

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

На правах рукописи

Илларионов Юрий Юрьевич

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

специальность

01.04.10 – физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук,
ВЕКСЛЕР М.И.

Санкт-Петербург
2015 г

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| Введение | 4 |
| Положения, выносимые на защиту | 7 |
| Глава 1. Обзор литературы | 8 |
| 1.1. Фторид кальция и структуры на его основе | 8 |
| 1.1.1. Фторид кальция как диэлектрический материал | 8 |
| 1.1.2. Технология формирования слоев фторида кальция на кремнии | 9 |
| 1.1.3. Приборы с эпитаксиальными пленками фторидов | 11 |
| 1.2. МДП-системы с тонким диэлектриком, МДП-инжектор | 14 |
| 1.2.1. Принципы функционирования туннельных МДП-структур | 14 |
| 1.2.2. Инжекция горячих электронов в туннельных МДП-структурах | 19 |
| 1.3. Технологические, технические и программные средства | 22 |
| 1.3.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия: общая информация | 22 |
| 1.3.2. Базовые сведения о применяемых измерительных методиках | 23 |
| 1.3.3. Программное обеспечение для моделирования МДП-приборов | 25 |
| Глава 2. Изготовление туннельных структур Au/CaF₂/Si(111) и измерительные средства для их комплексной диагностики | 28 |
| 2.1. Выращивание и общий анализ качества тонких пленок CaF ₂ | 28 |
| 2.1.1. Важнейшие технологические особенности | 28 |
| 2.1.2. Анализ топографии поверхности пленки фторида | 30 |
| 2.1.3. Вид изготовленных образцов МДП-структур | 35 |
| 2.1.4. Диагностика электрической прочности слоев CaF ₂ | 36 |
| 2.2. Экспериментальные установки | 37 |
| 2.2.1. Измерение электрических характеристик МДП-структур | 37 |
| 2.2.2. Измерение оптических характеристик МДП-структур | 43 |

| | |
|--|----|
| Глава 3. Моделирование процессов туннельного переноса заряда через слой CaF_2 в МДП-системах | 48 |
| 3.1. Общий подход к расчету электрических характеристик туннельной МДП-структуры | 48 |
| 3.1.1. Расчет вольт-амперных кривых: основные задачи и подзадачи | 48 |
| 3.1.2. Универсальная схема алгоритма | 52 |
| 3.1.3. Моделирование фототранзисторного эффекта | 55 |
| 3.1.4. Учет флуктуации толщины диэлектрика. Эффективная толщина | 57 |
| 3.2. Случай туннелирования через очень широкозонный изолятор | 58 |
| 3.3. Особенности вычисления туннельного тока в МДП-структуре с кристаллическим диэлектриком на кремнии (111) | 59 |
| 3.3.1. Специфика ситуации. Ранее применявшиеся подходы | 59 |
| 3.3.2. Учет сохранения поперечной компоненты волнового вектора | 61 |
| 3.3.3. Упрощенная формула для вероятности туннелирования | 65 |
| 3.4. Использование промышленных симуляторов | 66 |
| 3.4.1. Актуальность задачи адаптации программ для случая CaF_2 | 66 |
| 3.4.2. Детали работы с симулятором MINIMOS-NT | 67 |
| 3.4.3. Моделирование транспорта равновесных и неравновесных носителей | 70 |
| Глава 4. Электрофизические характеристики структур $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ | 75 |
| 4.1. Вольт-фарадные характеристики | 75 |
| 4.2. Статические вольт-амперные характеристики: свидетельство туннельного транспорта с сохранением поперечной компоненты волнового вектора | 76 |
| 4.2.1. Общий вид характеристик в широком диапазоне напряжений | 76 |
| 4.2.2. Измеренные и рассчитанные вольт-амперные кривые | 80 |
| 4.2.3. О возможной бистабильности системы $\text{Au}/\text{CaF}_2/n\text{-Si}(111)$ | 84 |
| 4.2.4. Применение симуляторов для расчета диодных МДП-структур с CaF_2 | 85 |
| 4.3. Анализ изменения ВАХ при токовой перегрузке структуры с CaF_2 | 87 |
| 4.3.1. Трансформации характеристик при длительном протекании тока | 87 |
| 4.3.2. Пробой структуры $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ | 90 |

| | |
|---|------------|
| 4.4. Реакция туннельных структур Au/CaF ₂ /Si(111) на внешнее освещение | 91 |
| 4.4.1. Общие положения. Процедура измерений. Определение фототока | 91 |
| 4.4.2. Фототранзисторный эффект в структурах на основе n-Si | 94 |
| 4.4.3. Фотодиодное поведение структур на основе p-Si | 100 |
| 4.5. МДП-структура с CaF ₂ как затворная секция полевого транзистора | 101 |
| 4.5.1. Выходные характеристики транзистора с CaF ₂ (расчет) | 102 |
| 4.5.2. Неравновесное туннелирование в МДП-транзисторе с CaF ₂ (расчет) | 103 |
| Глава 5. Исследование электролюминесценции структур Au/CaF₂/p-Si(111) | 107 |
| 5.1. Цели проведения измерений люминесценции туннельных МДП-структур | 107 |
| 5.1.1. Исследование свойств МДП-инжекторов с тонкими диэлектриками | 107 |
| 5.1.2. Модель эмиссии фотонов кремниевой МДП-структурой | 108 |
| 5.2. Выбор типа легирования тестовых образцов | 110 |
| 5.3. Определение спектрального состава излучения и обработка данных | 111 |
| 5.3.1. Основные экспериментальные проблемы при детектировании | 111 |
| 5.3.2. Свечение за счет «термализованной» рекомбинации зона-зона | 116 |
| 5.3.3. Измерения интенсивности излучения для различных длин волн | 117 |
| 5.4. Люминесценция деградировавшей МДП-структуры с CaF ₂ | 120 |
| Заключение | 122 |
| Список публикаций | 124 |
| Литература | 127 |

Введение

Настоящая работа посвящена изучению процессов сквозного переноса заряда в гетероструктурах Au/CaF₂/Si(111) с ультратонким слоем фторида кальция, выращенным методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

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 ее способность усиливать фототок, благодаря асимметрии прозрачностей барьеров для электронов и дырок.

В большинстве более ранних работ в качестве диэлектрика в МДП-структурах использовался SiO₂, однако в данной диссертации рассматриваются структуры с совершенно другим материалом – фторидом кальция (CaF₂). Внимание к фториду кальция 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 CaF₂ и Si, возможен когерентный эпитаксиальный рост фторида на кремнии.

В лаборатории Сильноточной электроники ФТИ, в которой выполнялось диссертационное исследование, ранее был накоплен опыт работы со структурами с диоксидом кремния и другими диэлектриками, а также в сфере теории туннельных МДП-структур. В группе Эпитаксиальных диэлектриков, с которой был налажен контакт, имеются возможности роста слоев фторидов методом молекулярно-лучевой эпитаксии и необходимое для измерений оборудование. Помимо этого, часть исследований производилась во время командировок в Singapore Institute of Manufacturing Technology, где имеется аппаратура для измерения слабых оптических сигналов (случай излучения МДП-диода) в широком спектральном диапазоне, и в Институт Микроэлектроники при Техническом университете гор. Вены, Австрия, где разрабатываются и используются одни из самых мощных промышленных симуляторов полупроводниковых приборов.

Выбор тематики обуславливался, прежде всего, тем, что за последние годы были достигнуты заметные успехи в технологии CaF₂; 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 Au/CaF₂[1-3нм]/Si(111) соответствует принятым теоретическим концепциям и сделать вывод о «степени состоятельности» фторида кальция как материала для приборов кремниевой функциональной электроники. Исследование структур с CaF₂ интересно и в контексте поиска новых изоляторов с высокой диэлектрической проницаемостью, которые могли бы быть использованы как альтернатива SiO₂ 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.

Целью данной работы являются анализ возможности изготовления структур Au/CaF₂[1-3нм]/Si(111) такого качества, при котором протекание тока будет определяться туннельным механизмом, и исследование электрофизических свойств соответствующих структур. Конкретными задачами при этом становятся получение образцов, отработка экспериментальных методик их диагностики, запись вольт-амперных характеристик (ВАХ) в темноте и при воздействии внешнего освещения, измерение интенсивностей сигнала люминесценции, а также проведение моделирования переноса заряда в рассматриваемых структурах, в том числе с помощью промышленных симуляторов. Заявленная тематика представляется весьма актуальной и важной для более детального понимания процессов туннелирования через слой CaF₂ и пополнения информации о свойствах пленок фторида кальция в целом. Вполне вероятно, что результаты работы будут иметь фундаментальную и практическую значимость.

Диссертация состоит из пяти глав. В первой главе дается обзор литературы, посвященной свойствам CaF₂ как диэлектрического материала, физике туннельных МДП-структур вообще, а также использованным в работе технологическим и программным средствам. Во второй главе описываются методика изготовления эпитаксиальных слоев фторида и подходы к их комплексной диагностике; при этом акцентируются моменты, важность которых стала понятна благодаря проведенной работе. В третьей главе систематизируются теоретические модели для описания туннельных процессов в МДП-структурах Au/CaF₂[1-3нм]/n-(p-)Si(111) и подробно обсуждается, каким образом и в каких деталях эти модели были усовершенствованы при выполнении работы. Четвертая глава посвящена исследованию электрических характеристик рассматриваемых структур; в ней данные экспериментов сопоставлены с результатами моделирования и представлены доказательства туннельного механизма переноса заряда. Пятая глава содержит результаты исследования люминесценции структур с фторидом, необходимые для подтверждения данных электрических измерений, в особенности для дополнительного доказательства «упругости» туннелирования носителей через диэлектрик. В конце диссертации перечислены основные результаты, а также даны перечень относящихся к предмету публикаций автора* и список цитируемой литературы.

* Ссылки на публикации Автора диссертации снабжены буквой А, в отличие от ссылок на работы других авторов. Перечень публикаций автора приведен в конце диссертации в хронологическом порядке и не включен в список литературы.

Положения, выносимые на защиту

- 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 °С). В результате можно получить сплошные ультратонкие (1-3 нм) пленки CaF₂ приборного качества.
- Структуры Au/CaF₂/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.
- Перенос заряда в исследованных МДП-структурах Au/[1-3нм]CaF₂/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.
- Токи обратной ветви ВАХ увеличиваются при внешнем освещении, вызывающем генерацию зона-зона в кремнии, для всех без исключения структур Au/CaF₂/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.
- В структурах Au/CaF₂/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 внутризонные (прямые и непрямые). Соответствие напряжений активации различных механизмов люминесценции оценочным значениям позволяет подтвердить вывод о бездиссипативном туннельном характере транспорта носителей через тонкие пленки фторида кальция.

Глава 1. Обзор литературы

Сведения, известные из литературы и связанные с предметом настоящей работы, 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. Мы раздельно рассмотрим эти три категории, уделив особое внимание второй, как наиболее важной для решения поставленных задач анализа переноса заряда в тонких слоях CaF_2 .

1.1. Фторид кальция и структуры на его основе

1.1.1. Фторид кальция как диэлектрический материал

Фторид кальция – CaF_2 – один из фторидов металлов второй группы периодической системы. Такие материалы имеют гранецентрированную кубическую решетку типа флюорита с пространственной симметрией $O_h (m\bar{3}m)$. Атомы фтора располагаются в узлах, полученных сдвигом узлов решетки Ca^{2+} вдоль каждой из четырех пространственных диагоналей на $1/4$ и $3/4$ ее длины. Элементарная ячейка кристаллической структуры типа флюорита представлена на Рис. 1.1.

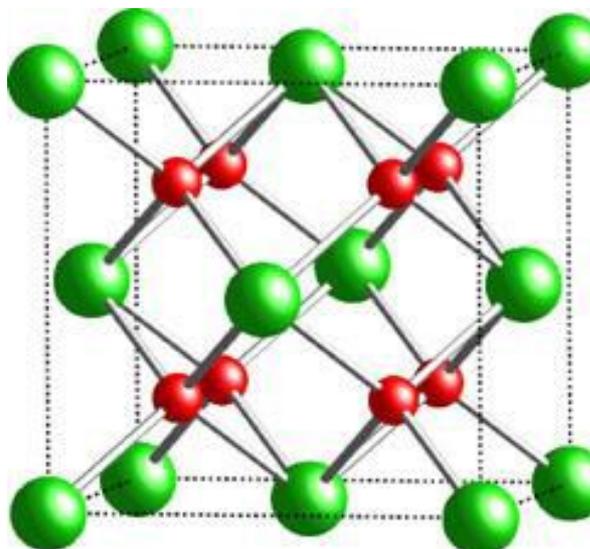


Рис. 1.1: Объемный вид элементарной ячейки флюорита.

Из всех фторидов металлов второй группы CaF_2 выделяется самой широкой запрещенной зоной ($E_{gl} = 12.1$ эВ) и одной из самых больших диэлектрических проницаемостей ($\epsilon_1 = 8.43$) [1], создавая при этом весьма высокие барьеры на границе с Si (разрыв зоны проводимости $\chi_e = 2.38$ эВ). Это делает фторид кальция очень хорошим изолятором, который к тому же обладает кристаллическими свойствами. При этом его постоянная решетки ($a_{\text{CaF}_2} = 0.546$ нм) почти совпадает с кремниевой ($a = 0.543$ нм). В совокупности с близостью структуры ячейки флюорита к структуре кремния это

обеспечивает возможность эпитаксиального выращивания слоя одного материала на поверхности другого [2].

В настоящее время проводится активный поиск новых изолирующих материалов для использования в полупроводниковой микроэлектронике в качестве альтернативы диоксиду кремния. При этом внимание уделяется не только оксидам металлов, таким как Al_2O_3 , HfO_2 , La_2O_3 [3-4], но и другим диэлектрикам, принципиально отличающимся от них по структуре и свойствам. Одним из таких материалов и является фторид кальция. Упомянутое удачное сочетание основных диэлектрических параметров делает фторид потенциально интересным изолятором для кремниевых приборов [5-7], причем некоторые приборы на основе CaF_2 уже были реализованы. Перспективность данного материала для реальных применений, в совокупности с имеющимся заделом в технологии роста фторида кальция на Si, послужила мотивацией для выбора тонких пленок CaF_2 в качестве объекта исследования данной работы.

1.1.2. Технология формирования слоев фторида кальция на кремнии

Традиционно рост фторида кальция на кремнии и кремния на поверхности фторида проводится методом Молекулярно-Лучевой Эпитаксии (МЛЭ).

Рост кремния на поверхности фторида интересен только в контексте изготовления сверхрешеток CaF_2/Si и не получил распространения. В то же время когерентный эпитаксиальный рост тонких пленок CaF_2 на подложках Si проводится давно (напр., [8]) и достаточно успешно. При этом предпринимались попытки использования подложек как с ориентацией (100) [9-10], так и с ориентацией (111) [10-14].

