

На правах рукописи



Илларионов Юрий Юрьевич

**ТУННЕЛЬНЫЙ ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ  
И СВЯЗАННЫЕ С НИМ ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ  
В СТРУКТУРАХ ЗОЛОТО – ФТОРИД КАЛЬЦИЯ – КРЕМНИЙ (111)**

01.04.10 – физика полупроводников

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург  
2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук  
доцент  
Векслер Михаил Исаакович

**Официальные оппоненты:** Барабан Александр Петрович  
доктор физико-математических наук  
профессор  
СПбГУ  
профессор

Горай Леонид Иванович  
доктор физико-математических наук  
СПб АУ НОЦНТ РАН  
главный научный сотрудник

**Ведущая организация:** Санкт-Петербургский национальный  
исследовательский университет  
информационных технологий,  
механики и оптики (университет ИТМО)

Защита состоится « 22 » января 2015 г в 10<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д002.205.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук по адресу 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26, ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Автореферат разослан « 02 » декабря 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, д.ф.-м.н.

 Л.М. Сорокин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Структуры Металл (М) — туннельно-тонкий Диэлектрик (Д) — Полупроводник (П) в последние 15-20 лет стали предметом серьезного исследовательского интереса. Интерес этот во многом связан с проблемой миниатюризации полевых транзисторов, в которых сечение затвор-подложка представляет собой как раз такую МДП-систему. Упомянутые структуры могут, кроме того, служить для изучения токопереноса в диэлектрических пленках, что необходимо для контроля их качества. Важным свойством туннельной МДП-структуры является также наличие в ней внутреннего механизма усиления, благодаря асимметрии прозрачностей барьеров для электронов и дырок.

В большинстве ранее опубликованных работ в качестве диэлектрика в МДП-структурах использовался  $\text{SiO}_2$ . В данной же диссертации рассматриваются структуры с совершенно другим материалом – фторидом кальция ( $\text{CaF}_2$ ). Внимание к  $\text{CaF}_2$  как к материалу обусловлено тем, что он является перспективным для использования в кремниевой электронике, в частности, при изготовлении транзисторов (подзатворный диэлектрик) и резонансно-туннельных диодов (барьерные слои). Фторид обладает хорошим сочетанием важных для изолятора параметров: достаточно широкой запрещенной зоной, высокой диэлектрической проницаемостью, а также высоким значением поля пробоя. Кроме того, благодаря близости постоянных решетки  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Si}$ , возможен эпитаксиальный рост фторида на кремнии.

Выбор тематики обуславливался, прежде всего, тем, что за последние годы были достигнуты заметные успехи в технологии тонких слоев  $\text{CaF}_2$ ; это выдвинуло новые задачи в области диагностики электрических и оптических свойств систем с соответствующими пленками. В настоящей работе предстоит выяснить, в какой мере поведение МДП-структур  $\text{Au}/[1\text{-}3\text{нм}]\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  соответствует принятым теоретическим концепциям и сделать вывод о «степени состоятельности» фторида кальция как материала для приборов кремниевой функциональной электроники. Исследование структур с  $\text{CaF}_2$  интересно и в контексте поиска новых изоляторов с высокой диэлектрической проницаемостью, которые могли бы быть использованы как альтернатива  $\text{SiO}_2$  в обычных МДП-транзисторах. При этом подходы к изучению туннельного транспорта носителей через слой фторида должны учитывать кристаллическую природу этого материала, что отличает его от диоксида кремния и большинства других оксидов.

Тематика работы представляется весьма актуальной и важной для более детального понимания процессов туннелирования через слой  $\text{CaF}_2$  и пополнения информации о свойствах пленок фторида кальция в целом.

## **Цель работы**

Целью данной работы являются анализ возможности изготовления структур Au/CaF<sub>2</sub>(1-3нм)/Si(111) такого качества, при котором протекание сквозного тока будет определяться туннельным механизмом, и исследование электрофизических свойств соответствующих структур.

Для достижения этой цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Оптимизировать технологию роста тонких пленок фторида кальция на подложках Si(111) для получения однородных слоев фторида высокого кристаллического качества.
2. Изготовить образцы структур Au/CaF<sub>2</sub>(1-3нм)/Si(111) методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ).
3. Отработать экспериментальные методики диагностики МДП-структур с фторидом и записать их вольт-амперные характеристики (ВАХ) в темноте и при воздействии внешнего освещения.
4. Проанализировать спектральный состав излучения туннельной МДП-структуры с фторидом при различных напряжениях смещения.
5. Провести моделирование процессов переноса заряда в рассматриваемых структурах, в том числе с помощью промышленных симуляторов.
6. Сопоставить экспериментальные данные с результатами моделирования.

## **Научная новизна и практическая значимость работы**

1. Впервые получены ультратонкие пленки фторида кальция с пренебрежимо малыми флуктуациями толщины слоя. Качество таких слоев достаточно для приборных применений.
2. Проведено детальное исследование электрофизических свойств структур Au/CaF<sub>2</sub>/Si(111). Впервые для структур с фторидом кальция доказан туннельный механизм переноса заряда во всем исследуемом диапазоне толщин диэлектрического слоя. Более того, продемонстрировано, что в случае кристаллического диэлектрика, каким является CaF<sub>2</sub>, вычисление тока требует учета реальных положений минимумов зоны проводимости Si в *k*-пространстве при записи сохраняющейся поперечной компоненты волнового вектора электрона.
3. Впервые показано, что обратносмещенная структура Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si(111) способна работать как фототранзистор с туннельным МДП-эмиттером. Величина коэффициента усиления фототока может достигать 10<sup>3</sup>.
4. Впервые обнаружена и исследована электролюминесценция структур Au/CaF<sub>2</sub>/p-Si(111), связанная с инжекцией горячих электронов в кремний.

На основании анализа спектрального состава излучения сделан вывод о бездиссипативном туннельном характере транспорта электронов через слои фторида кальция.

5. Проведена имплементация опции “CaF<sub>2</sub>” в профессиональные симуляторы Minimos-NT и ViennaSHE, что позволило моделировать характеристики реальных промышленных устройств с фторидом кальция.

