

Эпитаксиальные диэлектрические пленки фторида кальция нанометровой толщины на кремнии-(111) для барьерных слоев в СВЧ-приборах

А.Г. Банщиков, Ю.Ю. Илларионов, С.М. Сутурин, М.И. Векслер, Н.С. Соколов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

Аннотация: в данной работе исследовались электрические характеристики структур золото – фторид кальция – кремний с пленками диэлектрика номинальной толщины около 10 нм. Такие пленки рассматриваются как перспективные для различных приборов СВЧ-электроники, в которых фторид будет играть роль барьерного слоя. Было показано, что характеристики полученных структур и их поведение в целом качественно соответствуют известным моделям для подобных систем.

Ключевые слова: фторид кальция, тонкие плёнки, МДП-структура

1. Введение

Одной из актуальнейших задач СВЧ-микроэлектроники является поиск новых материалов для различных приборов, в первую очередь транзисторов. При этом помимо поиска новых полупроводников, которые могут прийти на смену кремнию (Si), важным оказывается подбор изоляторов. В настоящее время в фокусе внимания находятся, в основном, аморфные high- k -оксиды с большей, чем у традиционной для электроники двуокиси кремния SiO₂ (3.9), проницаемостью ϵ ; среди таковых, например, HfO₂, ZrO₂ ($\epsilon \sim 25$) [1].

Настоящая работа посвящена совершенно другому материалу – эпитаксиальному кристаллическому фториду кальция (CaF₂). Интерес к пленкам CaF₂ на Si связан с лучшими, чем у SiO₂ и ряда high- k -оксидов, диэлектрическими свойствами данного материала [2] ($\epsilon = 8.43$, запрещённая зона: $E_g = 12.1$ эВ, эффективная масса носителей: $m_e = 1.0m_0$, разрыв зоны проводимости на границе с кремнием $\chi_e = 2.38$ эВ). Близость постоянных решётки Si и CaF₂ позволяет выращивать слои одного материала на поверхности другого молекулярно-лучевой эпитаксией (МЛЭ).

Потенциальные сферы применения слоёв CaF₂ разнообразны (Рис. 1). Во-первых, фторид кальция рассматривался как перспективный диэлектрик для барьерного слоя в резонансно-туннельных диодах и сверхрешётках [3] (в паре с Si или CdF₂). Далее, он потенциально интересен для подзатворного изолятора в классических полевых транзисторах на кремнии, GaAs и алмазе [4]. Недавно было продемонстрировано [5], что CaF₂ применим и в транзисторах нового типа – с двумерным (2D) токоведущим каналом MoS₂; в этих приборах пленка MoS₂ наносится поверх изолирующей эпитаксиальной пленки фторида. Предварительные исследования показали, что применение CaF₂ в названных приборах позволяет улучшить их характеристики (по сравнению, например, со случаем использования SiO₂ или с hBN) а иногда вообще оказывается единственно возможным. Все упомянутые приборы предназначены для функционирования в СВЧ-диапазоне.

С учётом сказанного, целенаправленное изучение электрических характеристик слоев фторида и оптимизация процесса их формирования оказываются необходимыми шагами для дальнейшего развития данной сферы. Одним из критериев «качества» слоя при этом может выступать величина тока утечки через слой.

2. Изготовление и исследование образцов

Стандартным и весьма удобным объектом для исследования переноса заряда через слой диэлектрика являются структуры металл-диэлектрик-полупроводник (МДП). В работе использовались именно такие образцы. Номинальная толщина диэлектрика d_n составляла несколько нанометров. Ранее [6] нами исследовались пленки фторида толщиной 1-2 нм, а сейчас внимание будет сосредоточено на образцах с номинальной толщиной около 10 нм как несколько более актуальных для двумерных транзисторов $\text{MoS}_2/\text{CaF}_2$.

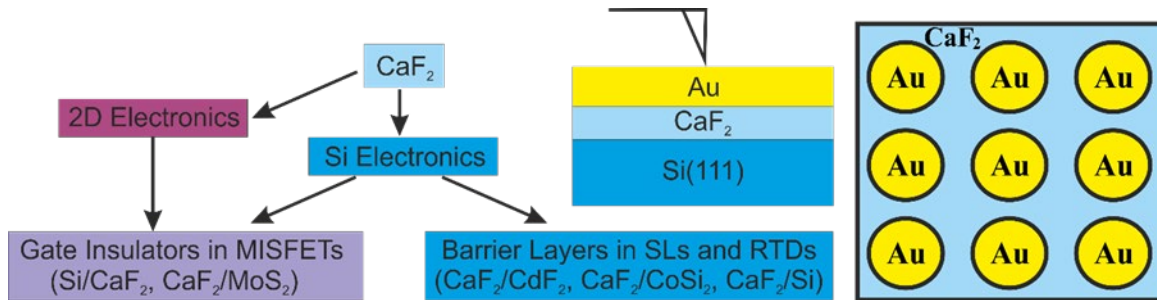


Рисунок 1. Сферы применения тонких пленок фторида кальция в твердотельных СВЧ-приборах (слева). Внешний вид исследуемых образцов (справа).