Выяснилось, однако, что из-за большой величины свободной энергии поверхности (100) CaF_2 [9] при нанесении фторида на Si(100) невозможно получить равномерное покрытие. В работе [10] было показано, что для роста фторида на поверхности Si(100) при температурах 700-770 °С характерно формирование смачивающего слоя на поверхности кремния в результате диссоциации молекул CaF_2 и образования связей Si – Ca, поверх которого возникают протяженные полосы (гофры), ограниченные плоскостями {111}, но имеющие ориентацию [110] по нормали к подложке, задаваемую смачивающим слоем. Такая структура слоя (Рис. 1.2, снизу) может быть привлекательна для создания поверхностных сверхрешеток с чередующимися слоями [10]. Но для полноценных изолирующих элементов и МДП-структур необходим сплошной слой фторида.

Таким образом, единственной возможностью получения пленки CaF_2 высокого кристаллического качества является ее эпитаксиальный рост на подложках Si(111) [11-14]. Плоскость (111) является термодинамически выгодной для CaF_2 , и в этом случае образуется сплошная многоуровневая структура, состоящая из террас, ширина которых составляет 80-90 нм (Рис. 1.2, сверху).

В последнее время [11-12, 14, A3-A5] технология роста фторида на поверхности Si(111) была существенно улучшена путем использования на этапе подготовки подложки метода Шираки [15], который заключается в многократном поэтапном окислении поверхности и стравливании окисла с целью удаления загрязненного слоя, и высокотемпературного отжига в течение двух минут при температуре 1200 °С.

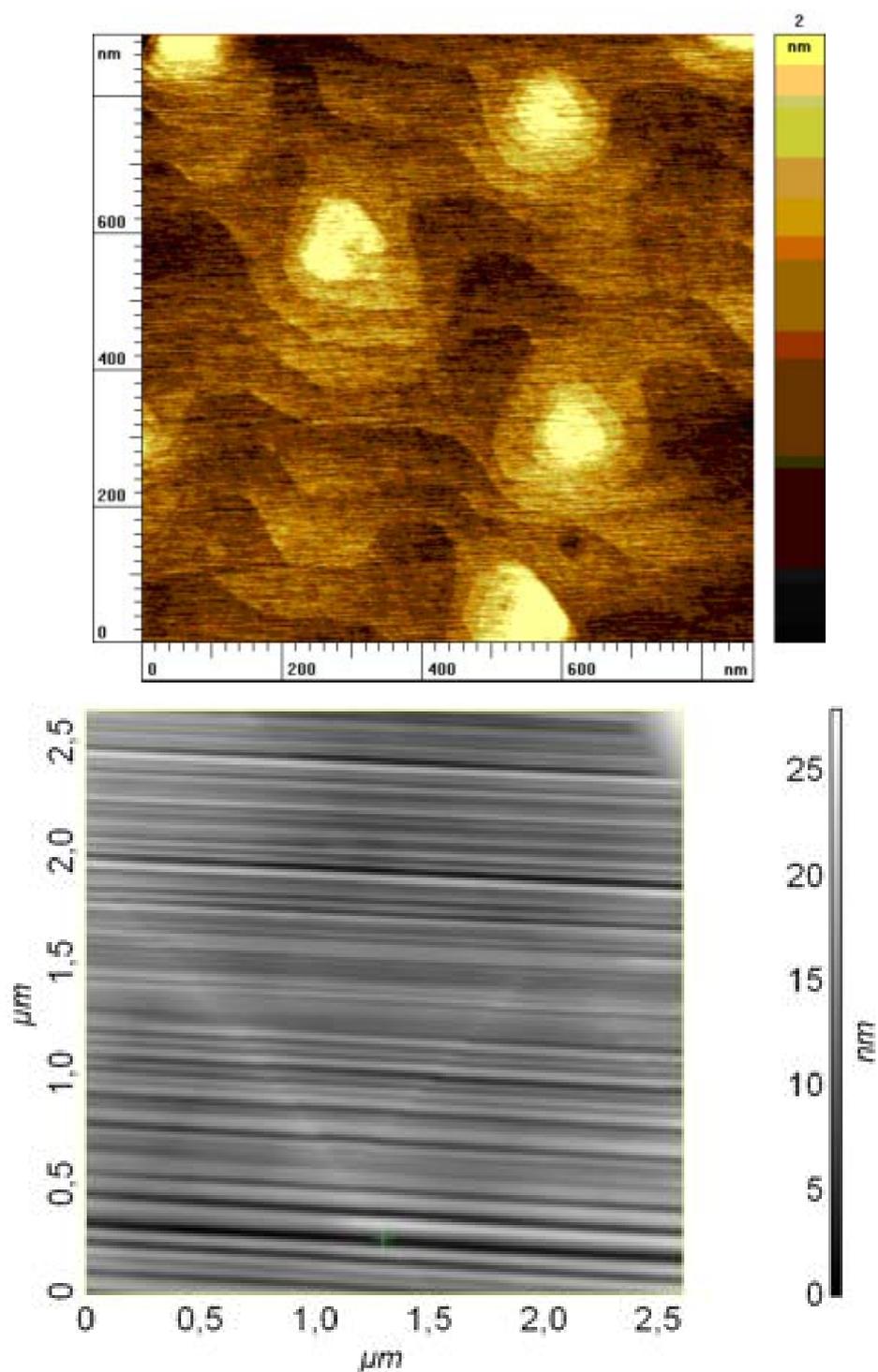


Рис. 1.2: Морфология поверхности слоя CaF₂. Снизу: на поверхности Si(100). Сверху: на поверхности Si(111).

Между тем по-прежнему прилагаются усилия, нацеленные на нахождение способов формирования слоев фторида на Si(100), поскольку кремниевые интегральные схемы (ИС) обычно изготавливаются именно на таких пластинах. Так, в работе [16] было предложено наносить CaF₂ в канавках, вытравленных в подложке с ориентацией (100), а в статье [17] обсуждалась возможность роста фторида в «окнах» диаметром около 0.1 мкм, вскрытых в защитном слое SiO₂ на Si(100). Последний способ может быть потенциально интересен для изготовления МДП-структур в будущем.

1.1.3. Приборы с эпитаксиальными пленками фторидов

Тонкие пленки CaF_2 перспективны для барьерных слоев в кремниевой электронике, благодаря их низкой туннельной прозрачности из-за больших величин разрывов зон на границе Si/CaF_2 и эффективной массы m_e носителя.

Одним из рассматривавшихся в литературе вариантов использования слоев CaF_2 является их применение в качестве подзатворного диэлектрика в полевых транзисторах. В таком случае достаточно высокая диэлектрическая проницаемость фторида также косвенно способствует снижению токов утечки. Первые сообщения о попытках изготовления полевых транзисторов – правда, с достаточно толстыми слоями CaF_2 – появились давно [5], но интереснее обсудить преимущества пленок фторида в диапазоне толщин, актуальном с позиции сегодняшнего дня. В настоящее время в качестве подзатворных задействуются такие изоляторы, как SiO_2 , HfO_2 , La_2O_3 [3-4]. Параметры барьеров систем изолятор/ Si для перечисленных диэлектриков в сравнении с параметрами CaF_2 , заимствованные из литературы [4, 18-20], представлены в Таблице. 1.1.

Таблица 1.1: Параметры барьеров диэлектрик-кремний.

| диэлектрик | CaF_2 | SiO_2 | HfO_2 | La_2O_3 |
|---------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------|
| χ_e , эВ | 2.38 | 3.15 | 1.50 | 2.30 |
| m_e/m_0 | 1.0 | 0.42 | 0.18 | 0.15 |
| ϵ_1 | 8.43 | 3.9 | 23 | 27 |

На Рис. 1.3 приведены рассчитанные вольт-амперные характеристики (ВАХ) МДП-структур $\text{Au}/\text{изолятор}/\text{n-Si}(111)$ с упомянутыми в таблице диэлектриками (подробнее см. в статье [A1]) для условия равновесия в кремнии, которое является стандартным при испытаниях транзисторов. Для оксидов расчет проводился, как если бы кремний был прямозонным материалом, что дает токи, соответствующие эксперименту.

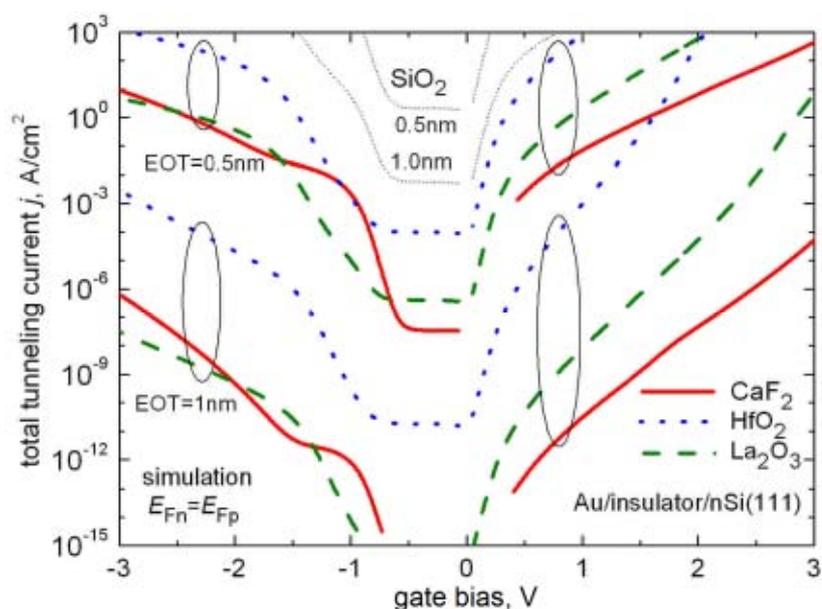


Рис. 1.3: Сравнение рассчитанных ВАХ туннельных МДП-структур с CaF_2 и некоторыми более традиционными диэлектриками.

Видно, что при одинаковых эквивалентных толщинах пленки $EOT = d \cdot 3.9 / \epsilon_1$ (ϵ_1 – проницаемость изолятора, d – его физическая толщина) 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 в полевых транзисторах. Если учесть еще и тот факт, что фторид кальция обладает высоким кристаллическим качеством, то можно заключить, что данный материал является вполне реальным кандидатом для применения в качестве подзатворного диэлектрика.

Другое перспективное применение фторида кальция – в резонансно-туннельных диодах ($\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$, CaF_2/Si) [2,7]. Принципы их функционирования такие же, как у более привычных систем, использующих комбинации соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [21-22], и основаны на N-образной зависимости коэффициента туннельного прохождения для двухбарьерной структуры от энергии электрона. В этих приборах ищется компромисс между снижением толщины диэлектрического слоя d , дающим большие пиковые токи, и увеличением ее же, улучшающим отношение токов в пике и в минимуме. При этом наибольший интерес представляют слои фторида толщиной 3–5 монослоев (1 ML = 0.315 нм), которые как раз предполагается исследовать в данной работе.

К настоящему времени опубликован ряд статей, посвященных изготовлению резонансно-туннельных диодов (РТД) на основе сочетания пленок $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$ (например, [7]). Пример удачного результата представлен на Рис. 1.4 [7].

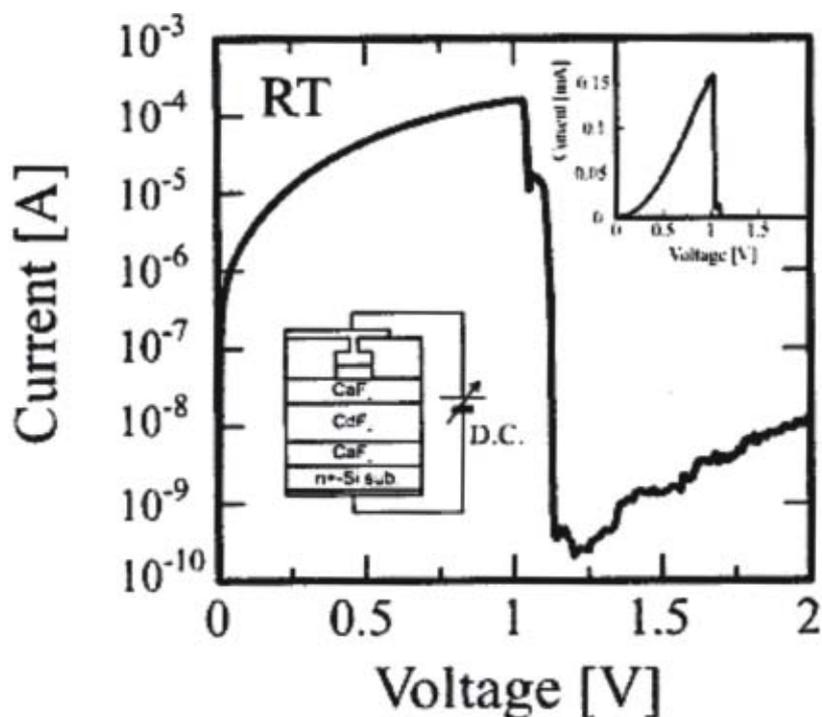


Рис. 1.4: ВАХ РТД на основе фторидов (толщина слоя CaF_2 0.9 нм, слоя CdF_2 3.7 нм).

Видна типичная для рассматриваемых приборов форма ВАХ, причем указанное выше отношение токов превосходит 10^5 , что намного лучше, чем для материалов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Серьезным недостатком пока является только плохая воспроизводимость.

В работе [10] была продемонстрирована возможность создания сверхрешеток на основе чередующихся слоев $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$, а также доказана аналогия в процессах роста двух

фторидов. Важная роль туннельного переноса заряда в таких сверхрешетках была продемонстрирована в [23]. Там исследовался механизм туннелирования электронов из возбужденного состояния $4f^6 5d$ ионов Eu^{2+} , помещенных в слои CaF_2 сверхрешеток $\text{CaF}_2:\text{Eu}/\text{CdF}_2$, через интерфейс $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$ в зону проводимости соседних слоев CdF_2 . В [24] этот же эффект изучался на примере сверхрешеток с селективно легированными европием слоями, а в [25] было показано, что туннелирование приводит к ослаблению интенсивности фотолюминесценции в сверхрешетках $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$.

Помимо МДП-структур с обычными металлами, на основе тонких пленок фторида кальция возможно создание структур с ферромагнитными материалами. Такие структуры потенциально пригодны для использования в элементах магнитной памяти. Наибольшее распространение получили ферромагнитные структуры $\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ [26-29], которые изготавливаются методом МЛЭ. Буферный слой фторида в данном случае необходим для предотвращения химической реакции кобальта с кремнием, происходящей даже при комнатной температуре [30-32].