В прикладном плане, диссертационная работа позволяет констатировать факт получения нанометровых слоев фторида кальция приборного качества на кремнии-(111). Это открывает возможности, в перспективе, технологической реализации структур металл/CaF<sub>2</sub>/Si с дополнительными контактами и перехода от фототранзисторов к обычным биполярным транзисторам. Помимо этого, возможно изготовление полевых транзисторов с фторидом кальция в качестве подзатворного диэлектрика. Перспективным направлением являются также попытки получения резонансно-туннельных структур CaF<sub>2</sub>/CdF<sub>2</sub> или CaF<sub>2</sub>/Si, для которых повышение надежности туннельно-тонких слоев фторида кальция имеет первостепенное значение.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Оптимизация условий роста фторида кальция на подложках Si(111) методом молекулярно-лучевой эпитаксии позволяет существенно – до единиц ангстрем – уменьшить флуктуации толщины диэлектрического слоя. Ключевым фактором является выбор оптимальной температуры роста (250 °C). В результате можно получить сплошные ультратонкие (1-3 нм) пленки CaF<sub>2</sub> приборного качества.
2. Структуры Au/CaF<sub>2</sub>/n-(p-)Si(111) обладают всеми основными электрофизическими свойствами туннельной МДП-системы. В частности, в них могут быть реализованы режимы обогащения, обеднения и инверсии. При прямой полярности напряжения имеют место резкий рост тока и ярко выраженная зависимость его от толщины нанесенного слоя фторида. При обратной полярности обнаруживается типичная стабилизация тока вследствие нехватки неосновных носителей.
3. Перенос заряда в исследованных МДП-структурах Au/[1-3нм]CaF<sub>2</sub>/Si(111) является туннельным и происходит, как это должно быть согласно теории, с сохранением поперечной компоненты  $k_{\perp}$  волнового вектора электрона. Основанием для данного утверждения является совпадение результатов измерений вольт-амперных кривых и их моделирования, выполненного с учетом такого сохранения; при ориентации Si(111) это принципиально, так как компонента  $k_{\perp}$  велика.

4. Токи обратной ветви ВАХ увеличиваются при внешнем освещении, вызывающем генерацию зона-зона в кремнии, для всех без исключения структур Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si(111). При этом туннельные МДП-структуры с фторидом, выращенные на подложках n-Si, способны усиливать фототок (реально, величина коэффициента усиления может достигать  $\sim 10^3$ ). Это дает основания говорить о таких структурах как о фототранзисторах с туннельным МДП-эмиттером.
5. В структурах Au/CaF<sub>2</sub>/p-Si(111) при прямом смещении («+» на Si) наблюдается электролюминесценция, связанная с инжекцией горячих электронов в кремний и их последующими излучательными переходами, классифицируемыми как рекомбинационные или внутрizonные (прямые и не прямые). Соответствие напряжений активации различных механизмов люминесценции оценочным значениям позволяет подтвердить вывод о бездиссипативном туннельном характере транспорта носителей через тонкие пленки фторида кальция.

### **Апробация работы**

Основные результаты данной диссертационной работы были представлены на следующих научных конференциях: 11-я Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и нано-электронике, Санкт-Петербург, 2009; XXXVIII международная научно-практическая конференция «Неделя науки СПбГПУ», Санкт-Петербург, 2010; "Advances in Applied Physics and Materials Science" congress (APMAS), Antalya, Turkey, 2011; 17<sup>th</sup> Conference on Insulating Films on Semiconductors (INFOS), Grenoble, France, 2011; 43<sup>rd</sup> IEEE Semiconductor Interface Specialists Conference (SISC), San Diego, USA, 2012; XI Российская конференция по физике полупроводников, Санкт-Петербург, 2013; XIII Международная конференция «Физика диэлектриков» (Диэлектрики-2014), Санкт-Петербург, 2014.

### **Публикации**

По результатам диссертационной работы имеется 13 публикаций в рецензируемых журналах и 9 тезисов докладов конференций.

### **Личный вклад автора**

Работа включала в себя технологическую, измерительную и теоретическую составляющие. Личный вклад автора был максимальным в экспериментальной части: все электрические и оптические исследования МДП-структур с фторидом кальция выполнялись собственноручно. Вклад в две другие компоненты также следует оценить как весомый: автор обеспечивал перманентный контроль качества изготавливаемых образцов и активно соучаствовал в проведении расчетов.

## Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 135 страниц машинописного текста, включая 84 рисунка и 2 таблицы. Список литературы содержит 128 ссылок.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

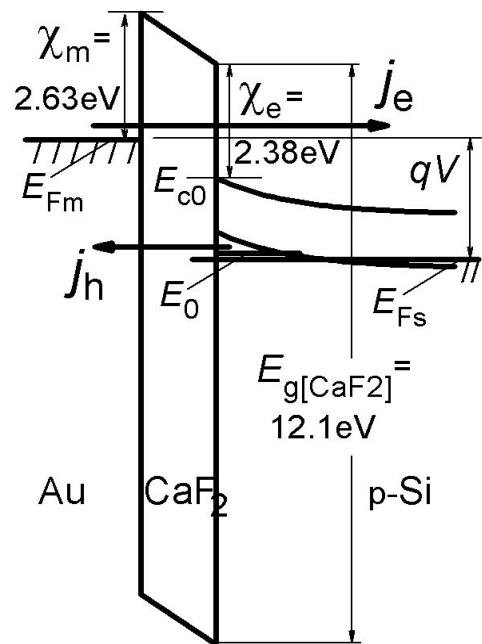
**Во введении** дана мотивация выбора туннельной МДП-системы с фторидом кальция как предмета исследования, сформулирована цель работы и описана структура диссертации. В конце приведены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** носит обзорный характер и содержит сведения по предмету работы, известные из литературы. Они тематически подразделяются на три категории. К первой относится информация по диэлектрическим свойствам фторида и приборам на его основе, ко второй – об общих принципах функционирования туннельных МДП-структур, а третья включает в себя базовые сведения об используемых в работе технологических, технических и программных средствах. В данной главе отдельно рассматриваются эти три категории, причем особое внимание уделяется второй, как наиболее важной для решения задач анализа переноса заряда в тонких слоях  $\text{CaF}_2$ .

В этом контексте, из параметров фторида как изолятора принципиальны большие значения высот барьеров на границе  $\text{Si}/\text{CaF}_2$  (Рис. 1), проницаемости ( $\epsilon_1 = 8.43$ ) и эффективной массы электрона в  $\text{CaF}_2$  ( $m_e = 1.0m_0$ ) [1]. Для выращивания эпитаксиальных пленок фторида существенна также близость его постоянной решетки к соответствующей постоянной для кремния.

**Вторая глава** посвящена описанию методики формирования эпитаксиальных слоев фторида и подходов к их комплексной диагностике.

