_{ox}T_s\tau_i^{-1}(f_b - f_m)(T_{ox} + T_s)^{-1}, J_i^{RT} = \sum j_{ii}^{RT}. \quad (4)$$

Вероятности  $T_{ox|s}$  в (3), (4) вычисляются с  $E_{\perp} = 0$  и полной энергией, равной энергии ПС  $E_{ii}$ . Через  $N_{i1}, N_{i2}, \dots$  обозначены плотности ПС, а  $\tau_i$  — время жизни на них. С учетом того, что ПС в верхней половине запрещенной зоны являются акцепторными, а в нижней половине — донорными [5], полный заряд ( $C \cdot \text{cm}^{-2}$ ) на интерфейсе Si/SiO<sub>2</sub> составляет

$$Q_s = -qN_s = q \left[ -\sum_{i=1,2,\dots} N_i - \sum_{E_{ii} > -E_g/2} \nu_{ii}N_{ii} + \sum_{E_{ii} < -E_g/2} (1 - \nu_{ii})N_{ii} \right]. \quad (5)$$

Помимо  $Q_s$ , вклад в величину поля  $F_{\text{SiO}_2}$  в SiO<sub>2</sub> вносят заряд обедненной области кремния шириной  $w$  ( $Q_{depl} = -qwN_A$ ) и, возможно, сравнительно малоподвижный заряд  $Q_f$  в окисле у границы с Si. Кроме РТ тока, в МДП-РТД течет ток  $c$ -зона — металл, лимитируемый низким темпом тепловой генерации и соответственно малым током дрейфа электронов в  $c$ -зоне  $j_d$  [3,6]; он поддерживает режим, необходимый для РТ. Имеется также туннельный избыточный ток  $v$ -зона — металл.

Результаты вычислений ВАХ приведены на рис. 2, *b*. При расчете для ПС сделано стандартное допущение о наличии уровней  $E_{ii}$  чуть ниже  $E_{c0}$  и чуть выше  $E_{v0}$ . Ради простоты рассчитывается по одному уровню ПС с энергиями  $-0.15 \text{ eV}$  и  $-E_g + 0.15 \text{ eV}$ , с плотностью  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  и  $\tau_1 = 10^{-15} \text{ s}$ ; на основном рисунке  $Q_f = 0$ . Как видно (ср. рис. 2, *a* и *b*), модель воспроизводит общую форму ВАХ: ступени и один пик. При этом первый подъем тока при  $V > 0$  обусловлен активацией РТ через акцепторное ПС, а второй — через уровень КЯ; следующие подъемы при подключении уровней  $E_2, E_3, \dots$  выражены менее четко. Пик связан с РТ через донорное ПС; если рассматривать несколько таких состояний, число пиков может увеличиться (вставка в рис. 2, *b*). Что касается величин токов на рис. 2, *b*, то грубого несоответствия измерениям нет, но полноценное количественное сравнение пока затруднено из-за неоднородности толщины пленок SiO<sub>2</sub>.

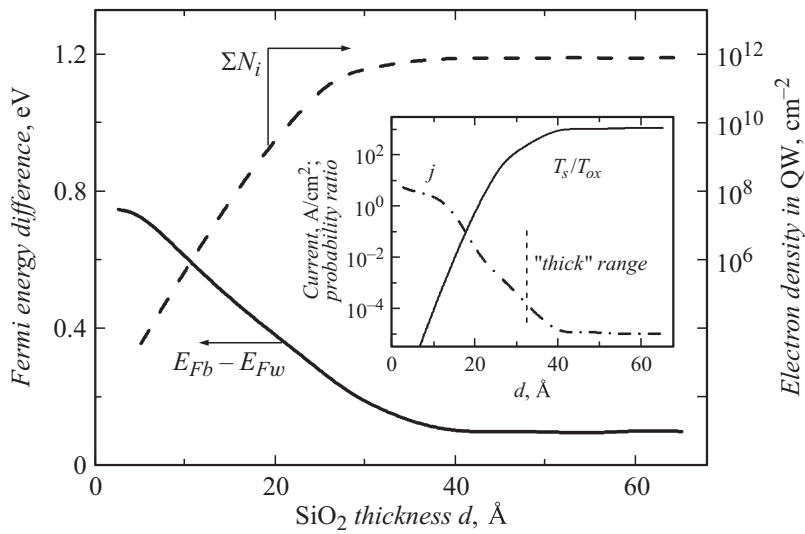
Учет существования ненулевой плотности ПС имеет принципиальное значение, хотя в ряде случаев модель и без ПС неплохо

описывает поведение структур с термическим окислом, в частности напряжение первого подъема тока. Однако нередко, особенно для образцов с электрохимическим SiO<sub>2</sub>, первый подъем появляется раньше, а уже второй отвечает „расчетной“ активации уровня  $E_1$  КЯ. Тогда именно участие ПС позволяет воспроизвести первую ступень. Еще более важной оказывается роль ПС при отрицательных смещениях: чтобы получить хотя бы один пик  $j(V)$  без ПС, пришлось бы ввести нереально большое  $Q_f$ . В то же время, если принять, что пики могут появляться за счет ПС, плотность последних вовсе не должна быть аномально высокой.