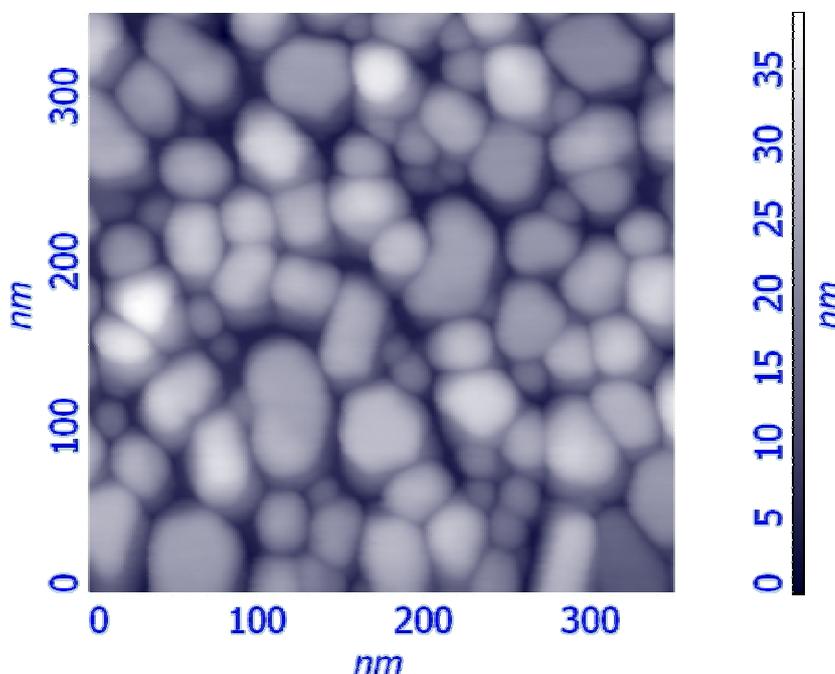


Рис. 1.5: Морфология поверхности структуры $\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, выращенной при температуре 500°C и с заданной толщиной слоя Co 12 нм.

В то же время было показано, что использование поверхности CaF_2 в качестве буферного слоя приводит к островковому росту кобальта (Рис. 1.5) [26-29]. Это связано с тем, что поверхностная энергия связи кобальта примерно в 5 раз больше, чем для фторида (для поверхности $\text{CaF}_2(111)$ она составляет $450\text{-}550$ эрг/ cm^2 [33], а для кобальта $2500\text{-}2900$ эрг/ cm^2 [34]). Островковая структура ферромагнитного слоя кобальта удобна для записи/считывания информации, причем размеры и плотность наночастиц Co регулируемы: они зависят от температуры роста и количества нанесенного материала [29]. В работе [29] было продемонстрировано, что, варьируя условия роста кобальта на поверхности фторида, можно получать самые разные конфигурации расположения и размеров наночастиц на поверхности буферного слоя (декорирование ступеней террас фторида частицами кобальта размером порядка 10 нм, случайное расположение

наночастиц размером порядка 100 нм и т.д.). Это позволяет получать структуры с различными магнитными свойствами, в частности можно менять направление магнитной анизотропии.

Совершенно ясно, что для всего широкого спектра приборных применений тонких слоев фторида кальция понимание специфики процессов туннелирования через такие слои имеет принципиальное значение. В этом случае выбор МДП-структуры в качестве объекта исследования является вполне оправданным.

1.2. МДП-системы с тонким диэлектриком, МДП-инжектор

1.2.1. Принципы функционирования туннельных МДП-структур

В течение нескольких десятилетий МДП-структура является одной из важнейших структур твердотельной электроники и технической физики полупроводников. Она служит составной частью полевого транзистора с изолированным затвором, задействована в самых различных элементах памяти (например, SONOS) и находит целый ряд других применений: в фотоэлементах, сенсорах. При этом в последние 10-15 лет грань между «просто МДП-структурами» и «туннельными» стерлась, так как в полевых транзисторах стали использоваться диэлектрики с толщинами нанометрового диапазона.

Ниже мы ограничимся обзором актуальной для настоящей работы информации о МДП-структурах на основе кремния, которым посвящена подавляющая доля публикаций в данной сфере. Естественно, в рамках обзора изложение теоретических деталей сведено к минимуму – они уточняются в Главах 3-5.

Поведение МДП-структуры в решающей степени определяется распределением прикладываемого к ней напряжения смещения V . Для структур без сквозного переноса заряда рассмотрение этого распределения стало предметом учебников [35]. Если транспорт электронов через изолятор незначителен, соответствующие токи [36] вычисляются как нечто вторичное (*a posteriori*) без учета их возможного влияния на электростатическую часть задачи. При наличии более существенного переноса ситуация усложняется, но она также хорошо известна из литературы [37].

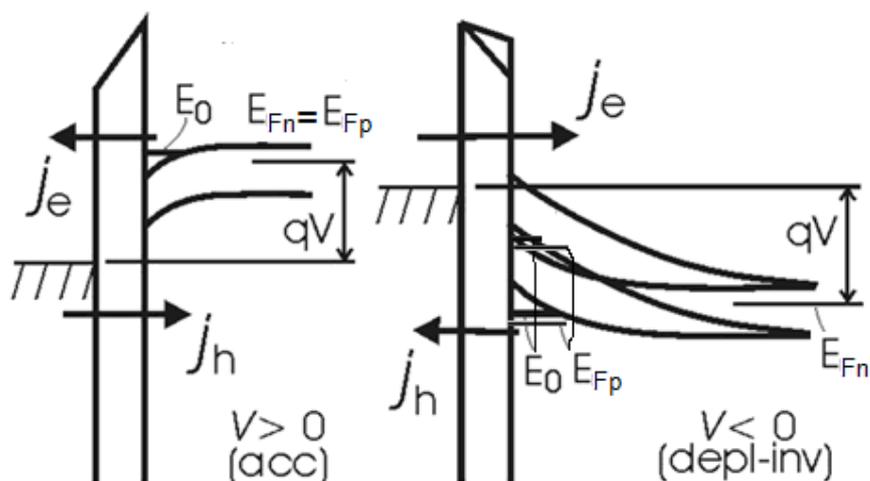


Рис. 1.6: Зонные диаграммы МДП структур для режимов обогащения (англ.: accumulation) и обеднения-инверсии (depletion-inversion).

В любой МДП-структуре в зависимости от приложенного напряжения V и типа легирования полупроводника (для определенности рассмотрим n-тип, Рис. 1.6) различают три основных режима: обогащения, обеднения и инверсии; два последних мы будем рассматривать совместно. Разграничение *acc/depl-inv* происходит при напряжении плоских зон V_{FB} . В случаях, когда отличие V_{FB} от нуля можно не акцентировать, для обеднения-инверсии используется термин «обратное смещение».

Состояния частиц в обогащенном или инверсном слое – вплоть до определенных энергий – являются квантованными; на рисунках для простоты показан только основной уровень E_0 . Имеются надежные, хотя и весьма сложные, подходы к вычислению лестниц уровней и соответствующих волновых функций носителей в приповерхностной яме [38]. В плоскости структуры движение считается свободным. Выше края ямы для электронов или ниже края для дырок располагаются состояния континуума.

Если к металлу приложено положительное напряжение достаточной величины, то реализуется обогащение (Рис. 1.6, слева). В таком режиме имеет место изгиб зон Si вниз, поэтому основные носители (электроны) движутся из объема в сторону приповерхностной области и накапливаются вблизи границы с диэлектриком. При этом происходит туннелирование накапливающихся электронов из интерфейсной части зоны проводимости в металл (ток j_e). Одновременно из металла в валентную зону течет ток дырок j_h , который мал по сравнению с электронным током. Электронная компонента имеет резкую зависимость от напряжения на диэлектрике U . Последнее находится так же, как и в структурах без переноса, поскольку практически любой ток j_e может быть обеспечен притоком основных носителей из n-толщи в интерфейсную область. За исключением небольшого (доли эВ) изгиба зон в кремнии, почти все напряжение V падает на диэлектрике.

При приложении к металлу отрицательного напряжения реализуется режим обеднения-инверсии n-Si (Рис. 1.6, справа). В данном случае зоны изогнуты вверх по направлению к интерфейсу, и основные носители (электроны) уходят в объем полупроводника. В результате вблизи поверхности образуется область, обедненная электронами, а непосредственно у границы с диэлектриком может индуцироваться заметная концентрация неосновных носителей (дырок), так называемый инверсный слой. Между инверсным слоем и металлом возникает ток дырок j_h , причем напряжение на диэлектрике устанавливается системой исходя из баланса дырок уход-приход. В отличие от электронов, поступление дырок из толщи n-Si ограничено. При его изменении изменяется напряжение на диэлектрике (см. два варианта диаграммы на правом Рис. 1.6), а значит, и электронный ток j_e между металлом и зоной проводимости полупроводника. В отличие от «толстых» структур или режима обогащения, напряжение на изоляторе может оказаться значительно меньше V .

Сквозной ток во всех случаях состоит из электронного и дырочного ($j = j_e + j_h$).

Обсудим более детально компоненты тока, помимо j_e и j_h , влияющие на баланс неосновных носителей в МДП-структуре при обратном смещении. Именно при такой полярности структура используется в большинстве своих применений, в том числе в полевом и биполярном транзисторе.

В полупроводнике происходит термическая генерация электронно-дырочных пар, образовавшиеся дырки движутся в сторону интерфейса, создавая ток термогенерации j_{th} . В

грубом приближении этот ток можно представить как $j_{th} = qG(w-w|_{V=0})$, где w – ширина зоны обеднения, а G – скорость термогенерации. При воздействии на МДП-структуру внешнего освещения в обедненной области также генерируются электронно-дырочные пары, и возникает фототок j_{ph} , связанный с движением сгенерированных светом дырок.

Вследствие возникновения в полупроводнике градиентов потенциала и концентрации неосновных носителей, в системе наличествует диффузионно-дрейфовый ток $j_{dd} \sim A[\exp((E_{Fn}-E_{Fp})/k_B T_B) - 1]$, аналогичный току р-n перехода, протекающий между интерфейсом и толщиной кремния. Знак и величина этого тока определяются соположением квазиуровней Ферми для электронов (E_{Fn}) и дырок (E_{Fp}), характеризующих популяции носителей в зоне проводимости и валентной зоне Si, соответственно. Для простоты считается, что в пределах обедненной области E_{Fn} и E_{Fp} постоянны; их смыкание происходит в квазинейтральной толще. При $E_{Fn} > E_{Fp}$ протекание тока j_{dd} приводит к значительной потере дырок из инверсного слоя, а при $E_{Fn} < E_{Fp}$ дырки, наоборот, пополняются, хотя и слабо. Кстати, вместо отдельного термотока j_{th} термогенерацию можно было попытаться учесть варьированием предэкспоненциального множителя A .

Если МДП-структура оборудована дополнительным электродом, обеспечивающим электрический доступ к инверсному слою, то в систему может быть введен внешний ток j_{ext} . В двухэлектродной структуре всегда $j_{ext} = 0$.

При протекании электронного тока j_e из металла в зону проводимости может происходить ударная ионизация атомов кремния, в результате которой переход одного электрона из металла в полупроводник вызывает появление еще $M-1$ электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Это приведет к протеканию дырочного тока $j_e \cdot (M-1)$ в сторону интерфейса. Коэффициент M называется коэффициентом умножения, детали его вычисления обсуждаются, например, в статье [39].

В режиме обеднения-инверсии напряжение на диэлектрике U , а также E_{Fp} соответствуют балансу токов $j_h + j_{dd} = j_{th} + j_{ph} + j_{ext} + j_e \cdot (M-1)$. Ток туннельной потери дырок j_h чаще всего является возрастающей функцией $|U|$ [18], но в некоторых системах, например, с вакуумным зазором в качестве изолятора, зависимость $j_h(U)$ оказывается более сложной.

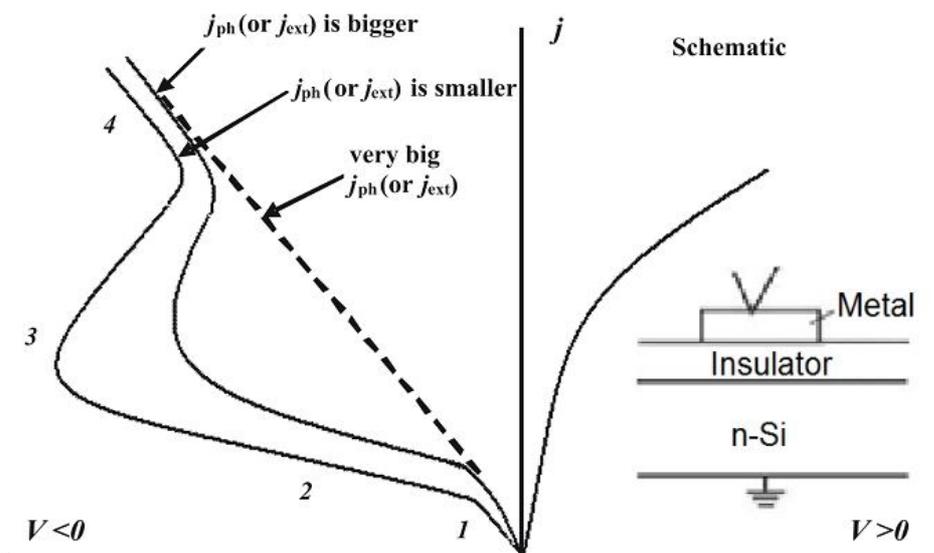


Рис. 1.7: Ожидаемый вид ВАХ структур металл-диэлектрик-слаболегированный n-Si.

На основе опыта работы с туннельными МДП-структурами с диоксидом кремния и обобщения литературных данных можно схематично изобразить обратную ветвь ВАХ (Рис. 1.7, $V < 0$). Рисунок относится к ситуации слаболегированной подложки n-типа. При малых напряжениях (участок 1) поступление дырок за счет j_{th} , j_{ph} и, возможно, j_{ext} обеспечивает рост напряжения на диэлектрике $|U|$ с ростом $|V|$; при этом $j_{dd} > 0$, а j_h постепенно увеличивается. Переход к участку 2 осуществляется тогда, когда источников дырок оказывается недостаточно для обеспечения нарастающего j_h . На участке 2 ток j_{dd} отрицателен и мал по величине, то есть все поступившие неосновные носители расходуются на туннелирование. Напряжение $|U|$, а значит, и электронный ток j_e , почти стабилизируются. Участок 3 появляется благодаря активации ударной ионизации. Она же делает возможным поддержание включенного состояния (участок 4), на котором снова $j_{dd} > 0$. Увеличение внешнего влияния на систему через j_{ph} и j_{ext} способствует росту $|U|$ и полного тока, вплоть до полного исчезновения участков 2 и 3. Рис. 1.7 дополнен прямой ветвью ВАХ ($V > 0$), на которой имеет место просто монотонный рост j .