Рост пленок  $\text{CaF}_2$  толщиной 3-7 ML (1 ML = 0.315 нм) проводился на кремниевых пластинах с декларируемой ориентацией (111); важным моментом оказался предварительный отбор пластин с минимальным отклонением от нее (обычно порядка  $10^\circ$ ). Перед помещением подложек в камеру установки МЛЭ выполнялась их химическая обработка по методу Шираки [2] с целью удаления загрязненной приповерхностной области. Далее, уже в камере МЛЭ производился двухминутный отжиг подложки в условиях сверхвысокого вакуума при  $1200^\circ\text{C}$ . Контроль состояния

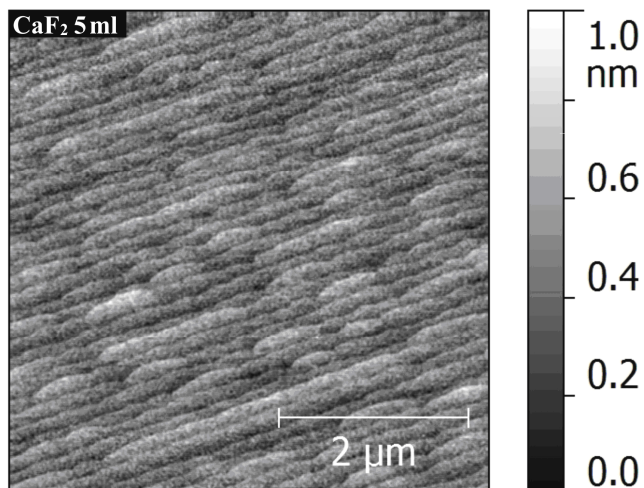


**Рис. 1:** Параметры барьеров в изучаемой МДП-системе с  $\text{CaF}_2$ .

поверхности Si до начала роста, а также процесса формирования слоя фторида осуществлялся с помощью дифракции быстрых электронов (ДБЭ).

Традиционно считалось, что хорошее кристаллическое качество слоя  $\text{CaF}_2$  достигается при температуре роста 700-750 °С [3]. Однако в пленках толщиной несколько монослоев при такой высокой температуре возникают дефекты в виде треугольных отверстий. Поэтому в ходе диссертационного исследования была экспериментально подобрана оптимальная в плане однородности распределения толщины ростовая температура именно для таких пленок – она оказалась равной 250 °С. Это очень существенно, так как туннельный ток сильно меняется при наличии флуктуаций.

В качестве основной методики диагностики выращенных слоев использовалась атомно-силовая микроскопия (АСМ). Пример АСМ-изображения поверхности пленки фторида, сформированной при оптимальной температуре, представлен на Рис. 2. Исследования топографии проводились как на тестовых образцах на этапе подбора температуры роста, так и на структурах, впоследствии использовавшихся для электрических и оптических измерений. Выяснилось, что распределение толщины  $\text{CaF}_2$  по площади практически всегда подчиняется закону Гаусса



**Рис. 2:** АСМ-изображение поверхности слоя  $\text{CaF}_2$  (номинальная толщина 5 ML).

$$G(d, d_n, \sigma_d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_d} \exp\left(-\frac{(d - d_n)^2}{2\sigma_d^2}\right), d > 0 \quad (1)$$

Полученные значения среднеквадратичного отклонения  $\sigma_d$  толщины от ее номинального значения  $d_n$ , как правило, составляли 0.1 - 0.2 нм, а в некоторых случаях оказывались пренебрежимо малыми.

Поверх слоя фторида проводилось напыление золотых контактов  $\varnothing = 80$  мкм через маску. На полученных МДП-структурах производилась диагностика электрической прочности пленок  $\text{CaF}_2$ . Для этого записывались вольт-амперные характеристики в режиме обогащения: оказалось, что пробой структуры происходит при напряжениях 3-5 В. С учетом толщины слоев фторида, характерные значения поля пробоя  $F_{бр}$  составляют порядка  $10^7$  В/см.

В ходе выполнения основной части работы использовались две экспериментальные установки, собранные на основе стандартного оборудования. Одна из них служила для электрических измерений, а другая – для изучения эффектов, связанных с люминесценцией МДП-структур.



При проведении электрических измерений, во избежание механических повреждений структуры, в измерительной схеме использовался атомно-силовой микроскоп с проводящим кантилевером. Он включался в схему источника напряжения/измерителя тока (емкости), что позволяло измерять вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики (ВАХ и ВФХ). Одним из основных параметров записи ВАХ выступает время интегрирования, в течение которого измеряется протекающий при заданном напряжении  $V$  ток. Для записи ВАХ в широком диапазоне изменения  $|V|$  оказалось целесообразным использовать малое (40 мс) время интегрирования, чтобы уменьшить влияние деградации. В свою очередь при измерениях ВАХ в узком ( $|V| < 2$  В) диапазоне оптимальным было время интегрирования порядка 400 мс, что позволяло повысить точность измерений.

В данной работе впервые исследовалось влияние внешней подсветки на ВАХ МДП-структур с фторидом; использовался лазерный излучатель с энергией фотонов порядка 1.8 эВ. Это меньше тех значений, которые требуются для фотоэмиссии электронов из кремния в зону проводимости фторида кальция, но достаточно для генерации носителей в Si по механизму зона-зона.

Помимо стандартных электрических измерений, проводилось также исследование люминесценции МДП-структур с фторидом кальция, выращенных на подложках p-Si. Данное явление связано с энергетической релаксацией горячих электронов, инжектируемых из металлического электрода в кремний через туннельно-тонкий слой  $\text{CaF}_2$  при положительном смещении подложки. Основной технической проблемой при оптических изменениях туннельных МДП-структур была очень низкая интенсивность излучения. Поэтому эксперимент заключался в измерении интенсивности фотонной эмиссии при различных напряжениях  $V$  с помощью оптического детектора и фильтров, способных пропускать излучение с длиной волны выше указанного граничного значения. Интенсивность сигнала, соответствующая длине волны  $\lambda = (\lambda_1 + \lambda_2)/2$  (то есть энергии фотона  $\hbar\omega = 2\pi\hbar c/\lambda$ ), измерялась как разность  $\Delta I$  интенсивностей, измеренных с помощью двух таких фильтров с близкими граничными значениями длин волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ .

**В третьей главе** подробно рассмотрены принципы моделирования туннельного переноса заряда через тонкие слои фторида кальция в МДП-системе.

При расчетах электрических характеристик любой туннельной МДП-структуры необходимо решение трех основных физических задач-блоков, которые были впервые систематизированы в данной работе. В первой задаче известны напряженность поля  $F_1$  в диэлектрике и разница  $\Delta E_{\text{Fpn}}$  между квазиуровнями Ферми зоны проводимости ( $E_{\text{Fn}}$ ) и валентной зоны ( $E_{\text{Fp}}$ ) кремния ( $\Delta E_{\text{Fpn}} = 0$  не всегда); требуется определить распределение потенциала в Si; параллельно находится распределение заряда. Во второй задаче заданы все детали зонной диаграммы МДП-структуры: профиль зон в Si, напряжение на диэлектрике  $U$ , положения квазиуровней Ферми –

нужно вычислить величины всех компонент туннельного тока. В третьей задаче знаем напряжение  $V$  и (для режима обеднения/инверсии) величину внешнего воздействия: интенсивность освещения или внешний ток, поданный в область инверсии; требуется найти поле в диэлектрике и энергию квазиуровня Ферми неосновных носителей в стационарной ситуации. Для совместного решения этих задач был разработан универсальный алгоритм.