Непостоянство числа наблюдаемых при  $V < 0$  пиков (вставка в рис. 2, *a*) может быть связано с изменениями заряда  $Q_f$  в SiO<sub>2</sub>. При приложении положительного напряжения на металл к интерфейсу SiO<sub>2</sub>/Si притягиваются положительно заряженные радикалы или ионы из окисла, которые при  $V < 0$  отходят от этого интерфейса или даже замещаются отрицательными ионами. Как показывает расчет (рис. 2, *b*, вставка), умеренные вариации  $Q_f$  вполне могут изменить количество особенностей левее нуля. Гистерезис ВАХ при  $V > 0$  (рис. 2, *a*), вероятно, связан с появлением в яме или на акцепторных уровнях существенного отрицательного заряда. Когда РТ прекращается при уменьшении напряжения, заполнение электронами уровней некоторое время сохраняется, что и вызывает токовый гистерезис (заметный даже при скорости записи  $\sim 1$  V/min). Утечка заряда происходит через туннельное сопротивление окисла и емкость подложки; оценки с учетом возможных значений величин подтверждают реальность такого процесса.

Для более точного понимания условий накопления электронов (интереснее, конечно, накопление именно в КЯ, а не на ПС) был выполнен расчет ряда параметров МДП-РТД как функций толщины окисла  $d$ . Рис. 3 иллюстрирует зависимости от  $d$  соположения квазиуровней Ферми объема Si и ямы (величины  $E_{Fb} - E_{Fw}$ ), суммарной концентрации электронов  $\sum N_i$  на уровнях КЯ, полного тока  $j$  и отношения вероятностей  $T_s/T_{ox} = T_s(E_1, 0)/T_{ox}(E_1, 0)$ . Задание приблизительно одинакового для РТ режима осуществляется фиксацией поля в SiO<sub>2</sub> ( $F_{SiO_2} = 6.8 \cdot 10^6$  V/cm), так что во всем диапазоне  $d$  в РТ участвует одна подзона ( $E_1$ ). На рисунке видно, что по мере утолщения SiO<sub>2</sub> энергия  $E_{Fw}$  приближается к  $E_{Fb}$ . Одновременно растет концентрация электронов в КЯ, достигая величин  $\sim 10^{12}$  см<sup>-2</sup>, вполне достаточных для влияния на динамику тока. Необходимое для этого превышение тун-

5\* Письма в ЖТФ, 2016, том 42, вып. 21



**Рис. 3.** Рассчитанные концентрации электронов в КЯ Al/SiO<sub>2</sub>/p<sup>+</sup>-Si(10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>)-РТД и величины перепада энергии Ферми между объемом Si и КЯ в зависимости от толщины окисла. На вставке: изменение величин полного тока и отношения туннельных прозрачностей барьеров с изменением толщины SiO<sub>2</sub>.

нельной прозрачности полупроводникового барьера над прозрачностью окисного ( $T_{ox} \ll T_s$ ) реализуется в пределе толстых окислов. Заметим, что при выбранных условиях весьма сильного поля  $F_{SiO_2} = \text{const}$  (в отличие от  $V = \text{const}$ ) роль тока дрейфа  $j_d$  как фактора пополнения ямы остается несущественной при увеличении  $d$ .

Подводя итоги, выделим два результата работы. Во-первых, продемонстрированы функционирование МДП-структуры как РТД и важность учета „транзитной“ роли ПС в процессах резонансного туннелирования. Во-вторых, показана возможность достижения весьма высоких концентраций электронов в КЯ МДП-РТД.

Рассмотренный РТД отличается от традиционных резонансно-туннельных диодов [7] более простым дизайном и сочетанием материалов кремниевой интегральной электроники, в схемы которой он может быть встроен.

## Список литературы

- [1] *Robertson J., Wallace R.W.* // *Mat. Sci. Eng. R.* 2015. V. 88. P. 1–41.
- [2] *Ranuárez R.C., Deen M.J., Chen C.H.* // *Microelectron. Reliab.* 2006. V. 46. N 12. P. 1939–1956.
- [3] *Карева Г.Г., Векслер М.И.* // *ФТП.* 2013. Т. 47 В. 8. С. 1087–1093.
- [4] *Kareva G.G., Vexler M.I., Illarionov Yu.Yu.* // *Microelect. Eng.* 2013. V. 109. P. 270–273.
- [5] *Гуртов В.А.* Твердотельная электроника: Учеб. пособие. М.: Изд-во „Техносфера“, 2008. 512 с.
- [6] *Векслер М.И., Тягинов С.Э., Илларионов Ю.Ю. et al.* // *ФТП.* 2013. Т. 47. В. 5. С. 675–683.
- [7] *Sun J.P., Haddad G.I., Mazumder P., Schulman J.N.* // *Proc. IEEE.* 1998. V. 86. N 4. P. 641–660.