Из сказанного следует наличие возможности управления обратносмещенной МДП-структурой: при этом металлический электрод выполняет роль n-эмиттера, подложка – p-коллектора, а инверсный слой – р-базы биполярного транзистора. Тот факт, что МДП-структура обладает усилительными свойствами, известен с середины 1970-х гг. [40-42], а первые приборы с базовым выводом были созданы в 1980-е гг. [43-44]. Текущий через базовый контакт ток J_B , деленный на площадь эмиттера, как раз и задает значение j_{ext} . Описанные приборы получили название биполярных транзисторов с туннельным МДП-эмиттером. Малосигнальный коэффициент усиления $\beta_d = dj/dj_{ext} - 1$ в лучших структурах на участках без ионизации достигал $\sim 10^2$ [45], а в режимах с ударной ионизацией мог расти неограниченно [46].

Однако позиционировать МДП-структуру как биполярный транзистор уместно и в случае двухэлектродного варианта, когда имеются только эмиттерный и коллекторный выводы. При этом для создания в системе тока, подлежащего усилению, вместо третьего вывода используется внешнее оптическое воздействие [40,47, A3-A4].

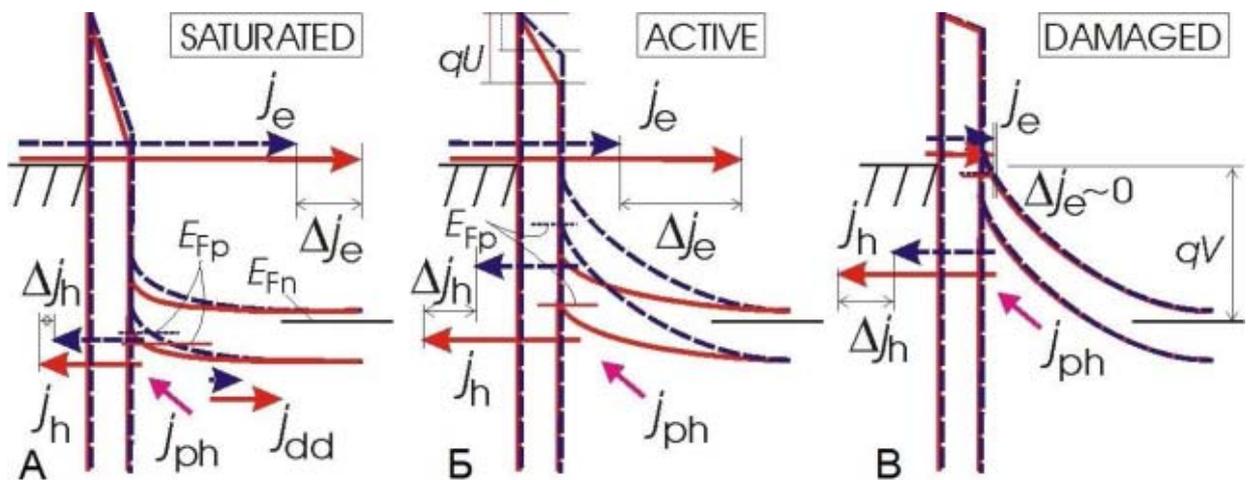


Рис. 1.8: Режимы работы фототранзистора на основе МДП структуры. А) Режим насыщения. Б) Активный режим. В) Режим деградировавшей структуры.

Для МДП-фототранзистора можно выделить три режима работы: насыщение, активный режим и режим деградировавшей структуры (Рис. 1.8). Пунктирными линиями на Рис. 1.8 показан вид «темновых» диаграмм, а сплошными – для ситуации воздействия на систему излучения с энергией фотонов, несколько превосходящей ширину запрещенной зоны кремния.

Активный режим (участок 2 на Рис. 1.7) представлен на Рис. 1.8Б. Освещение приводит к генерации электронно-дырочных пар и возникновению фототока j_{ph} ; в результате количество дырок в инверсном слое увеличивается, что приводит к увеличению дырочной компоненты тока j_h . Это обуславливает повышение напряжения на диэлектрике $|U|$, отвечающего балансу дырок, с одновременным уменьшением изгиба зон в Si. Из-за увеличения $|U|$ потенциальный барьер для электронов становится более прозрачным, поэтому увеличивается электронная компонента тока j_e . При этом и сам ток j_e , и его увеличение Δj_e обычно намного больше, чем j_h и Δj_h , поскольку барьер для дырок выше.

Режиму насыщения соответствуют диаграммы Рис. 1.8А. В данном случае $E_{Fp} < E_{Fn}$, поэтому возникает большой положительный ток j_{dd} , на обеспечение которого расходуется значительная часть генерируемых дырок. Из-за этого внешнее освещение может лишь незначительно увеличить концентрацию дырок в инверсном слое. Как следствие, увеличение Δj_h дырочного туннельного тока j_h в металл, также оказывается небольшим, поэтому и напряжение на диэлектрике $|U|$, и электронный ток j_e возрастают весьма ограниченно. Такая ситуация более типична для МДП-структур с большими толщинами слоя диэлектрика, в которых величина тока термогенерации соответствует току j_h , протекающему при достаточно высоком напряжении $|U|$.

Обе описанные ситуации противоположны случаю полностью деградировавшей структуры (Рис. 1.8В), когда фототок j_{ph} вообще не усиливается. В этом случае можно говорить о потере системой управляемости.

Усиление определяется отношением разности токов, возникающих в системе при воздействии излучения и в темноте, к фототоку при заданной величине приложенного напряжения: $\beta = (j_{light} - j_{dark}) / j_{ph} - 1$. Можно также ввести малосигнальное усиление $\beta_d = \Delta j_{light} / \Delta j_{ph} - 1$, где в качестве Δj_{light} и Δj_{ph} следует брать разности между значениями соответствующих величин, измеренными при слабо различающихся интенсивностях освещения Φ и $\Phi + \Delta\Phi$.

В подавляющем большинстве работ [3-4,40-42] исследования и чисто электрических, и оптоэлектронных свойств туннельных МДП-структур проводились на образцах с SiO_2 , в то время как аналогичные свойства структур с фторидами изучались крайне мало. Во многом это было связано с трудностью выращивания ультратонких пленок CaF_2 приемлемого качества.

По сути, образцы туннельных МДП-структур Металл/(1-3нм) CaF_2 /Si, достойные детального количественного исследования, удалось получить лишь в последнее время [11-12,14,А3-А6]. В настоящей работе измерения проводятся на структурах, аналогичных использованным в цитированных статьях. Структуры эти исключительно двухэлектродные. Безусловно, определенное практическое удобство могло бы обеспечить наличие дополнительного контакта для электрического доступа к инверсному слою и

подачи тока j_{ext} . Но при этом, помимо сильного усложнения процесса изготовления, неизбежно появились бы новые технологические дефекты, влияющие, в числе прочего, на инжекционное соотношение j_e/j_h для тестовых образцов.

Выше мы рассмотрели поведение только МДП-структур на подложках n-Si. Что касается случая p-Si, то общие рассуждения, касающиеся формирования ВАХ, остаются в силе, с точностью до замены валентная зона – зона проводимости.

1.2.2. Инжекция горячих электронов в туннельных МДП-структурах

Применительно к туннельной МДП-структуре, об «инжекции горячих электронов» говорят в двух разных ситуациях, подлежащих отдельному рассмотрению. В первом случае речь идет о туннелировании в кремний при приложении напряжения $V < 0$ на металлический электрод; по сути, это обычный туннельный перенос (см. правый Рис. 1.6 или Рис. 1.8АБ), но упор делается на то обстоятельство, что энергия носителей в Si может значительно превосходить энергию края зоны проводимости. Исследовательский интерес представляют связанные с этим процессы в кремнии. Второй случай связан с попаданием электронов из Si в разрешенную зону диэлектрика или на некую расположенную энергетически несколько ниже ловушку в ситуации, когда созданы условия для их «разогрева» при движении в канале полевого транзистора.

Инжекция из металла (Рис. 1.9, слева) моноэнергетична. На интерфейсе каждый электрон обладает энергией $E_{inj0} = q|U| - (\chi_m - \chi_e)$, явно превосходящей $k_B T_B$. В зависимости от параметров барьеров, с учетом реально достижимых полей, величина E_{inj0} составляет до 1-2 эВ, а при утолщении диэлектрика может стать и выше. На ее значение можно повлиять приложенным смещением V , а для n-Si также освещением. При пролете через инверсный или обогащенный слой электроны получают еще некоторую энергетическую добавку, после чего начинается их релаксация. При аккумуляции (p-Si) термализация происходит в квазинейтральной толще, а при инверсии (n-Si) – в области объемного заряда, где есть и конкурирующий процесс приобретения энергии.

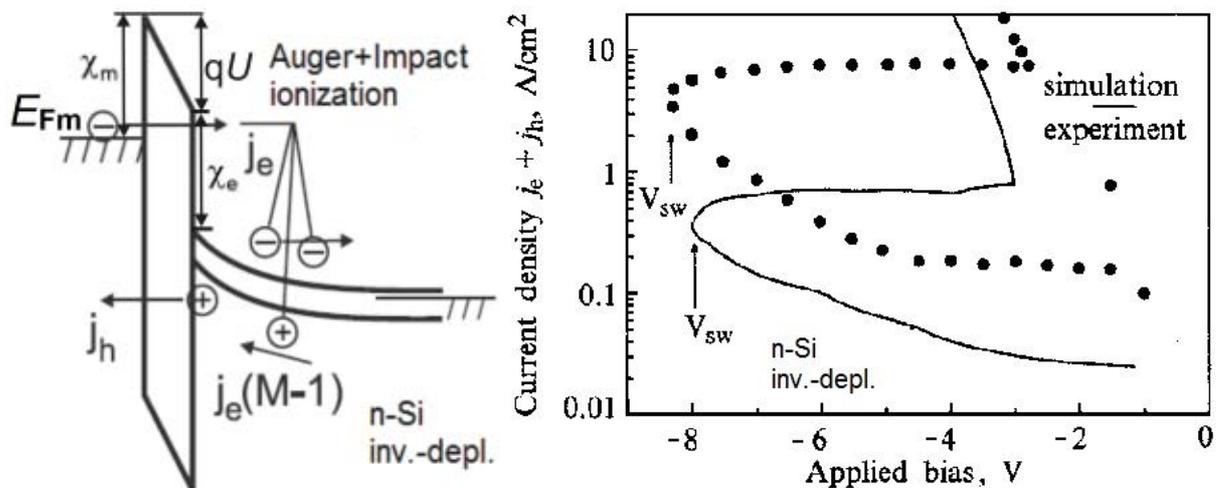


Рис. 1.9: Слева: Туннельная инжекция горячих электронов из металла в МДП-структуре на n-Si. Справа: S-образная обратная ВАХ диодной структуры Al/SiO₂/n-Si [48].

Основным механизмом релаксации является испускание оптических фононов, но определенную вероятность имеет ионизация атомов кремния, которая упоминалась при

обсуждении ВАХ структур на пластинах n-Si при обратном смещении. Пример такой ВАХ – уже не схематичный, а реальный – дан на правом Рис. 1.9. Ионизацию подразделяют на оже- (Auger-) и ударную (англ.: impact) [48-49]: первая связана с фактом попадания электронов в полупроводник горячими, а вторая с влиянием поля в той же области, где электронно-дырочная пара создается. Оба процесса характеризуются числом квантового выхода; для «чистого» оже-процесса это около 10^{-2} при энергии электрона ~ 2 эВ [49-50]; сопоставимость этой величины с обратным инжекционным соотношением $(j_e/j_h)^{-1}$ позволяет оже-процессу проявиться. Конечно, на практике имеет место некий комбинированный эффект, и часто термин «ударная ионизация» используется как единый. Применительно к ВАХ на Рис. 1.9, ударная ионизация обуславливает рост напряжения на окисле $|U|$ на слаботочной нижней ветви, способствуя таким образом активации оже-механизма, отсутствующего при малых $|U|$. В свою очередь оже-ионизация ответственна за S-образность (бистабильность) ВАХ и поддержание сильноточного включенного состояния [48]. Напряжение переключения $|V_{sw}|$ обычно снижается с увеличением толщины диэлектрика d и/или концентрации доноров N_D [48].

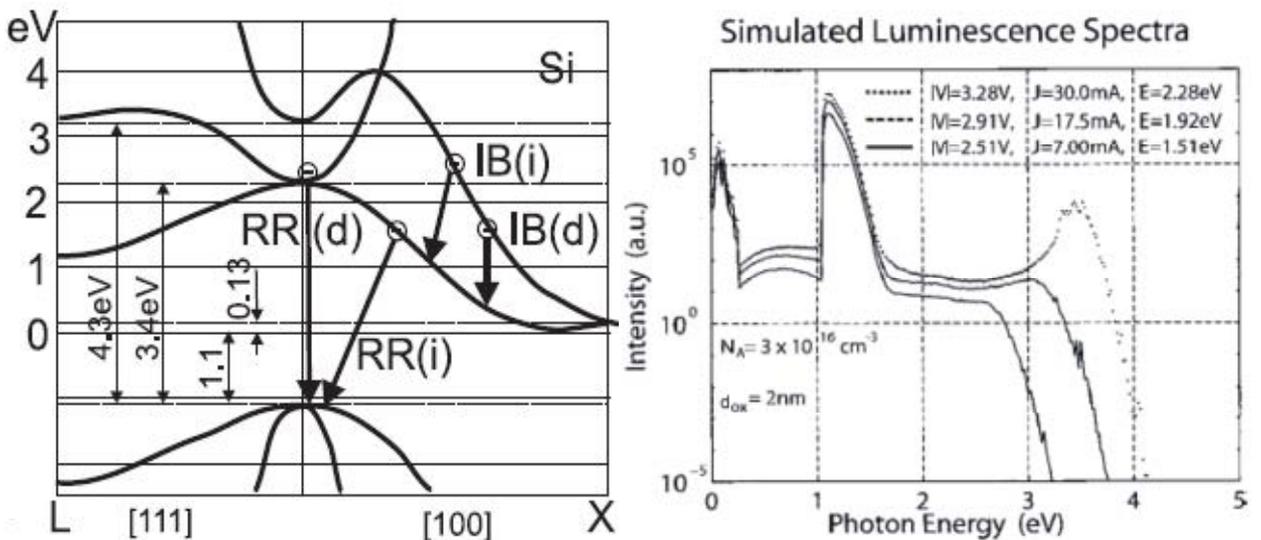


Рис. 1.10: Слева: Схема излучательных переходов в кремнии. Справа: Рассчитанный спектр излучения МДП-структуры Al/SiO₂/p-Si [51]; $E = E_{Fm} - E_{c\infty}$, где $E_{c\infty} = E_{c[V \text{ толще Si}]}$.