При вычислении тока (второй блок в перечне выше) всегда следует учитывать как электронную, так и дырочную компоненты:

$$j = j_e + j_h \quad (2)$$

Одна из них – конкретно,  $j_h$  в условиях Рис. 1 – содержит как непрерывную по энергии, так и дискретную (с приповерхностных уровней) составляющие, а другая только непрерывную:

$$j_e = j_e^{cont} = \frac{4\pi q v_{s\perp} m_{s\perp}}{h^3} \int_{E_{c0}}^{+\infty} (f_s(E) - f_m(E)) dE \int_0^{E-E_{c0}} T^*(E, E_{\perp}) dE_{\perp} \quad (3)$$

Здесь  $f_s$  и  $f_m$  – функции Ферми в кремнии и металле, а  $v_{s\perp} m_{s\perp}$  – масса электрона в Si в плоскости структуры с учетом вырождения,  $T^*$  – вероятность туннелирования. Приведенное выражение для тока, предполагающее интегрирование по поперечной ( $E_{\perp}$ ) и полной ( $E$ ) энергии частиц, является общепринятым. Строго, туннельная вероятность записывается как функция  $E$  и поперечного волнового вектора:

$$T(E, k_{\perp}^2) = \exp \left[ -2\hbar^{-1} \int \sqrt{2m_e (E_{cl}(z) - E + \hbar^2 k_{\perp}^2 / 2m_e)} dz \right] \quad (4)$$

но заменой  $E_{\perp} = \hbar^2 k_{\perp}^2 / 2m_{s\perp}$  вероятность  $T(E, k_{\perp}^2)$  превращается в  $T^*(E, E_{\perp})$ . Через  $E_{cl}$  обозначен край зоны проводимости диэлектрика.

После описания общих подходов к расчету электрических характеристик туннельных МДП-структур основной акцент в главе делается на учете сохранения поперечной компоненты волнового вектора туннелирующего электрона и флуктуаций толщины диэлектрической пленки, что принципиально для случая кристаллического фторида кальция на Si(111). При указанной ориентации волновой вектор  $k_0$  всех шести минимумов зоны проводимости содержит очень большую поперечную компоненту  $k_{0\perp}$  (Рис. 3). Это имеет два следствия. Во-первых, наличие  $k_{0\perp}$  ра-

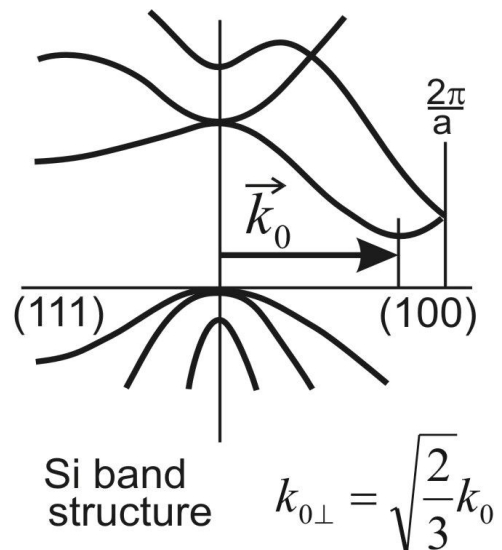


Рис. 3: Фрагмент структуры зон Si.

дикально уменьшает вероятность туннелирования, если оно происходит с небольшими энергиями  $E - E_{c0}$ , как понятно из формулы (4). Во-вторых, становится математически неправомерной замена, упомянутая сразу после формулы (4), и необходимо проводить усреднение вероятности по состояниям в  $k$ -пространстве с заданной парой  $E, E_{\perp}$ , корректно учитывая структуру зон кремния:

$$T^*(E, E_{\perp}) = \langle T(E, k_{\perp}^2(E, E_{\perp}, \alpha)) \rangle_{\alpha} \quad (5)$$

Такое усреднение осуществимо, но достаточно трудоемко. Поэтому в работе было опробовано и простое эмпирическое выражение:

$$T^*(E, E_{\perp}) \approx \exp \left[ -2\hbar^{-1} \int \sqrt{2m_e (E_{cl}(z) - E + m_{\perp} m_e^{-1} E_{\perp} + m_0 m_e^{-1} \Delta E_0 \exp[-(E - E_{c0})/E_s])} dz \right] \quad (6)$$

с параметрами  $\Delta E_0 = 2.44$  эВ и  $E_s = 1.0$  эВ. Оно отражает тот факт, что эффект  $k_{0\perp}$  постепенно нивелируется, по мере отдаления от минимума.

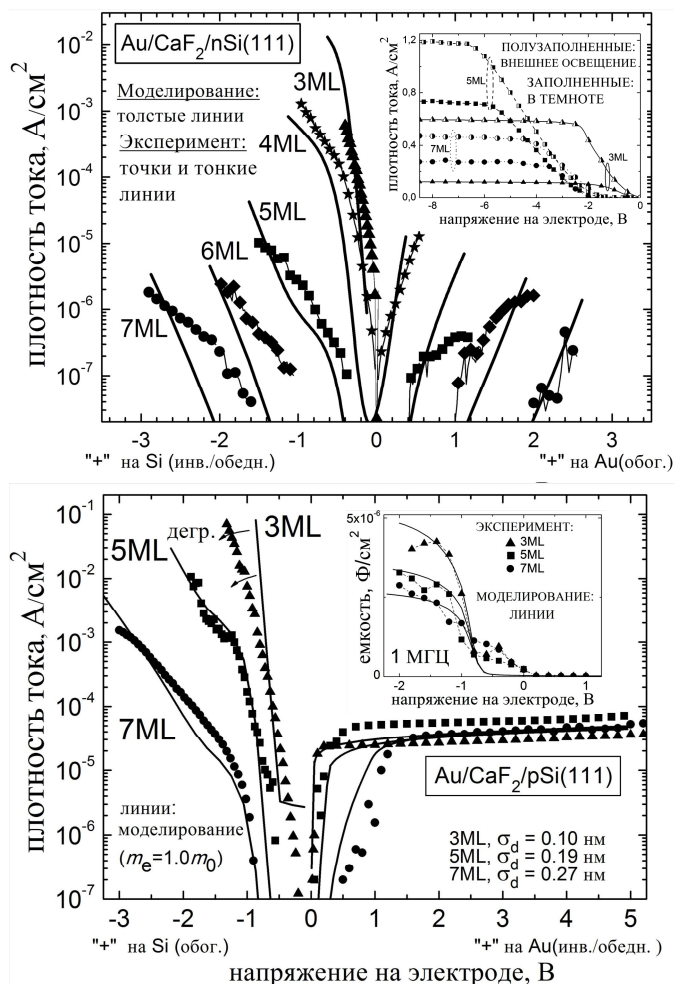
Помимо влияния зонной структуры Si, в главе рассматриваются и другие важные особенности транспорта в системе Au/CaF<sub>2</sub>/Si(111). Так, из-за большой ширины запрещенной зоны фторида при вычислениях вероятности туннелирования следует считать, что перенос заряда осуществляется только через «верхний» барьер, то есть применять формулу (4) и при вычислении  $j_h$ . При этом переход от  $k_{\perp}$  к  $E_{\perp}$  тривиален, поскольку минимум валентной зоны Si расположен в центре зоны Бриллюэна. Далее, показано, что для учета обсуждавшихся в главе 2 флуктуаций толщины CaF<sub>2</sub> можно ввести «эффективную» толщину [4] пленки  $d_{\text{eff}} = d_n - \eta \sigma_d^2$  и оперировать с ней как с толщиной однородного слоя; если  $d_n$  и  $\sigma_d$  выражены в ангстремах, то использование  $\eta = 1.0$  обеспечивает неплохую точность при вычислениях ВАХ. Обсуждены подходы к моделированию эффекта усиления фототока и деградации диэлектрика; для описания деградации вводится «омическое» слагаемое, влияние которого заметно при вычислении обратных токов.