МДП-структуры изготавливались на пластине умеренно легированного n-Si(111). Рост CaF_2 проводился методом МЛЭ при температуре 250 °С. Выбор достаточно низкой температуры процесса позволил исключить появление треугольных проколов, возникающих при высоких температурах и ухудшающих свойства плёнки.

На фторид через маску наносились круглые золотые контакты диаметром 80 мкм и толщиной ~ 1 мкм. До напыления металла, с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) оценивалось общее состояние поверхности и определялся параметр rms – он был примерно равным 1 нм, что больше, чем ранее (~ 0.2 нм) для пленок 1-3 нм.

Так как подложка Si изначально была гладкой, можно считать, что rms задаёт стандартную девиацию толщины σ_d . Напрямую сравнивать значения σ_d для CaF_2 и, скажем, SiO_2 не имеет смысла ввиду несопоставимо более высокого уровня развития технологий оксидных пленок; в перспективе, как ожидается, степень однородности слоёв фторида будет радикально повышена.

Измерялись сквозные вольт-амперные (I - V) характеристики (ВАХ) МДП-структур $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{Si}$ для обеих полярностей в пределах до ± 4 В. Контакт к золотому электроду обеспечивался с помощью кантилевера АСМ. Под напряжением V ниже понимается напряжение, подаваемое на золотой электрод относительно подложки. В некоторых случаях запись ВАХ производилась при внешней подсветке видимым светом.

Все измерения выполнялись при комнатной температуре.

3. Результаты измерений и обсуждение

Измеренные I - V кривые изготовленных МДП-структур (Рис. 2) характеризовались экспоненциальным нарастанием тока с напряжением для обеих полярностей, что соответствует преимущественно туннельному механизму переноса заряда. В наших ранних работах с более тонкими образцами (с CaF_2 , SiO_2 и др.) такой рост наблюдался только для «прямой» полярности (на врезке), а на обратной имела место стабилизация тока из-за известного эффекта нехватки неосновных носителей [7].

Качественно, поведение образцов соответствовало предсказаниям известных теоретических моделей туннельных МДП-структур [8] и экспериментальным данным для структур с популярными диэлектриками типа SiO_2 или HfO_2 .

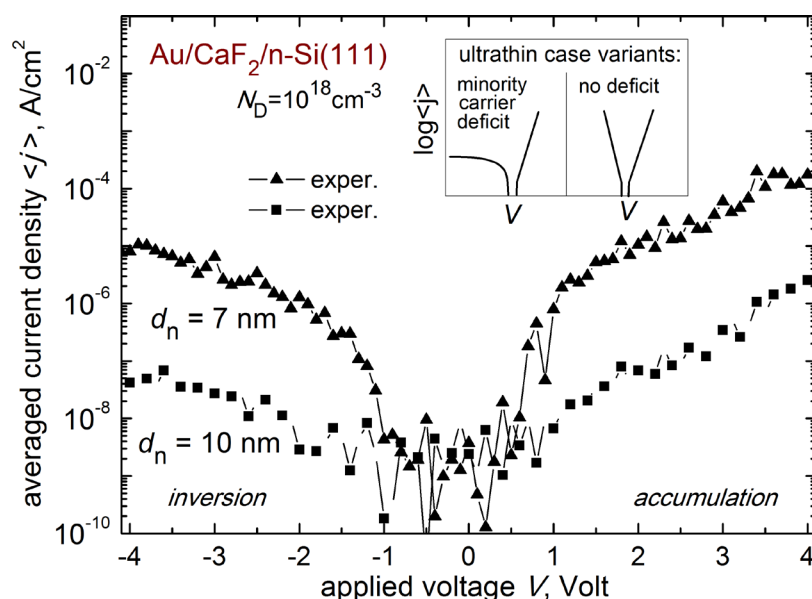


Рисунок 2. ВАХ структур Au/CaF₂/n-Si(111) с номинальной толщиной фторида 10 нм, изготовленных в настоящей работе. На врезке: возможный общий вид характеристик МДП-структур на обеих полярностях (схематично).

Также был замечен эффект фоточувствительности на обратной ($V < 0$) ветви: наличие подсветки может повысить значения тока в 3-5 раз (Рис. 3). В отличие от совсем тонких структур, структуры с фторидом толщиной 10 нм реагируют на свет ограниченно, так как неосновных носителей достаточно даже в темноте и возможности изменения профиля потенциала («разгибания» зон в Si) невелики.