Помимо ионизации, горячие электроны, оказавшиеся в кремнии, участвуют в различных излучательных переходах, которые могут быть рекомбинационными (RR) или внутризонными (IB) и при этом прямыми (-d) либо непрямыми (-i) в k-пространстве, Рис. 1.10, слева. Авторами [51] был рассчитан спектр люминесценции туннельного МДП-диода с учетом перечисленных механизмов испускания фотонов и реальной структуры зон (Рис. 1.10, справа, пример для случая p-Si). При этом предполагалось, что инжекция электронов происходит именно посредством туннелирования. Абсолютная интенсивность такого излучения, к сожалению, слишком мала для каких-либо применений, но сопоставление расчетной формы спектра с данными измерений позволяет диагностировать инжекционные свойства диэлектрика. Для этой цели можно анализировать и частные делаги – скажем, условия активации различных механизмов, помеченных на левом рисунке. Такая методика успешно применялась ранее, но исключительно для структур с SiO₂ [52]. В рамках данной работы ее предполагается опробовать для структур с

фторидом. Об этом, как и о модели люминесценции в целом, подробнее будет сказано в Главе 5.

В ряде публикаций, посвященных сквозному транспорту равновесных носителей в МДП-структуре [53-55], затрагивался вопрос о деградации тонкого диэлектрика. Краткий вывод, для SiO_2 , состоит в том, что опасность представляет попадание электронов в разрешенную зону изолятора. Пока барьер остается трапецеидальным (для инжекции из металла $E_{inj0} < \chi_e$), можно говорить о сравнительно безопасной работе.

Обратимся теперь ко второму из названных случаев инжекции горячих электронов: из канала после разогрева. Для полевых транзисторов он актуальнее первого – не только из-за иной, для n-канального прибора, полярности, но и потому, что современные кремниевые технологии обычно позволяют снизить токи равновесного туннелирования через подзатворный диэлектрик до не вызывающих проблем значений [56].

Инжектируемые из кремния электроны, как правило, имеют энергию, достаточную для разрыва водородных химических связей Si-H на интерфейсе Si/SiO₂ (Рис. 1.11). Это приводит к образованию дефектов, плотность которых оказывается наибольшей ближе к стоку, где разогрев при достаточно высоком напряжении исток-сток V_{ds} значительно сильнее [57-59]. В результате имеет место деградация характеристик транзистора (англ.: hot-carrier degradation, HCD), механизм которой является одним из ключевых в контексте анализа временного ресурса работы приборов [57-60].

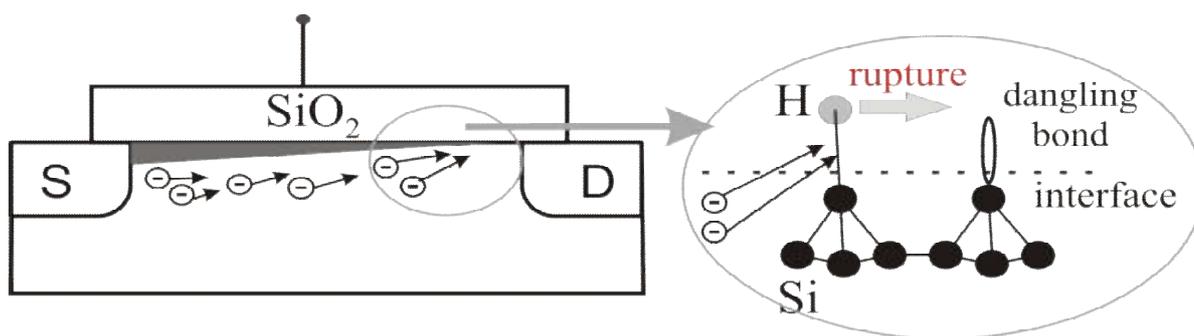


Рис. 1.11: Образование оборванных связей на интерфейсе Si/SiO₂ вследствие инжекции горячих носителей из кремния.

Интерфейсные состояния, образующиеся при инжекции горячих электронов, способны захватывать носители из канала, что может существенно изменять всю электростатику структуры. Эффект главным образом проявляется в сдвиге порогового напряжения транзистора. Помимо этого происходит снижение подвижности в канале вследствие рассеяния носителей на дефектах, что приводит к снижению крутизны выходных характеристик прибора [59-60].

В литературе предложены различные механизмы деградации, связанной с инжекцией горячих носителей. Среди них можно выделить канальный (англ.: channel hot-carrier), лавинный (англ.: drain avalanche), а также собственно туннельные механизмы [61-63]. Наименование указывает формальную причину деградации. Так, в первом случае деградация напрямую связывается с электрическим полем в канале, которое ускоряет носители до энергий, достаточных для преодоления поверхностного барьера на интерфейсе и разрыва Si-H связей. Лавинный же механизм предполагает, что инжекция одного носителя способствует активации ударной ионизации и образованию электронно-

дырочных пар уже в самом барьере. В современных малоразмерных транзисторах, а также транзисторах больших размеров при высоких напряжениях, доминирует канальный механизм. При этом лавинный механизм также рассматривается как часть канального, и поэтому в литературе под термином «HCD» чаще всего подразумевается именно деградация вследствие инъекции из кремния горячих носителей, ускоренных электрическим полем [59].

Представленные в литературе многочисленные модели деградационных процессов ([60,64-65] и др.) позволяют воспроизвести параметры полевого транзистора после деградации, а также оценить ресурс прибора в тех или иных условиях эксплуатации [60]. Однако в работе [A21] было продемонстрировано, что разогрев в канале, помимо инъекции горячих носителей из кремния и образования оборванных связей, может элементарно приводить к возрастанию обычных туннельных утечек, что также должно радикально сказываться на работоспособности транзисторов. Данный эффект объясняется тем, что при наличии разогрева, когда популяция электронов в канале описывается неравновесной функцией распределения, сама вероятность туннелирования через диэлектрический слой оказывается существенно выше. При этом, как показано в [A21], неравновесные туннельные утечки мало отличаются от равновесных вблизи истока и на много порядков сильнее вблизи стока.

Подход к анализу деградации прибора, связанный с вычислением неравновесных туннельных утечек, является весьма новым даже для приборов с SiO₂ и в то же время представляет явный интерес в контексте данной работы. Результаты моделирования, полученные для гипотетических полевых транзисторов с фторидом кальция, будут представлены в Главе 4.

1.3. Технологические, технические и программные средства

Ниже даны краткие справочные сведения об актуальных для настоящей работы методиках изготовления и контроля качества полупроводниковых структур с тонкими диэлектрическими пленками, а также о программных средствах, используемых для моделирования основных характеристик таких структур. Соответственно, многие ссылки делаются не на ранее появившиеся исследовательские статьи, а на книги и обзоры. Более детально технология получения именно МДП-структур с фторидом кальция и процедуры проведения соответствующих расчетов будут обсуждаться в последующих главах.

1.3.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия: общая информация

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ, англ.: Molecular-Beam Epitaxy, MBE) – это способ выращивания монокристаллических слоев путем осаждения испаренных компонентов на нагреваемую монокристаллическую подложку с одновременным взаимодействием между ними [66]. МЛЭ представляет собой продолжение и усовершенствование старого метода, широко применявшегося для получения металлических пленок, – испарения в вакууме [67] – и на сегодняшний день является одной из самых перспективных технологий изготовления полупроводниковых приборов, приобретая все возрастающую роль в современной электронной индустрии [68-69].

Схема установки МЛЭ представлена на Рис. 1.12. К основным составляющим, помимо собственно вакуумной камеры, относятся охладительная система с жидким азотом, система вакуумных насосов для обеспечения различных ступеней вакуума, а также дифрактометр для контроля состояния подложки и выращиваемого слоя в режиме реального времени.

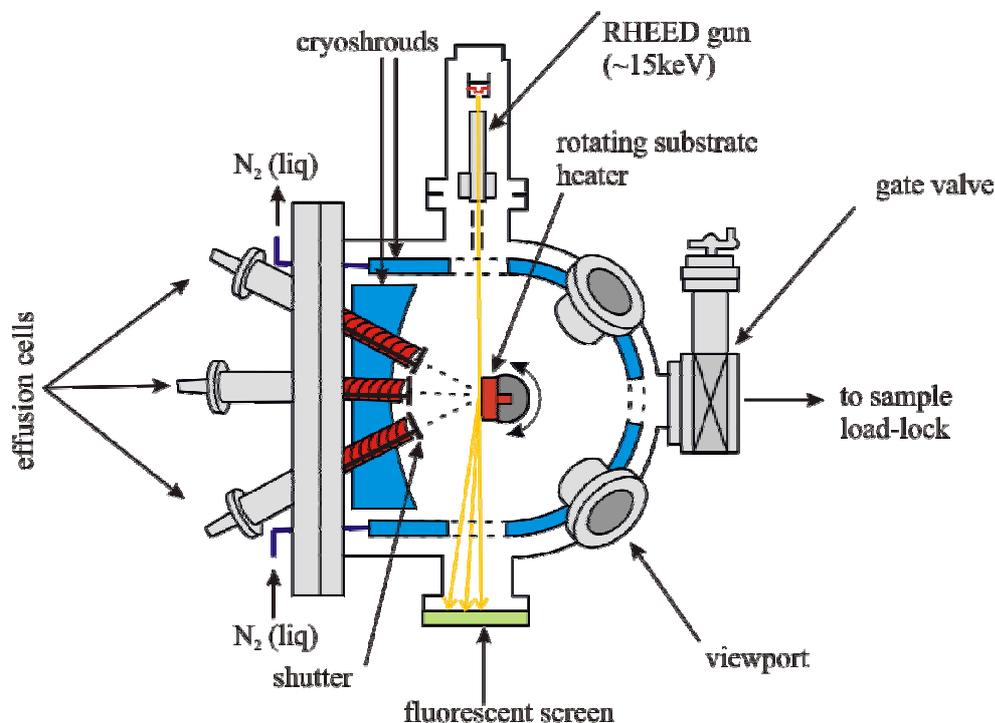


Рис. 1.12: Схема установки МЛЭ.

Применение МЛЭ делает возможным:

- получение монокристаллических пленок высокой чистоты за счет роста в сверхвысоком вакууме и использования чистых материалов в качестве источников;
- выращивание структур с резким изменением состава на границе за счет невысоких температур роста, препятствующих взаимной диффузии;
- получение гладких бездефектных гетерограниц;
- прецизионный (с точностью до единиц монослоев) контроль толщины пленок путем оперативного управления потоками при сравнительно невысоких скоростях роста, а также разностороннюю диагностику растущей пленки;
- создание структур со сложным профилем состава и легирования.

Следовательно, применение МЛЭ позволяет создавать такие системы, как одиночные гетеропереходы [70], МДП-структуры [71], потенциальные квантовые ямы и барьеры [72], периодические гетероструктуры [73]. Ограничением для еще более широкого применения МЛЭ является относительно высокая стоимость установок.

1.3.2. Базовые сведения о применяемых измерительных методиках

Для мониторинга и диагностики качества изготавливаемых структур используются традиционные методы дифракции быстрых электронов, атомно-силовой микроскопии и ближнепольной оптической микроскопии.

Дифракция быстрых электронов (ДБЭ, англ.: Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED) – метод исследования структуры поверхности твердых тел, основанный на анализе картин дифракции электронов с энергией 5-100 кэВ, упруго рассеянных от исследуемой поверхности под скользящими углами [74].

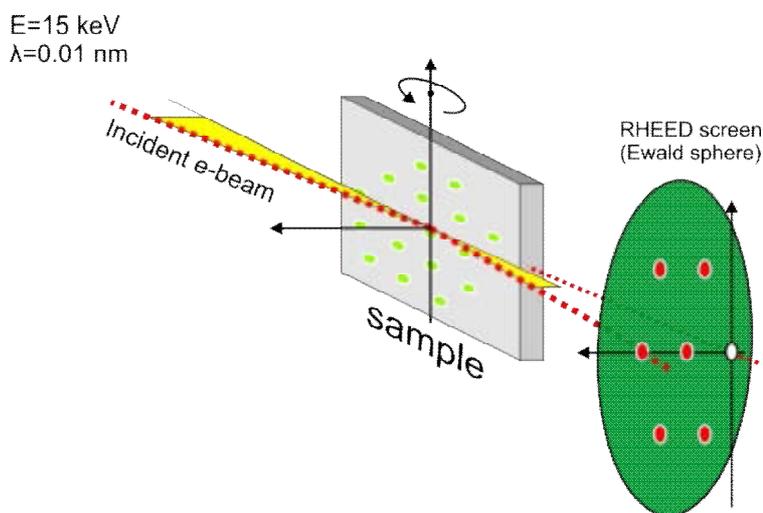


Рис. 1.13: Схема дифракционного эксперимента.

Физически метод ДБЭ основан на фундаментальных принципах дифракции [75]. Электроны падают на поверхность под малым углом (до нескольких градусов) и дифрагируют в соответствии со строением обратной поверхностной решетки. При этом на всем своем пути свободного пробега они остаются в тонкой приповерхностной области (~ 1 нм), что и обеспечивает чувствительность именно к структуре поверхности. Картина дифракции наблюдается на флуоресцентном экране (Рис. 1.13). Держатель образца помещается на платформу, которая может поворачиваться для получения картины ДБЭ по разным азимутальным направлениям.

Метод ДБЭ позволяет качественно оценить структурное совершенство поверхности (от хорошо упорядоченной поверхности наблюдается картина с четкими яркими рефлексами и низким уровнем фона), а также определить обратную решетку поверхности из геометрии дифракционной картины [76].

Атомно-силовая микроскопия (АСМ, англ.: Atomic-Force Microscopy, AFM) – один из наиболее распространенных методов характеристики поверхности твердотельных структур [77]. С помощью АСМ можно получать двумерные изображения рельефа образца в нанометрическом масштабе. При правильной настройке микроскопа АСМ-изображения дают информацию о шероховатостях с атомарной (~ 1 Å) точностью. Полученные данные могут анализироваться как визуально, так и при помощи специальных компьютерных программ, что существенно упрощает статистическую обработку.

На Рис. 1.14 приведена схема работы АСМ. В качестве датчика силового взаимодействия используются кантилеверы, на конце которых имеется зонд (игла) длиной порядка 15 мкм. Между поверхностью и иглой действуют силы межмолекулярного взаимодействия Ван-дер-Ваальса [78]. В процессе сканирования игла движется вдоль поверхности образца, закрепленного на держателе, расположенном на поверхности пьезосканера. При этом кантилевер, настроенный на резонансную частоту, колеблется с

заданной амплитудой, поддерживаемой системой обратной связи посредством смещения пьезосканера перпендикулярно поверхности образца. Рельеф воспроизводится по этим смещениям и отображается на экране компьютера. Для обеспечения работы системы обратной связи в микроскопе используется оптическая система детектирования отклонений кантилевера. Сигнал от лазера попадает на тыльную сторону кантилевера и затем, отразившись, на фотодетектор. При отклонении кантилевера отраженный луч также отклоняется, что и фиксируется фотодетектором.