В главе также затронут ряд технических моментов, касающихся оптимизации вычислений и имплементации туннельных моделей в профессиональные программы-симуляторы. Изначально подходы к расчетам электрических характеристик МДП-структур Au/CaF<sub>2</sub>/Si(111) использовались в рамках лабораторных прототипов программ. Но, с учетом перспектив применения слоев фторида в реальных приборах, возникла необходимость подготовки соответствующей базы и в сфере моделирования. Именно с этими целями была предложена упрощенная формула (6) для вероятности, впоследствии имплементированная в симуляторы Minimos-NT и ViennaSHE. Для простых структур результаты, полученные с помощью таких симуляторов, мало отличаются от «лабораторных». Тем не менее, достигнутая в процессе выполнения работы возможность проведения профессиональных вычислений – важнейший шаг вперед в развитии техники моделирования.

**В четвертой главе** рассматриваются результаты исследований электрофизических характеристик структур Au/CaF<sub>2</sub>/Si(111) в темноте и при наличии внешнего освещения. Для доказательства туннельного механизма переноса заряда в изучаемых образцах проводится сравнение соответствующих экспериментальных и теоретических кривых. Однако экспериментальные зависимости интересны и сами по себе, в отрыве от попыток их наложения на результаты моделирования, поскольку подобные измерения МДП-структур с высококачественными тонкими эпитаксиальными слоями фторида осуществлялись впервые. Также обсуждаются расчеты, выполненные с помощью промышленных симуляторов, никогда ранее не использовавшихся для приборов с фторидом.

На начальном этапе экспериментальные исследования ВАХ ограничивались измерениями с большим временем интегрирования в диапазоне невысоких напряжений смещения  $|V|$ . ВАХ структур Au/CaF<sub>2</sub>[3-6ML]/n-Si(111) для обеих полярностей напряжения  $V$  демонстрировали суперлинейный характер зависимости тока  $J$  от  $V$ . Однако для работы в более широком диапазоне напряжений без существенного искажения кривых из-за электрической перегрузки потребовалось использование малых времен интегрирования. При таких измерениях впервые для структур с фторидом удалось обнаружить существенное ослабление зависимости тока от напряжения на обратной ветви, обусловленное нехваткой неосновных носителей в режиме обеднения-инверсии.

На Рис. 4 приведены вольт-амперные кривые. Для обоих типов легирования ( $N_D = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_A = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) четко отслеживается добавление каждого монослоя. Наблюдаются все особенности, ожидаемые для структуры металл-диэлектрик-полупроводник и ранее изученные для МДП-систем с оксидами [4, 5]. Так, имеет место асимметрия ВАХ: появляется плато тока упомянутого выше происхождения на обратной полярности. Для n-Si плато видно на вставке; там же показана реакция на



**Рис. 4:** Измеренные и рассчитанные ВАХ структур Au/CaF<sub>2</sub>/Si(111). На вставках: фототранзисторный эффект (вверху, n-Si); вольт-фарадные кривые (внизу, p-Si).

освещение. Вид вольт-фарадных характеристик (p-Si, вставка) тоже соответствует теории МДП-структур.

На этом же рисунке проведено сопоставление с результатами моделирования в предположении сохранения поперечной компоненты волнового вектора электрона  $k_{\perp}$  при туннельном прохождении. Для структур на p-Si учитывалось конечное среднеквадратичное отклонение толщины диэлектрика  $\sigma_d$ , измеренное с помощью микроскопа атомных сил; в образцах на n-Si это отклонение составляло менее 0.1 нм и игнорировалось. Согласие измеренных и предсказанных (без подгоночных факторов!) кривых следует воспринимать как доказательство возможности роста туннельно-тонких слоев  $\text{CaF}_2$  приборного качества на подложках Si (111), в которых имеет место туннельный механизм переноса заряда с сохранением поперечной компоненты волнового вектора.

Отметим, что эффекты, связанные с сохранением поперечной компоненты волнового вектора, в случае аморфных оксидов на Si(111) никогда не проявлялись из-за релаксации  $k_{0\perp}$  на интерфейсе [5].

Более детальные исследования фоточувствительности показали, что обратносмещенная МДП-структура на n-Si обладает усилительными свойствами. В результате фотогенерации неосновных носителей заряда (дырок в n-Si) в обедненной области дырочный ток утечки из валентной зоны кремния в металл увеличивается. Это приводит к увеличению напряжения на диэлектрике  $|U|$  и, следовательно, к росту электронного тока инжекции. Поскольку обычно  $j_e/j_h \gg 1$ , любое незначительное увеличение  $\Delta j_h$  дырочной компоненты  $j_h$  приводит к сильному росту  $j_e$  и суммарного тока  $j$ . Иными словами, фототок  $j_{ph}$  усиливается и путем его изменения можно управлять величиной полного тока.

После деградации структура теряет управляемость и демонстрирует фотодиодное поведение. Спад темнового тока при этом (Рис. 5) объясняется снижением напряжения  $|U|$ , отвечающего заданному напряжению на клеммах. Сравнение величин отклика на воздействие внешнего освещения для свежей и полностью деградировавшей структуры позволило оценить величину коэффициента усиления  $\beta$  (Рис. 5).

Было показано, что характерные значения  $\beta$  для рассматриваемых структур лежат в диапазоне 100-1000. В то же время для структур на p-Si усиление отсутствует, поскольку неосновными носителями в них являются электроны, ток которых ока-

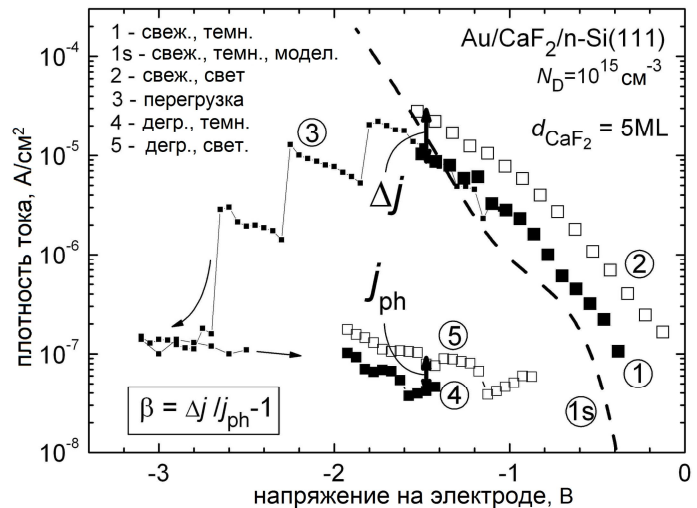


Рис. 5: Схема оценки усиления структуры  $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{n-Si}(111)$ .