Разброс характеристик от образца к образцу составлял примерно полпорядка по току, что немного для структур такого типа, учитывая новизну материала.

При многократной записи имело место небольшое снижение величин токов, но на качественном уровне форма ВАХ не изменялась. Предположительно это связано с формовкой контакта на границе золото–фторид.

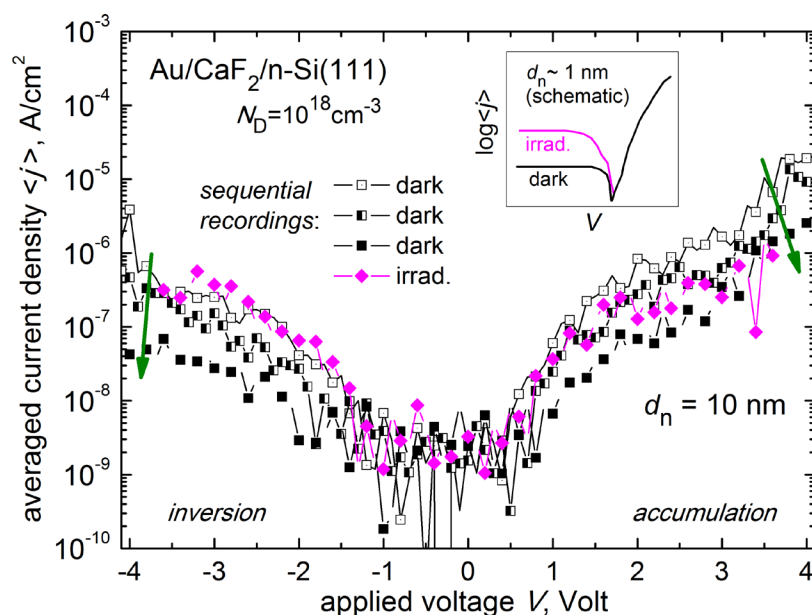


Рисунок 3. Изменение ВАХ структур Au/CaF₂/n-Si(111) с номинальной толщиной фторида 10 нм при многократной записи и при наличии внешнего освещения (видимым светом). На врезке: типичная реакция на освещение предельно тонких МДП-структур (схематично).

Количественное согласование ВАХ возможно при учете неоднородности пленки CaF₂. Учет осуществляется в предположении нормального распределения толщины:

$$\langle j \rangle = \int_0^{\infty} j(d) f_N(d, d_n, \sigma_d) \delta d$$

где f_N – нормальное распределение

$$f_N = \frac{1}{\sigma_d \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(d - d_n)^2}{2\sigma_d^2}\right)$$

а j – плотность тока при однородной толщине d .

Вычисление туннельного тока $j(d)$ для фиксированной толщины пленки ни новизны, ни сложности не представляет: для этого имеются разработанные модели [8-9], которые и использовались нами. При толщинах порядка 10 нм никакой нехватки неосновных носителей нет – и принимается, что подложка находится в состоянии равновесия, то есть что существует единый уровень Ферми в ней для электронов и дырок. Особенностью в случае кристаллического изолятора является необходимость учёта сохранения поперечного волнового вектора при туннелировании, что значимо при ориентации кремния (111) [9].

Подбором σ_d можно добиться формального соответствия эксперименту (Рис. 4). Если проигнорировать флуктуации, расчетные токи оказываются фактически нулевыми. Из-за неоднородности толщины, образцы ведут себя как эффективно более тонкие, чем было бы при той же d_n в однородном случае.