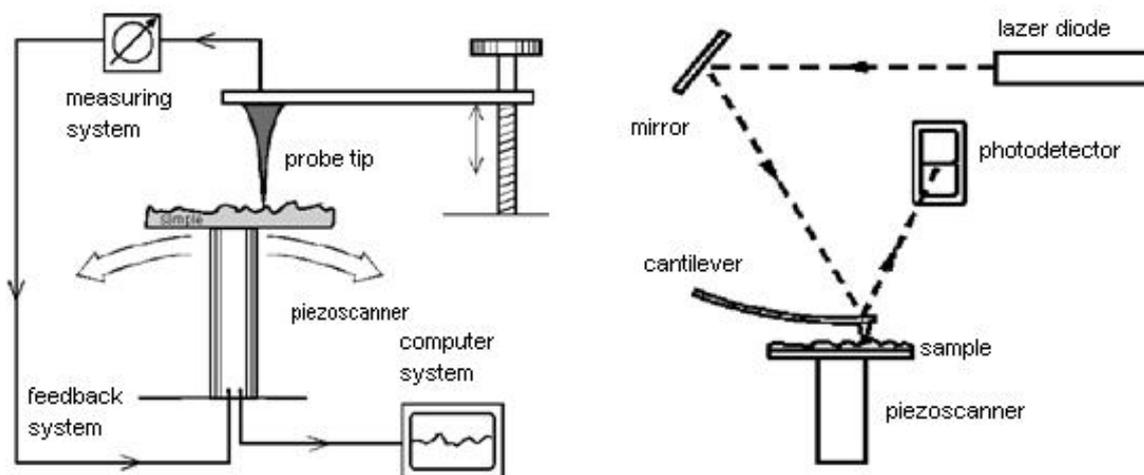


Рис. 1.14: Слева: общая схема работы атомно-силового микроскопа. Справа: схема регистрации отклонений кантилевера.

Помимо записи топографии АСМ может использоваться для записи вольт-амперных характеристик [79]; это предполагает постановку иглы на поверхность (так называемый контактный режим).

Ближнепольная оптическая микроскопия (БОМ, англ.: Scanning Near-Field Optical Microscopy, SNOM) – зондовая методика оптической диагностики, позволяющая превзойти дифракционный предел по разрешению, существующий в обычной оптической («дальнепольной») микроскопии. В основе методики лежит тот факт, что радиус кривизны зонда (порядка 10 нм) существенно меньше длины волны света, что и определяет латеральное разрешение. Методика может применяться для различных оптических и спектроскопических измерений, а также исследования рельефа [80]. В данной работе БОМ будет использоваться для исследования локализации источников люминесценции МДП-структур с фторидом (см. Главу 5).

1.3.3. Программное обеспечение для моделирования МДП-приборов

Существенная доля расчетов самых разнообразных характеристик МДП-структур вполне может быть проведена с помощью программ, написанных под конкретные задачи в лабораторных условиях. Такие программы использовались и в рамках данной работы. Однако некоторые вычисления проводились на промышленных симуляторах, возможности и история применения которых кратко представлены далее.

Речь идет о симуляторах Minimos-NT (наиболее подробное описание, подготовленное разработчиками, см. в [81]), MONJU [82] и ViennaSHE [83]. Работа

каждого из них основана на решении транспортного уравнения Больцмана [84] с целью получения распределения электростатического потенциала и нахождения концентраций электронов и дырок. При этом в случае исследования приборов промышленного дизайна их архитектура предварительно моделируется с помощью симулятора технологических процессов Sentaurus Process [85].

В симуляторе Minimos-NT для решения уравнения Больцмана самосогласованно с уравнением Пуассона и уравнениями непрерывности используются выражения для плотностей тока электронов и дырок [81], получаемые из базовых принципов термодинамики [86]. Применяемые математические схемы решения подробно изложены в обзоре [81]. Помимо этого в симулятор встроено большое число дополнительных функций. В частности, что важно применительно к данной работе, есть функция «туннелирование», в которой используются модели [87-89]. Также возможен учет снижения подвижности из-за эффектов квантования и рассеяния на интерфейсе, для чего используется модель Хенша [81,90]. Это также крайне существенно для данной работы, поскольку плотности интерфейсных состояний на границе фторид-кремний явно выше, чем для интерфейса Si/SiO₂. Первые версии Minimos-NT появились в начале 1980-х гг.; после многочисленных усовершенствований эта программа превратилась в один из наиболее признанных в мире инструментов для расчетов полупроводниковых приборов. Помимо моделирования стандартных характеристик серийных устройств, симулятор Minimos-NT интенсивно применялся ранее для решения таких задач, как моделирование временной динамики деградации малоразмерных транзисторов [91], исследование влияния распределения дефектов в канале на поведение прибора и разработка методик определения их положения [92-93].

Симулятор MONJU [82] для решения транспортного уравнения Больцмана использует метод Монте-Карло [94], представляющий собой стохастический алгоритм решения интегральных уравнений. Данный симулятор был разработан под решение задач транспорта носителей, подразумевающих необходимость учета эффектов рассеяния (в частности, электрон-электронного рассеяния) или квантовых эффектов. Это особенно актуально для малоразмерных промышленных приборов либо в случае неравновесного транспорта носителей в канале. При этом точность не слишком резко зависит от времени вычисления, и решение содержит стохастический шум [95]. В связи с этим в настоящей работе данный симулятор использовался только на начальном этапе для общей отладки методики вычислений.

В симуляторе ViennaSHE [83] то же транспортное уравнение Больцмана решается с помощью разложения на сферические гармоники (англ.: Spherical Harmonics Expansion) функции распределения и основных операторов [57]. При этом для улучшения сходимости производится стабилизация системы [96] и уменьшение количества неизвестных [97]. В отличие от симулятора MONJU, решение находится детерминистически, что позволяет существенно снизить время вычислений и одновременно повысить точность. Последнее достигается в том числе и потому, что разложение на сферические гармоники позволяет корректно учесть генерацию и рекомбинацию носителей [98], эффекты электрон-электронного рассеяния [58,99], а также зависимость от времени [100]. Симулятор ViennaSHE был разработан несколько лет назад и в настоящее время интенсивно модифицируется. Его роль как средства для

моделирования короткоканальных транзисторов возрастает по мере снижения размеров изучаемых устройств.

Завершая главу, отметим, что на выбор тематики работы существенно повлияло сочетание ряда организационных обстоятельств. Во-первых, в группе Эпитаксиальных диэлектриков ФТИ РАН был накоплен многолетний опыт изготовления пленок фторида кальция, но при этом не проводилась комплексная электрофизическая диагностика изготовленных структур. Часть представленных в обзоре сведений о CaF_2 суть результаты более ранних работ этой группы и партнеров. С другой стороны, в лаборатории Сильноточной электроники ФТИ длительное время экспериментально и теоретически изучались процессы токопереноса через туннельно-тонкие диэлектрические слои, но в своем большинстве эти исследования ограничивались МДП-структурами на основе оксидов. Соответствующие работы также вошли в обзор. Задача распространения развитых представлений на совершенно иной диэлектрик (фторид кальция) поэтому выглядела естественно. В-третьих, институт Микроэлектроники при TU Wien – организация, с которой было налажено сотрудничество в сфере моделирования полупроводниковых приборов – стремится к расширению областей применения «своих» профессиональных программ; сжатые сведения о них составили содержание Раздела 1.3.3. Идея использовать программы для расчетов характеристик структур с таким перспективным материалом, как CaF_2 , вызвала интерес, тем более при наличии сопутствующих экспериментов.

Глава 2. Изготовление туннельных структур Au/CaF₂/Si(111) и измерительные средства для их комплексной диагностики

2.1. Выращивание и общий анализ качества тонких пленок CaF₂

В этом разделе будут рассмотрены основные моменты, касающиеся изготовления структур Au/CaF₂/Si(111). Это, в первую очередь, вопросы оптимизации режима роста ультратонких (2-8 монослоев) пленок фторида и диагностики степени их однородности. Будет показана возможность резкого снижения пространственных флуктуаций толщины, что имеет принципиальное значение для любых применений. Приводятся также сведения об электрической прочности изготовленных пленок.

2.1.1. Важнейшие технологические особенности

Эпитаксиальный рост CaF₂ проводился на кремниевых подложках с декларируемой ориентацией (111). На практике, однако, для каждой подложки существует небольшая разориентация. Поверхность Si(111) представляет собой последовательность атомно-гладких террас шириной L порядка 100 нм с высотой ступени $h = 3.135 \text{ \AA}$ (Рис. 2.1). Угол α_s ($\text{tg}\alpha_s = h/L$) характеризует степень отклонения реальной физической поверхности подложки Si от кристаллографической плоскости (111).

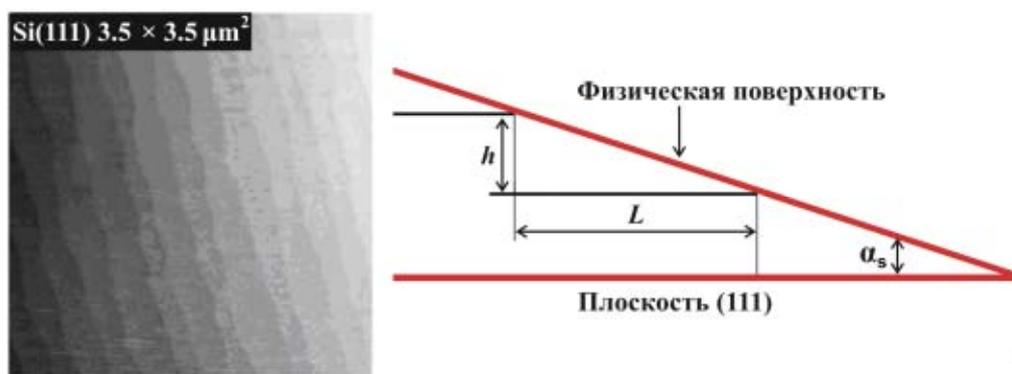


Рис. 2.1: Слева: АСМ-изображение террас на поверхности Si(111). Справа: Разориентация поверхности подложки Si(111).

Максимально допустимая для конкретной партии пластин кремния величина α_s указывается изготовителем. Она мала (обычно 0.5°), но в процессе работы стало ясно, что желательно дополнительно отбирать подложки с наименьшим углом α_s (как правило, он составлял $\sim 10'$), что увеличивало ширину L и, в конечном счете, выход годных образцов. Отбор осуществлялся на установке для рентгеноструктурного анализа.

Основной целью подготовки подложки перед ее помещением в камеру установки МЛЭ является удаление приповерхностного слоя, содержащего большое количество дефектов, отрицательно влияющих на качество наносимой эпитаксиальной пленки. Для этого использовался метод Шираки [15]. После обычной отмывки подложек многократно производилось окисление поверхности кремния на воздухе и химическое травление образующегося SiO₂. Далее, непосредственно перед ростом, уже в камере МЛЭ

выполнялся двухминутный высокотемпературный отжиг (1200 °С) подложки в условиях сверхвысокого вакуума.

Контроль состояния поверхности кремния до начала роста фторида производился с помощью дифракции быстрых электронов. Поскольку вид эталонной дифракционной картины от поверхности Si(111) с реконструкцией 7×7 хорошо известен (Рис. 2.2), по полученной для исследуемой подложки картине легко определить отклонения поверхностной структуры от правильной. Если такие отклонения очень существенны, то данная подложка отбраковывается.



Рис. 2.2: Дифракционная картина от поверхности Si(111) с реконструкцией 7×7.

Слои CaF₂ выращивались методом МЛЭ на умеренно легированных (концентрация доноров $N_D = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ для n-типа [КЭФ-5] и акцепторов $N_A = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для p-типа [КДБ-1]) подложках Si(111). Процесс формирования пленки фторида толщиной в несколько монослоев (1 ML = 0.315 нм) контролировался по ДБЭ и расходу материала. Скорость роста составляла примерно 2 ML/мин. По дифракционным картинам, получаемым в режиме реального времени, можно наблюдать появление рефлексов, отвечающих образуемому кристаллическому монослою CaF₂. Это позволяет отслеживать качество фторида прямо в процессе роста, а также исследовать свойства и симметрию поверхности уже выращенного слоя путем анализа геометрии дифракционной картины.

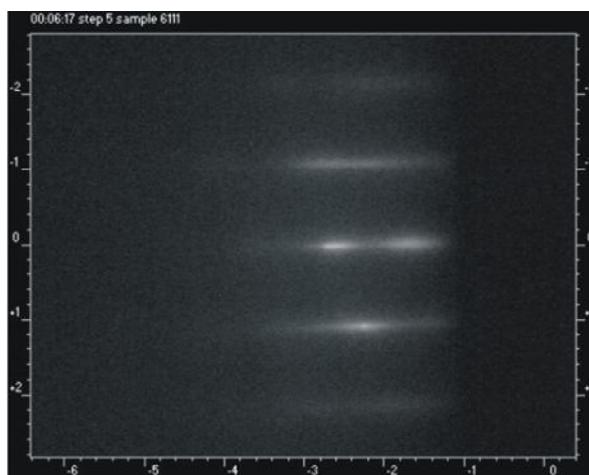


Рис. 2.3: Дифракционная картина от поверхности растущего слоя фторида на поверхности Si(111).

На Рис. 2.3 представлен пример дифракционной картины, полученной в момент, когда монослой сформирован. Относительное постоянство интенсивности рефлексов вдоль тяжей свидетельствует о выравнивании поверхности образца.

Традиционно считалось, что хорошее кристаллическое качество слоя фторида достигается при высокой (700-750 °С) температуре эпитаксиального роста [2]. Однако в пленках толщиной несколько монослоев при этом возникают дефекты – треугольные отверстия [14]. Поэтому в ходе работы была экспериментально подобрана (детали обсуждаются ниже) 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.

2.1.2. Анализ топографии поверхности пленки фторида

С учетом задач настоящей работы, предполагающих проведение электрических измерений, особое значение приобретает точный контроль степени неравномерности распределения вещества по подложке. При этом, в отличие от случая традиционного для микроэлектроники диэлектрика – термического диоксида кремния, для эпитаксиальных пленок информация о пространственных флуктуациях толщины непосредственно получается из анализа рельефа поверхности. Поэтому диагностике рельефа с помощью атомно-силового микроскопа принадлежит решающая роль при оптимизации условий роста CaF_2 .

Приведем более подробные сведения о технике проводившихся АСМ-измерений. В работе, главным образом, использовался АСМ производства фирмы NT-MDT с максимальным полем сканирования 8×8 мкм², оснащенный подвижным столиком, способным перемещать головку по двум осям посредством вращения микрометрических винтов. Микроскоп работает под управлением программы P7_SPM. С ее помощью производится настройка кантилевера на резонансную частоту, приближение иглы к поверхности образца (так называемое «приземление»), подбор параметров сканирования, а также собственно запись топографии поверхности.