зывается больше тока дырок. В результате протекающий в системе ток возрастает лишь на величину фототока  $j_{ph}$ .

Помимо исследования двухэлектродных МДП-структур в работе было проведено моделирование характеристик гипотетических полевых транзисторов с фторидом в качестве подзатворного диэлектрика. Поскольку их конфигурация недоступна для моделирования средствами лабораторных прототипов программ, использовались только профессиональные симуляторы Minimos-NT и ViennaSHE. Выполнялось моделирование как простых выходных характеристик, так и эффектов разогрева в канале. Качественно, расчетные характеристики транзисторов с  $\text{CaF}_2$  выглядят аналогично тем, что были получены для MISFET с традиционными изоляторами  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiON}$ . При этом было показано, что гипотетические транзисторы с фторидом кальция обладают важным достоинством по сравнению с приборами с  $\text{SiO}_2$  – оно связано с малостью туннельных утечек через подзатворный диэлектрик из тех областей канала, где разогрев проявляется слабо. Однако при достаточно больших напряжениях сток-исток  $V_d$  вблизи стока неравновесное тунелирование через фторид существенно сильнее, чем через  $\text{SiO}_2$ . Это объясняется более низким барьером  $\chi_e$  в случае  $\text{CaF}_2$ , а также снижением роли эффекта  $k_{0\perp}$ , описанного в главе 3, при повышении энергии. В целом, однако, такие результаты ценны не столько в плане предсказания конкретных свойств транзисторов, сколько как демонстрация состоятельности проведенной имплементации.

**В пятой главе** рассмотрены результаты «оптической» диагностики МДП-структур с тонкими пленками фторида, позволяющей получить дополнительную информацию о характере переноса электронов через слой диэлектрика – а именно, о наличии/отсутствии потерь энергии при транспорте.

В случае использования новых диэлектрических материалов, для которых параметры барьеров  $\varepsilon_1$ ,  $m_e$ ,  $\chi_e$ ,  $\chi_m$  (Рис. 1) известны не с настолько высокой степенью достоверности, как, скажем, для  $\text{SiO}_2$ , выводы относительно инжекционных свойств МДП-структур, сделанные на основе сопоставления чисто электрических экспериментальных и расчетных кривых, могут казаться не вполне убедительными. Это делает желательным привлечение альтернативных – по возможности, простых и независимых – методов для подтверждения результатов. В качестве такого метода была предложена оптическая диагностика, базирующаяся на изучении люминесценции структуры, возникающей в результате инжекции электронов из металлического электрода в кремний через слой диэлектрика. Суть ее заключается в анализе измеренных зависимостей  $I^{h\nu}(V)$  (или, с нормировкой на ток  $[I^{h\nu}/J](V)$ ) интенсивности свечения от напряжения для разных энергий фотона – на предмет соответствия порогов активации различных излучательных механизмов их теоретически ожидаемым положениям.

Сам эффект люминесценции наблюдался при прямом смещении МДП-структур на подложках р-типа; зонная диаграмма для такого случая соответствует Рис. 1. Так как длина свободного пробега электрона в кремнии примерно втрое превосходит ширину обогащенной области, можно принять, что релаксационные процессы (фононное рассеяние, ударная ионизация, оптические переходы) локализуются в квазинейтральной толще Si.

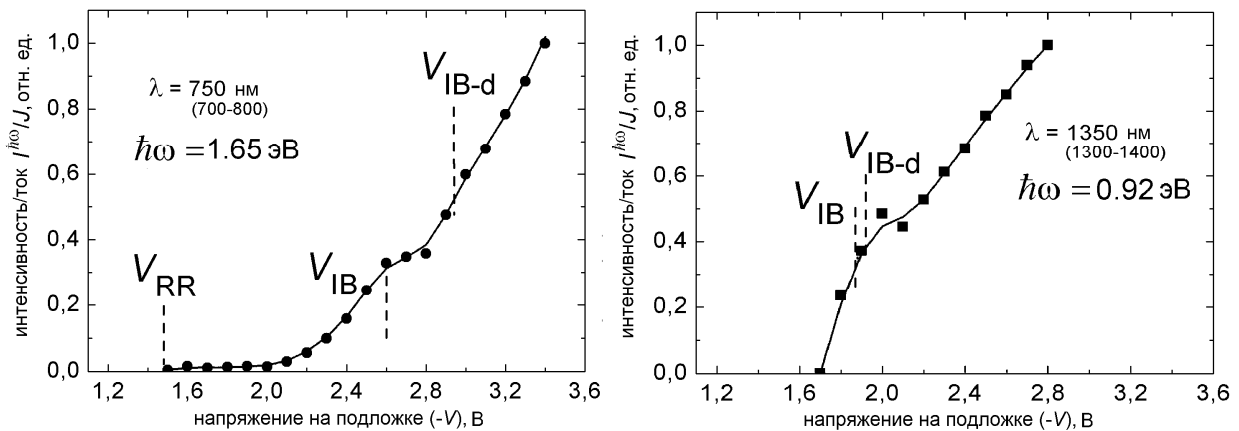
Различают рекомбинационные (RR), внутризонные не прямые (IB) и внутризонные прямые (IB-d) излучательные переходы. Для каждого из этих типов переходов можно оценить значения пороговых напряжений:

$$q|V| = qV_{RR} = \hbar\omega + q\Phi_F - E_g \quad (\hbar\omega > E_g) \quad (7a)$$

$$q|V| = qV_{IB} = \hbar\omega + q\Phi_F \quad (7b)$$

$$q|V| = qV_{IB-d} = E_e|_{E_{dir}(E_e)=\hbar\omega} + q\Phi_F, \quad (7b)$$

где  $\Phi_F$  – глубина залегания уровня Ферми, а  $E_{dir}(E_e)$  обозначает максимальную энергию прямого перехода из состояний  $k$ -пространства с энергией  $E_e = E_{Fm} - E_{c\infty}$  [6];  $E_{c\infty}$  – энергия края зоны проводимости в толще кремния. Понятно, что для энергий фотона менее ширины  $E_g$  запрещенной зоны Si возможны исключительно внутризонные переходы электронов.



**Рис. 6:** Зависимости интенсивности люминесценции структур Au/CaF<sub>2</sub>/p-Si(111) от напряжения для  $\hbar\omega > E_g$  и  $\hbar\omega < E_g$ .