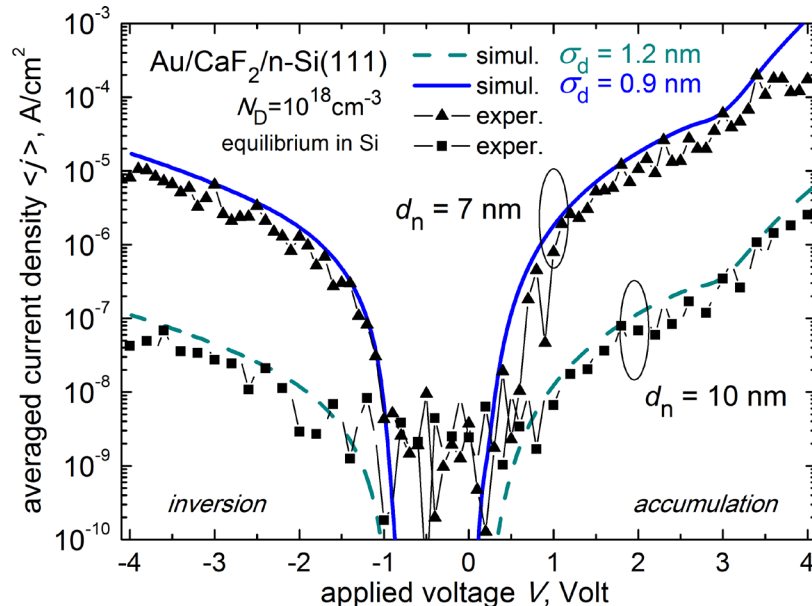


Рисунок 4. Попытка воспроизведения экспериментальных ВАХ структур Au/CaF₂/n-Si(111) вычислениями с учетом флуктуаций толщины диэлектрического слоя.

Опыт работы с образцами в диапазоне толщин 5-10 нм показал, что оценочная величина девиации σ_d составляет порядка 1 нм и нарастает с номинальной толщиной. Тем не менее кристаллической качество пленок было достаточно хорошим (что подтверждалось картинками дифракции электронов при росте), неоднородность никак не равнозначна дефектности слоя.

Таким образом, полученные результаты показали «состоятельность» CaF₂ как

диэлектрика для барьерных слоев в области толщин около 10 нм.

4. Заключение

В целом, несмотря на некоторые нестабильности, проведенные исследования позволяют заключить, что МДП-структуры с 10-нанометровыми пленками CaF_2 на Si-(111) обладают неплохой воспроизводимостью и надежностью, демонстрируют ожидаемые особенности ВАХ. Это свидетельствует о наличии у материала CaF_2 потенциала для применения в современной СВЧ-нанoeлектронике.

Ключевой технологической деталью, позволившей добиться удовлетворительного качества выращиваемых пленок, является выбор сравнительно низкой температуры эпитаксиального роста – 250 °С. Тем не менее на данном этапе неоднородности выращиваемых пленок фторида в изученном диапазоне достаточно велики – порядка 1 нм – и достижение более высокой степени гомогенности остается технологической задачей номер один в данной области.

Следует еще отметить, что, если по меркам классических полевых транзисторов субмикронных размеров неоднородность подзатворного диэлектрика ~ 1 нм является неприемлемо большой, то, например, для СВЧ-транзисторов с двумерным каналом MoS_2 , наносимым поверх диэлектрика, такие флуктуации менее значимы, а высокое кристаллическое качество, обеспечивающее низкую плотность дефектов на границе $\text{MoS}_2/\text{CaF}_2$, может дать серьезное преимущество [10]. Исследования по приборам этого типа ведутся нами в настоящее время.

Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект АНФ_а № 21-52-14007).

Список литературы

1. Robertson J. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. In: Reports on Progress in Physics. – 2006. – v. 69. – No. 2, pp. 327-396.
2. M. Sugiyama et al. MBE growth of fluorides // Microelectron. J. – 1996. – v. 27. – pp. 361-382.
3. Degoli E. et al. Optical properties of Si/ CaF_2 superlattices // J. Luminescence. – 1998. – v. 80. – Issues 1-4, pp. 411-415.
4. См., напр., Miyamoto S. High performance diamond MISFETs using CaF_2 gate insulator // Diamond and Relat. Mat. – 2003. – v. 12. – Issues 307, pp. 399-402.
5. Illarionov Yu. Yu. et al. Epitaxial CaF_2 : a Route towards scalable 2D electronics. Abstract booklet of the 4th Intl. Conf. on Physics of Two-Dimensional Crystals (ICP2DC4), Hangzhou, China. – 2019. – p. 69.
6. Илларионов Ю. Ю. и др. Изучение фототранзисторного эффекта и процессов туннелирования в МДП-структурах $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{nSi}(111)$. Неделя науки СПбГПУ: материалы. – СПб. – 2010 – с. 151-154.
7. Shewchun J. et al. Minority carrier MIS tunnel diodes and their application to electron- and photo-voltaic energy conversion—II. Experiment // Solid-State Electron. – 1974. – v. 17. – No. 6, pp. 563-572.
8. Schenk A. Advanced physical models for Silicon device simulations, Springer, Wien/New York. – 1998. – Chapt. 5 “Modeling Transport Across Thin Dielectric Barriers”, pp. 281-315.
9. Tyaginov S. E. et al. Modeling of deep-submicron silicon-based MISFETs with calcium fluoride dielectric // J. Comput. Electron. – 2014. – v. 13. – No. 3, pp. 733-738.
10. Illarionov Yu.Yu. et al. Reliability of scalable MoS_2 FETs with 2 nm crystalline CaF_2 insulators // 2D Materials. – 2019. – v. 6. – Paper No. 045004.