Перед проведением измерений луч лазера, используемого в системе обратной связи АСМ, необходимо навести на самый кончик балки (максимально колеблющуюся часть) кантилевера. Кончик визуально совмещается с лучом лазера, затем кантилевер настраивается на резонансную частоту (в зависимости от кантилевера, 130-330 кГц). Для улучшения точности измерений необходимо сделать так, чтобы падающий луч был наведен как можно точнее, а отраженный попадал в самый центр фотодетектора. Очевидно, что данной ситуации будет соответствовать максимальная величина сигнала, измеряемого фотодетектором. Она отображается в программе в реальном времени. При этом резонансная частота определяется по характерному максимуму на амплитудно-частотной характеристике, и значение частоты колебаний кантилевера задается равным резонансному. Для удобства поиска максимума задаваемая амплитуда увеличивается до больших значений, а после того, как максимум найден, она уменьшается до рабочего значения, которое составляет примерно 1-5 % от значения, используемого при настройке. Если при таких амплитудах значение измеряемого сигнала не слишком мало, то прибор можно считать хорошо настроенным. В этом случае производится приземление. Оно

проводится в два этапа: сначала путем плавного вращения винта пьезосканера расстояние игла-образец сокращается примерно до 1 мм (ближе подводится вручную опасно, так как можно случайно сломать иглу о поверхность образца), а затем в программе включается система обратной связи, и в несколько этапов производится автоматическое приземление.

Перед сканированием в программе выбирается нужный размер скана, который зависит от того, что за рельеф ожидается для того или иного образца, и не может превышать максимального размера поля. Далее запускается сканирование. В процессе него можно изменять прижим, скорость сканирования (первоначально она определяется размером скана), а также некоторые другие параметры.

Как было установлено в ходе АСМ-исследований, степень однородности слоя CaF_2 , выращенного на поверхности $\text{Si}(111)$, сильно зависит от температуры роста.

В ранних работах (напр., [101]) в качестве оптимальной использовалась температура 750 °С. Но уже в статьях [14,102] было показано, что при высокотемпературном росте в слое фторида образуются многочисленные проколы треугольной формы, глубина которых сравнима с толщиной, если последняя составляет менее 15 ML. Наличие этих проколов может радикально увеличить токи, протекающие через МДП-структуры на основе пленок CaF_2 . Общая площадь проколов, правда, уменьшается с увеличением номинальной толщины, что, в принципе, позволяет получить сплошной слой CaF_2 с приемлемым кристаллическим качеством при 750 °С. Однако пленка в итоге будет гораздо толще (десятки монослоев), чем необходимо для туннельного переноса тока через диэлектрик. В туннельно-тонких же «высокотемпературных» слоях фторида размер и количество проколов удавалось уменьшить лишь путем их последующего зарастивания при отжиге в атмосфере кислорода [102].

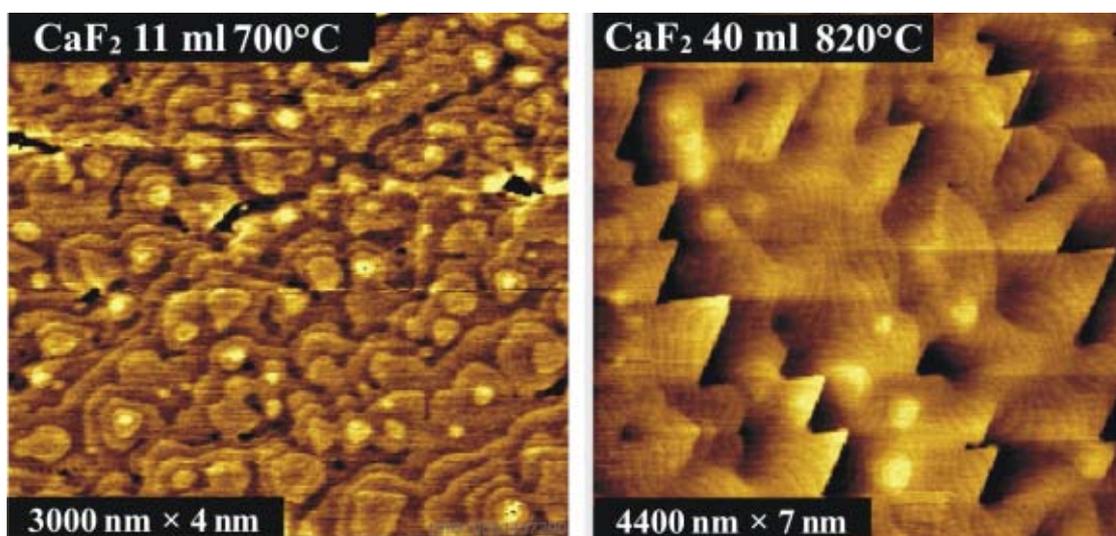


Рис. 2.4: АСМ изображения поверхности фторида: слева: CaF_2 11ML 700°C/Si(111), справа: CaF_2 40ML 820°C/Si(111).

Несмотря на сказанное, при выполнении данной работы также была предпринята попытка получения качественных слоев CaF_2 при высокой температуре роста. Структуры были исследованы с помощью АСМ, результаты представлены на Рис. 2.4. На приведенных изображениях видно, что пленка фторида, выращенная при 700 °С,

характеризуется значительными неровностями даже при номинальной толщине 11 ML и имеются отверстия треугольной формы. Неоднородность распределения толщины CaF_2 по поверхности кремния связана с тем, что при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ молекулы фторида имеют большую длину диффузии по поверхности подложки, поэтому островки CaF_2 начинают образовываться на больших расстояниях друг от друга, и каждый следующий «слой» начинает расти еще до того момента, когда предыдущий полностью покрывает поверхность. В итоге, высота многих островков превышает один монослой, рельеф не сглаживается при продолжении роста (Рис. 2.4, слева), флуктуации толщины достаточно велики, и такая пленка непригодна для использования в МДП-структурах. Если увеличить температуру роста CaF_2 до $820\text{ }^\circ\text{C}$, то длина диффузии фторида станет еще больше, в результате чего террасы CaF_2 станут шире кремниевых, что вызовет группирование ступеней фторида в эшелоны (Рис. 2.4, справа). Флуктуации толщины слоя фторида в данном случае очень велики даже при заданной толщине 40 ML.

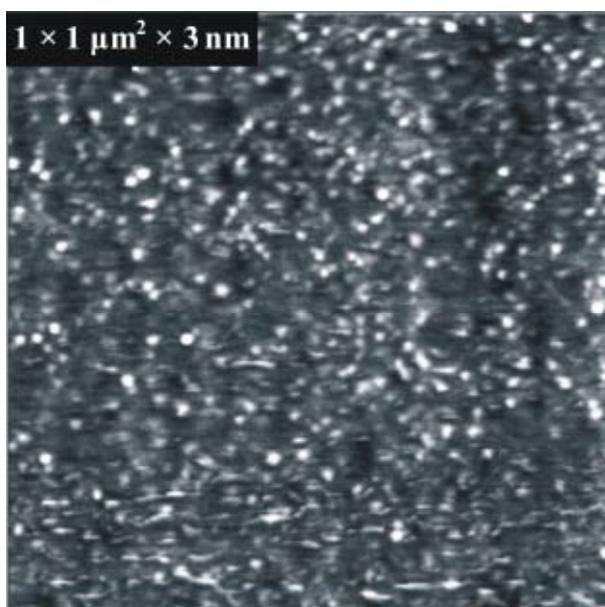


Рис. 2.5: Поверхность слоя CaF_2 толщиной 3 нм, выращенного при $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$.

Невозможность получения однородных пленок CaF_2 толщиной порядка 10 ML (не говоря уже о «туннельном» диапазоне) при $700\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ заставила обратиться к более низким температурам роста. Как показали АСМ-измерения, при $250\text{ }^\circ\text{C}$ эпитаксиальный слой CaF_2 получается сплошным с незначительными шероховатостями [14], вещество равномерно распределено по подложке, а дефекты, типичные для высокотемпературного роста, в данном случае отсутствуют (Рис. 2.5). Потенциальной проблемой могло стать ухудшение кристаллического качества слоя, однако результаты по ДБЭ позволили отвергнуть такие опасения. Следовательно, был сделан вывод о том, что для изготовления эпитаксиальных слоев фторида кальция толщиной 2-7 ML с целью их последующего использования при создании туннельных МДП-структур наиболее приемлемой является температура роста $250\text{ }^\circ\text{C}$. Все исследуемые в работе МДП-структуры изготовлены на основе слоев фторида, выращенных при $250\text{ }^\circ\text{C}$.

С целью определения среднеквадратичного отклонения σ_d толщины от ее номинального значения d_n в различных пленках фторида был проведен статистический анализ данных АСМ-измерений с помощью программы Gwyddion. Для повышения

надежности использовались данные, полученные в различных частях образца. Примеры АСМ-изображений для структур с тремя разными номинальными толщинами слоя фторида, выращенных на подложках p-Si(111), представлены на Рис. 2.6.

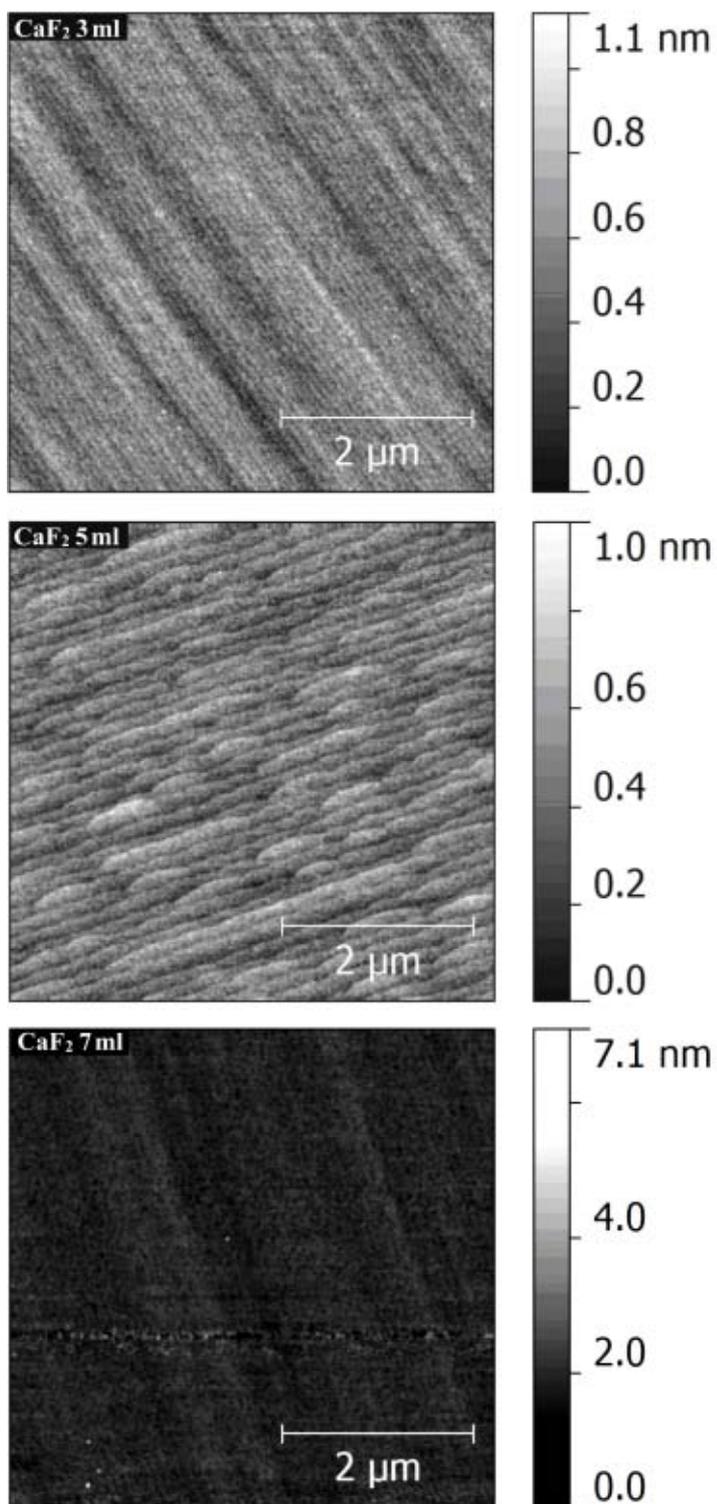


Рис. 2.6: АСМ-изображения поверхности слоев CaF₂ с разными толщинами.

Для этих конкретных пленок значения σ_d составляют $1.40 \pm 0.11 \text{ \AA}$ для 3 ML, $1.27 \pm 0.15 \text{ \AA}$ для 5 ML и $2.42 \pm 0.29 \text{ \AA}$ для 7 ML. Здесь учтен разброс данных для различных участков одного и того же образца. Между разными образцами, естественно, возможны дополнительные различия параметра σ_d , поэтому тщательный АСМ-контроль проводился

индивидуально в каждом случае. Типичная тенденция состоит в том, что флуктуации оказываются наибольшими для структуры с самой большой номинальной толщиной слоя фторида, а именно 7 ML, что согласуется с результатами статьи [14]. Рост величины σ_d для толстых слоев естественен – и, если флуктуации в рамках каждого монослоя независимы, можно ожидать зависимость вида $\sigma_d \sim d_n^{1/2}$. При этом, безусловно, показатель флуктуации толщины для CaF₂, выращенного при 250 °С, в любом случае несоизмеримо меньше, чем для «высокотемпературных» слоев фторида.

Повышение однородности пленок CaF₂ принципиально для всех применений, будь то РТД, МДП-инжектор или подзатворный изолятор. В этом смысле в работе достигнут значительный прогресс. Однако такие величины флуктуации толщины, как на Рис. 2.6, все равно достаточно существенны для того, чтобы оказать влияние на электрические характеристики МДП-структур. В связи с этим полученные значения σ_d в дальнейшем будет необходимо учесть при моделировании электрических характеристик, что делается посредством использования распределения Гаусса:

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

Правомерность использования именно нормального (гауссова) распределения для случая CaF₂ подтверждается многочисленными записями с помощью АСМ. При актуальных значениях σ_d ошибка нормировки из-за сужения $d > 0$ ничтожна. Пример распределения «высот рельефа» (англ: height), полученного программой Gwyddion для структуры с $d_n = 5$ ML, приведен на Рис. 2.7. С точностью до постоянного слагаемого, «высота» – это локальная толщина пленки d . Все подробности, касающиеся учета флуктуаций толщины при моделировании, будут изложены в следующей главе.