Примеры измеренных зависимостей интенсивности люминесценции от напряжения для двух разных энергий фотона для структур Au/CaF<sub>2</sub>/p-Si(111) представлены на Рис. 6, где маркерами помечены оценочные положения порогов. Техника таких измерений была обсуждена в Главе 2. Поскольку экспериментально наблюдаемые напряжения порогов соответствуют оценочным значениям, был сделан вывод о доминировании упругого бездиссипативного транспорта электронов через слой фторида. Это означает хорошие транспортно-инжекционные свойства диэлектрического материала и свидетельствует о достигнутом высоком уровне технологии формирования туннельно-тонких пленок фторида. Показательно, что в про-

цессе деградации диэлектрика пороги постепенно смещаются в сторону более высоких напряжений, а затем становятся неразличимыми.

Транспорт без потерь энергии имеет принципиальное значение для целого ряда применений слоев  $\text{CaF}_2$  – в частности, в резонансно-туннельных диодах [7] или же в качестве эмиттера туннельного транзистора.

Помимо диагностики инжекционных свойств, наблюдения эффекта свечения структур с фторидом важны и для подтверждения состоятельности самой модели электролюминесценции кремниевой МДП-системы [6]. Теоретически, обсуждаемое свечение должно наблюдаться с любым диэлектриком, но пока что сообщения ограничивались диоксидом кремния. Важно, что такое подтверждение появилось теперь не только для случая  $\text{SiO}_2$ , но и для структуры с совсем другим диэлектрическим материалом.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Перечислим основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационного исследования:

1. Изготовлены двухэлектродные МДП-структуры  $\text{Au}/\text{CaF}_2[1\text{-}3\text{нм}]/\text{Si}(111)$ . Благодаря улучшению технологии эпитаксиального роста существенно повышено качество пленок  $\text{CaF}_2$ , что привело к значительному уменьшению флуктуаций толщины слоя фторида и снижению характерных токов для заданной толщины по сравнению с предыдущими исследованиями. Это позволяет говорить о качестве изготовленных структур как о достаточном для реальных приборных применений.
2. Отработаны процедуры измерения ВАХ полученных МДП-структур в различных диапазонах по напряжению, позволяющие избежать деградации и обеспечить хорошую точность. Записаны характеристики большого количества образцов  $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  с разными толщинами фторида. Измеренные кривые демонстрируют все основные детали, типичные для ВАХ МДП-структуры и известные из литературы. В частности, для структур с фторидом обнаружена стабилизация тока (плато) на обратной ветви ВАХ. Резкий рост тока на прямой ветви при уменьшении толщины слоя диэлектрика свидетельствует в пользу туннельного механизма переноса заряда в рассматриваемых структурах.
3. Усовершенствованы методики моделирования электрических характеристик МДП-структур таким образом, чтобы стало возможным проведение расчетов для системы  $\text{Au}/\text{CaF}_2[1\text{-}3\text{нм}]/\text{Si}(111)$ . Наиболее существенными моментами явились учет «непрямозонности» кремния и наличия тока валентной зоны с туннелированием через «верхний» барьер. Модели были далее адаптированы для использования в промышленных симуляторах. С их помощью впервые осуществлен анализ выходных характеристик гипотетических транзисторов



с фторидом кальция в качестве подзатворного диэлектрика и рассмотрено влияние эффектов разогрева в канале на туннельный транспорт носителей через подзатворный слой  $\text{CaF}_2$ .

4. Проведено сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования, выполненного в предположении туннельного механизма транспорта носителей через слой  $\text{CaF}_2$ . Расчеты, учитывающие сохранение большой по величине для Si(111) поперечной компоненты волнового вектора электрона  $k_{\perp}$ , дают хорошее согласие с экспериментом. Тем самым доказано, что сквозной перенос заряда в рассматриваемых структурах является туннельным.
5. Продемонстрировано, что токи обратной ветви ВАХ увеличиваются при внешнем освещении структур (красным лазером). При этом на основе сопоставления фотооткликов свежих и полностью деградировавших образцов выяснено, что туннельные МДП-структуры с фторидом кальция на подложках n-типа Si, способны усиливать фототок, возникающий в системе. Это дает основания говорить о структурах  $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{n-Si}(111)$  как о фототранзисторах с туннельным эмиттером. Усиление достигает  $\sim 10^3$  и, так же, как в аналогичных приборах с  $\text{SiO}_2$ , связано с асимметрией барьера для электронов и дырок.
6. Впервые показано, что структуры  $\text{Au}/[1\text{-}3\text{нм}]/\text{CaF}_2/\text{p-Si}(111)$  люминесцируют при прямом смещении. Такой эффект ранее наблюдался только в образцах с оксидами. Разработана методика диагностики качества диэлектрического слоя, основанная на сопоставлении измеренных пороговых напряжений активации для различных механизмов люминесценции и их оценочных значений. Применение этой методики к рассматриваемым структурам позволило сделать вывод об отсутствии потерь энергии при транспорте электронов через тонкие пленки фторида и о хороших инжекционных свойствах выращенных МДП-структур в целом.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Илларионов Ю.Ю., Векслер М.И., Сутурин С.М., Федоров В.В., Соколов Н.С. Характеристики тонких барьерных слоев фторида кальция для полевых транзисторов и приборов функциональной электроники. Письма в ЖТФ, т. 36, вып. 9, стр. 26-33 (2010).
2. Векслер М.И., Илларионов Ю.Ю., Сутурин С.М., Федоров В.В., Соколов Н.С. Туннелирование электронов с сохранением поперечного волнового вектора в системе  $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ . ФТТ, т. 52, вып. 11, стр. 2205-2210 (2010).

3. Vexler M.I., Illarionov Yu.Yu., Suturin S.M., Fedorov V.V., Sokolov N.S. The phototransistor action of a reverse-biased Au/CaF<sub>2</sub>[3-7ML]/n-Si(111) structure. *Semicond. Sci. Technol.*, v. 25, Paper No. 095007 [6 pages] (2010).
4. Vexler M.I., Illarionov Yu.Yu., Suturin S.M., Fedorov V.V., Sokolov N.S. Au/CaF<sub>2</sub>/nSi(111) tunnel emitter phototransistor. *Solid-State Electron.*, v. 63, No. 1, pp. 19-21 (2011).
5. Illarionov Yu.Yu., Vexler M.I., Suturin S.M., Fedorov V.V., Sokolov N.S., Tsutsui K., Takahashi K. Electron tunneling in MIS capacitors with the MBE-grown fluoride layers on Si(111) and Ge(111): role of transverse momentum conservation. *Microelectron. Eng.*, v. 88, No. 7, pp. 1291-1294 (2011).
6. Illarionov Y.Y., Vexler M.I., Suturin S.M., Fedorov V.V., Sokolov N.S. Calcium fluoride barrier layer in tunnel emitter phototransistor. *Acta Physica Polonica A*, v. 121, No. 1, pp. 158-161 (2012).
7. Векслер М.И., Тягинов С.Э., Илларионов Ю.Ю., Yew Kwang Sing, Ang Diing Shenp, Федоров В.В., Исаков Д.В. Общая процедура расчета электрических характеристик туннельных МДП-структур. *ФТП*, т. 47, вып. 5, стр. 675-683 (2013).
8. Илларионов Ю.Ю., Векслер М.И., Isakov D., Федоров В.В., Yew Kwang Sing. Анализ особенностей электролюминесценции кремниевых МДП-структур как средство диагностики инжекционных свойств диэлектрического слоя. *Письма в ЖТФ*, т. 39, вып. 19, стр. 76-85 (2013).
9. Illarionov Yu.Yu., Vexler M.I., Fedorov V.V., Suturin S.M., Sokolov N.S. Light emission from the Au/CaF<sub>2</sub>/p-Si(111) capacitors: evidence for an elastic electron tunneling through a thin (1-2 nm) fluoride layer. *Thin Solid Films*, v. 545, pp. 580-583 (2013).
10. Illarionov Yu.Yu., Vexler M.I., Fedorov V.V., Suturin S.M., Sokolov N.S. Electrical and optical characterization of Au/CaF<sub>2</sub>/p-Si(111) tunnel-injection diodes. *J. Appl. Phys.*, v. 115, 223706 (2014).
11. Tyaginov S.E., Illarionov Yu.Yu., Vexler M.I., Bina M., Cervenka J., Franco J., Kaczer B., Grasser T. Modeling of deep-submicron silicon-based MISFETs with calcium fluoride dielectric. *Journal of Computational Electronics*, v. 13, No. 3, pp. 733-738 (2014).
12. Векслер М.И., Илларионов Ю.Ю., Тягинов С.Э., Grasser T. Адаптация модели туннелирования в системе металл/CaF<sub>2</sub>/Si(111) к использованию в симуляторах МДП-приборов. *ФТП*, т. 49, вып. 2, стр. 266-270 (2015).

13. Illarionov Yu.Yu., Vexler M.I., Karner M., Tyaginov S.E., Cervenka J., Grasser T. TCAD simulation of tunneling leakage current in  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  MIS structures. Current Applied Physics, accepted for publication (2015).
14. Илларионов Ю.Ю., Сутурин С.М., Векслер М.И. Туннелирование и фототранзисторный эффект в системе  $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{nSi}(111)$ . Тезисы докладов 11-й Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и нано-электронике, Санкт-Петербург, стр. 17 (2009).
15. Илларионов Ю.Ю., Сутурин С.М., Векслер М.И. Изучение фототранзисторного эффекта и процессов туннелирования в МДП-структурах  $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{nSi}(111)$ . XXXVIII международная научно-практическая конференция «Неделя науки СПбГПУ»: материалы докладов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, стр. 151-154 (2010).
16. Illarionov Y.Y., Vexler M.I., Suturin S.M., Fedorov V.V., Sokolov N.S. Calcium fluoride barrier layer in tunnel emitter phototransistor. Book of abstracts of the "Advances in Applied Physics and Materials Science" congress (APMAS), v. 2, p. 131, Antalya, Turkey (2011).
17. Illarionov Yu.Yu., Vexler M.I., Suturin S.M., Fedorov V.V., Sokolov N.S., Tsutsui K., Takahashi K. Electron tunneling in MIS capacitors with the MBE-grown fluoride layers on Si (111) and Ge (111): role of transverse momentum conservation. Book of abstracts of the "17<sup>th</sup> Conference on Insulating Films on Semiconductors (INFOS)", Grenoble, France (2011).
18. Illarionov Y.Y., Vexler M.I., Isakov D., Suturin S.M., Sokolov N.S., Fedorov V.V. Optical characterization of the injection properties of tunnel-thin calcium fluoride films. Abstract book of the 43<sup>rd</sup> IEEE Semiconductor Interface Specialists Conference (SISC), Paper No. P.28 [2 pages], San Diego, USA (2012).
19. Векслер М.И., Илларионов Ю.Ю., Сутурин С.М., Федоров В.В., Соколов Н.С. Туннельный перенос заряда в системе  $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ . Тезисы докладов XI Российской конференции по физике полупроводников, стр. 74, Санкт-Петербург (2013).
20. Илларионов Ю.Ю., Векслер М.И., Федоров В.В., Исаков Д.В., Грехов И.В. Оптическая диагностика инжекционных свойств МДП-структур с тонкими диэлектрическими слоями  $\text{CaF}_2$  и  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  на кремнии. Тезисы докладов XI Российской конференции по физике полупроводников, стр. 229, Санкт-Петербург (2013).
21. Тягинов С.Э., Осинцев Д.С., Илларионов Ю.Ю., Park J.M., Enichlmair H., Векслер М.И., Grasser T. Туннелирование сильно неравновесных носителей в

транзисторах традиционной структуры. Тезисы докладов XI Российской конференции по физике полупроводников, стр. 441, Санкт-Петербург (2013).

22. Векслер М.И., Илларионов Ю.Ю., Тягинов С.Э., Соколов Н.С., Федоров В.В., Grasser T. Моделирование электрических характеристик приборов с тонкими пленками фторида кальция на кремнии-(111) с использованием программы Minimos-NT, Материалы XIII Международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики-2014), т. 1, стр. 159-162, Санкт-Петербург (2014).

#### Цитируемая литература

- [1] W. Hayes, *Crystals with the Fluorite Structure: Electronic, Vibrational, and Defect Properties*, Clarendon, Oxford (1974).
- [2] С.М. Сутурин, А.Г. Банщиков, Н.С. Соколов, С.Э. Тягинов, М.И. Векслер, Статические вольт-амперные характеристики туннельных МДП-структур Au/CaF<sub>2</sub>/n-Si(111), *ФТП*, т. 42, в. 11, стр. 1333-1338 (2008).
- [3] M. Sugiyama, M. Oshima, MBE growth of fluorides, *Microelectron. J.*, v. 27, pp. 361-382 (1996).
- [4] S.E. Tyaginov, M.I. Vexler, A.F. Shulekin, I.V. Grekhov, Statistical analysis of tunnel currents in scaled MOS structures with a non-uniform oxide thickness distribution, *Solid-State Electron.*, v. 49, No. 7, pp. 1192-1197 (2005).
- [5] A. Schenk, *Advanced physical models for Silicon device simulations*, Springer, Wien/New York (1998).
- [6] N. Asli, M.I. Vexler, A.F. Shulekin, P.D. Yoder, I.V. Grekhov, P. Seegebrecht, Threshold energies in the light emission characteristics of silicon MOS tunnel diodes, *Microelect. Reliability*, v. 41, No. 7, pp. 1071-1076 (2001).
- [7] T. Terayama, H. Sekine, K. Tsutsui, Fluoride Resonant Tunneling Diodes Co-integrated with Si-MOSFETs, *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 41, No. 4B, pp. 2598-2601 (2002).