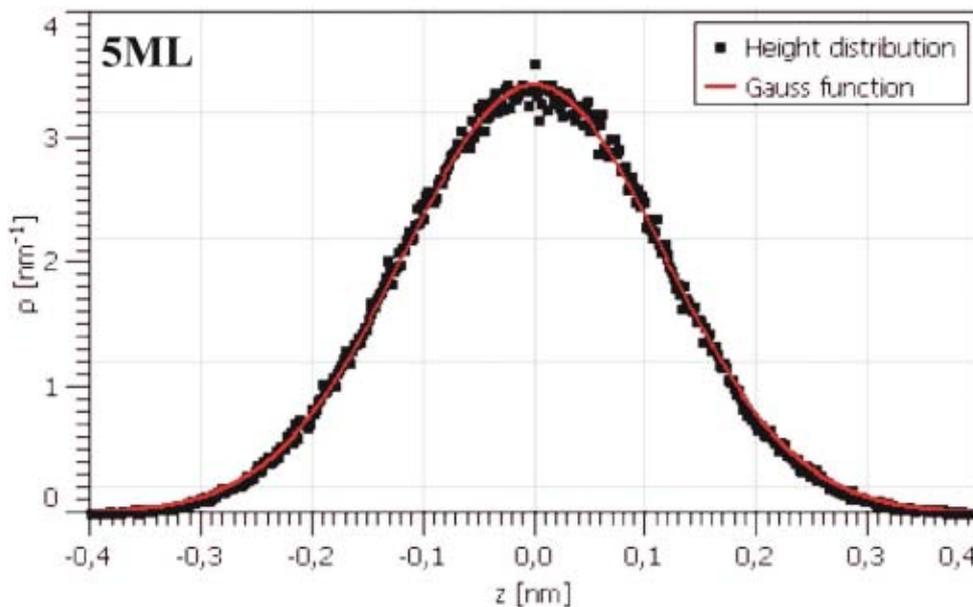


Рис. 2.7: Типичное распределение толщины слоя CaF₂.

В наиболее удачных образцах с CaF₂ среднеквадратичное отклонение толщины может оказаться близким к значениям σ_d , диагностируемому для тонких пленок диоксида кремния [103-104]. Так, в работе [14] для структур на подложках n-Si при $d_n = 3-5$ ML

отклонение было пренебрежимо малым, но возрастало до 1-1.5 Å при увеличении d_n до 7 ML. В подобных случаях можно не учитывать флуктуации при расчетах, что обеспечивает ощутимое практическое удобство.

Помимо среднеквадратичного отклонения σ_d , неоднородности толщины слоя характеризуются корреляционной длиной l_d ; под этой длиной понимается минимальное расстояние между двумя точками, в которых локальные толщины диэлектрического слоя независимы. Более точное определение и примеры можно найти в работах [104-105]. При этом если величина l_d превышает размер электрода $S^{1/2}$ (S – площадь), то неизбежен разброс типичных локальных толщин диэлектрика для разных электродов и, как следствие, разброс значений туннельных токов. Тогда для сравнения с результатами моделирования было бы необходимо усреднять данные измерений, поскольку средний ток не зависит от соотношения $S^{1/2}/l_d$. Однако в нашем случае анализ результатов АСМ-измерений показал, что корреляционная длина составляет несколько десятков нанометров, что заведомо намного меньше размера электродов (см. ниже). Поэтому никакого разброса описанного выше происхождения не ожидается, что упрощает ситуацию.

2.1.3. Вид изготовленных образцов МДП-структур

Заключительным этапом изготовления МДП-структур с фторидом было нанесение золотых электродов на поверхность CaF_2 . Для этого образцы вновь помещались в эпитаксиальную камеру, где через специальную маску с круглыми отверстиями на них осаждались атомы золота, которые испарялись с поверхности золотой проволоочки при ее нагреве в вакууме. В результате на поверхности фторида одновременно формировалось несколько сотен золотых электродов диаметром 80 мкм и толщиной около 40 нм. Фрагмент полученной МДП-структуры представлен на Рис. 2.8.

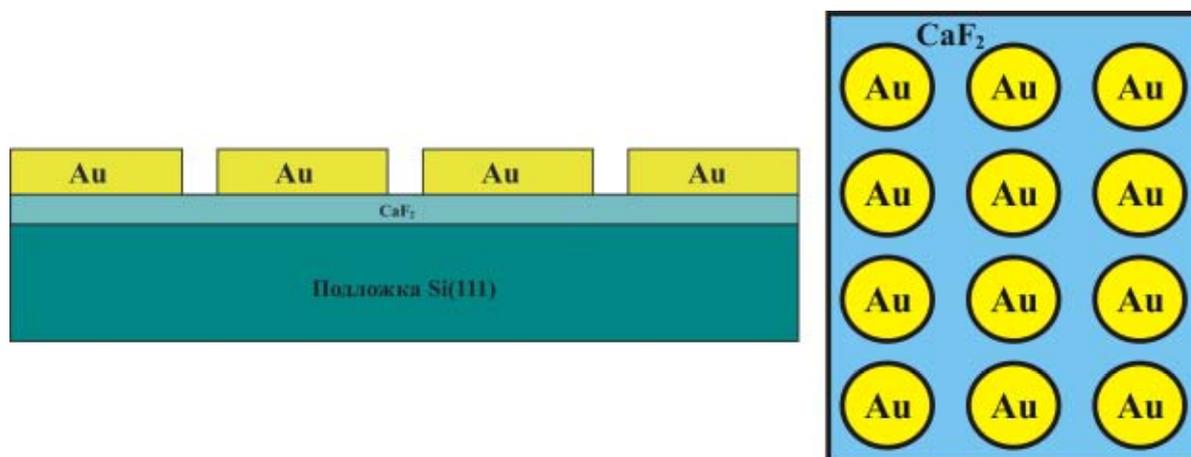


Рис. 2.8: Вид образца с МДП-структурами на основе фторида.

Из-за различия прилегания маски к подложке для разных участков при напылении, а также в положениях различных участков подложки относительно источника золота часть электродов имела отличия в размерах (не отражено на Рис. 2.8). Однако нанесение большого числа электродов позволило с помощью оптического микроскопа выбирать для измерений наиболее качественные из них, то есть без явных повреждений и отклонений от круглой формы. Это же позволило впоследствии сравнивать результаты измерений для

большого числа разных электродов, отбрасывая расходящиеся с основной массой данные. С другой стороны, наличие контактов разных размеров позволило проверить пропорциональность ток – площадь.

2.1.4. Диагностика электрической прочности слоев CaF_2

Следующим этапом диагностики изготовленных МДП-структур с фторидом стало исследование их электрической прочности. Соответствующие измерения проводились посредством записи вольт-амперных характеристик в режиме обогащения («+» на p-Si или «-» на n-Si) с помощью методик, которые будут описаны в разделе 2.2. Оказалось, что пробой структуры происходит при напряжениях 3-6 В и характеризуется скачкообразным ростом тока, о чем будет подробнее сказано в Главе 4. С учетом толщины слоев фторида, характерные значения поля пробоя F_{br} составляют порядка 10^7 В/см; они уменьшаются с ростом толщины d_n , что соответствует ранее публиковавшимся сведениям [101].

Следует отметить, что в самых ранних работах (напр., [106]) по МДП-структурам с фторидом кальция использовались квадратные электроды 0.2×0.2 мм² либо круглые контакты больших размеров ($\varnothing = 400$ мкм). Наряду с неоптимальной технологией формирования пленки, это приводило к пробоям при существенно меньших электрических полях, так как повышалась вероятность попадания прокола в зону контакта. Кроме того, из-за наличия больших флуктуаций σ_d даже при гауссовом распределении d вида (2-1) протекающий через структуру ток определялся участками с близкой к нулю локальной толщиной. В таком случае, если строго, речь могла идти только о некоем «эффективном» поле пробоя. В настоящей же работе, как обсуждалось в параграфе 2.1.2, удалось существенно снизить характерные значения σ_d , и туннельный ток через структуру стал определяться участками с толщиной лишь немного меньше номинальной толщины слоя. Во многом именно этим объясняется достигнутое существенное повышение F_{br} .

Помимо значения поля пробоя, при котором структура сразу выходит из строя, электрическая прочность характеризуется «ресурсом работы», а именно величиной заряда Q_{bd} (англ.: charge-to-breakdown), перенос которого, в среднем, вызывает пробой пленки при длительном приложении того или иного напряжения. Для МДП-структур на основе аморфного диоксида кремния было безоговорочно доказано [107-108], что переход от прямого туннелирования к инжекции Фаулера-Нордгейма (то есть от трапецеидального к треугольному барьеру) приводит к радикальному снижению рабочего ресурса прибора, что отражается уменьшением Q_{bd} от 10^7 - 10^8 Кл/см² до $\sim 10^3$ Кл/см². Однако для кристаллического материала, каковым является изучаемый фторид кальция, переход к инжекции Фаулера-Нордгейма, по-видимому, не должен быть столь критичен. Хотя в данной работе систематические исследования ресурса Q_{bd} не проводились, практический опыт измерений структур Au/ CaF_2 /Si(111) не дал свидетельств того, что такой переход является «выделенной» ситуацией в плане деградации. Можно лишь отметить, что рост плотности тока (конечно, в области полей явно ниже F_{br}) приводит к незначительному снижению Q_{bd} . В какой-то мере уместна аналогия со случаем кристаллического полупроводника, например того же Si, когда попадание электронов в зону проводимости – скажем, при межзонном транспорте – не влечет никаких проблем.

2.2. Экспериментальные установки

В ходе 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. Ниже будет кратко описано использованное оборудование, с акцентированием принципиальных методических моментов, привнесенных автором, важность которых для МДП-структур с фторидом стала понятной в процессе выполнения исследования.

2.2.1. Измерение электрических характеристик МДП-структур

В работе проводились измерения статических вольт-амперных (JV-) характеристик (ВАХ) структур Au/CaF₂/Si(111). Для контроля измерялись также высокочастотные вольт-фарадные (CV-) кривые.

Электрическая схема измерений представлена на Рис. 2.9. Они осуществлялись как в полной темноте, так и при воздействии внешнего источника излучения. По порядку величины прикладываемые напряжения составляли единицы вольт, измеряемые токи от 10⁻¹² до 10⁻³ А, а емкости – от 1 до 300 пФ.



Рис. 2.9: Схема измерений ВАХ/ВФХ.

Фотография установки приведена на Рис. 2.10. Важной ее составляющей является атомно-силовой микроскоп, работающий в контактном режиме. Его использование связано с необходимостью обеспечения мягкого контакта к тонкому золотому электроду во избежание механических повреждений. Такие повреждения имели бы место при использовании стандартных микроэлектронных зондов в отсутствие оптической системы прецизионного контроля положения иглы. Кроме процедуры подвода иглы к поверхности образца применение АСМ для записи ВАХ не имеет ничего общего с его применением

для изучения рельефа (параграф 2.1.2). Приземление иглы производилось без настройки на резонансную частоту, поскольку при электрических измерениях колебания кантилевера недопустимы. Для улучшения электрического контакта на кончик иглы предварительно наносился тонкий слой золота (как и при нанесении электродов на поверхность образца, это делалось путем распыления и осаждения золота в эпитаксиальной камере). Наведение иглы кантилевера на электрод производилось с помощью оптического микроскопа МИРТА № 910002.

Вообще говоря, проблема металлического контакта в подобных измерениях возникла достаточно давно, и в ранних работах без АСМ на электрод помещалась капля жидкого эвтектического сплава In-Ga [108]. Однако при слишком малой площади электрода это действие оказалось затруднительным.

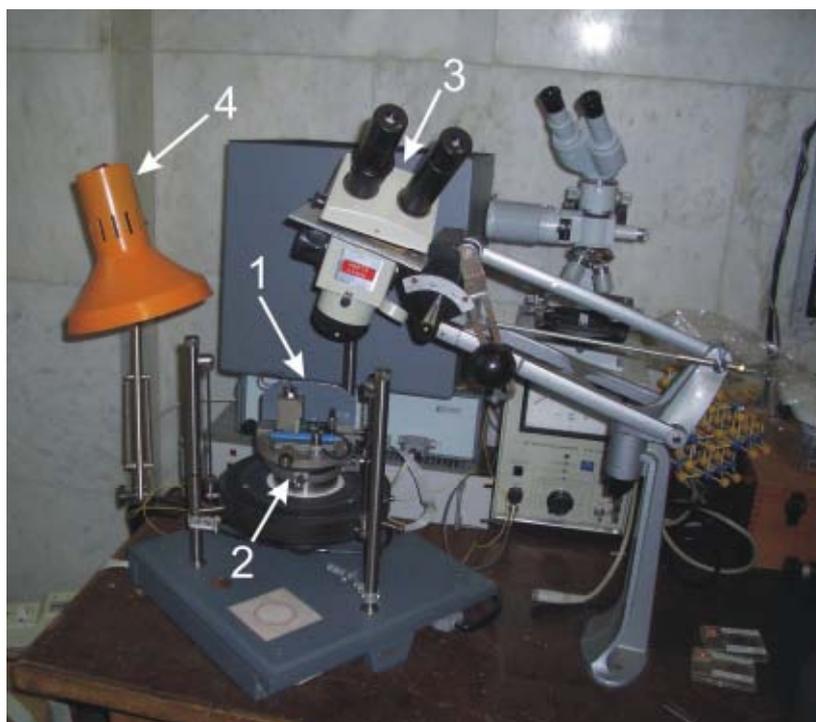


Рис. 2.10: Вид основной части установки для электрических измерений.

- 1- Головка АСМ с держателем кантилевера;
- 2- Столик с микрометрическими винтами для перемещения головки;
- 3- Оптический микроскоп;
- 4- Лампа, используемая для освещения при наведении иглы на электрод.

АСМ включался в схему источника напряжения и измерителя тока Keithley 2400, который позволяет измерять токи от 10^{-12} Ампер. Прибор работал под управлением специальной компьютерной программы. Источник подавал на электрод напряжение V в течение заданного времени, и определялась средняя величина протекавшего через структуру тока J . Более точно процедура описана ниже, при обсуждении программы. Затем происходил переход к следующему значению напряжения. ВАХ воспроизводилась на экране компьютера в реальном времени.

При измерении ВФХ (частота 1 МГц) использовалась аналогичная электрическая схема, но прибор Keithley 2400 работал только как источник напряжения, а вместо измерителя тока в схему включался прибор для измерения емкости RLC E7-12.

При подготовке установки были предприняты усилия для минимизации влияния факторов, способных исказить результаты эксперимента. Это, прежде всего, комнатное освещение, влияние которого исключалось путем закрытия АСМ специальной крышкой. Для уменьшения наводок/шумов провода были экранированными. Кроме того, путем записи ВАХ на молибденовой пластинке проверялись проводящие свойства кантилевера (в идеале, такая ВАХ должна иметь строго омический вид).

Помимо измерений темновых ВАХ в работе исследовалось влияние подсветки на поведение МДП-структур с фторидом кальция. Для этой цели в качестве источника излучения постоянной интенсивности использовался лазерный излучатель KLM-D650-5-5. Энергия фотонов (~ 1.8 эВ) была достаточной, чтобы обеспечить генерацию носителей в кремнии по механизму зона-зона. С другой стороны, она не достигала тех значений, которые требуются для фотоэмиссии электронов из кремния в зону проводимости фторида кальция. Отметим, что золотые электроды оказываются в значительной мере прозрачными для такого излучения, а его глубина поглощения в Si составляет порядка 8 мкм [109].

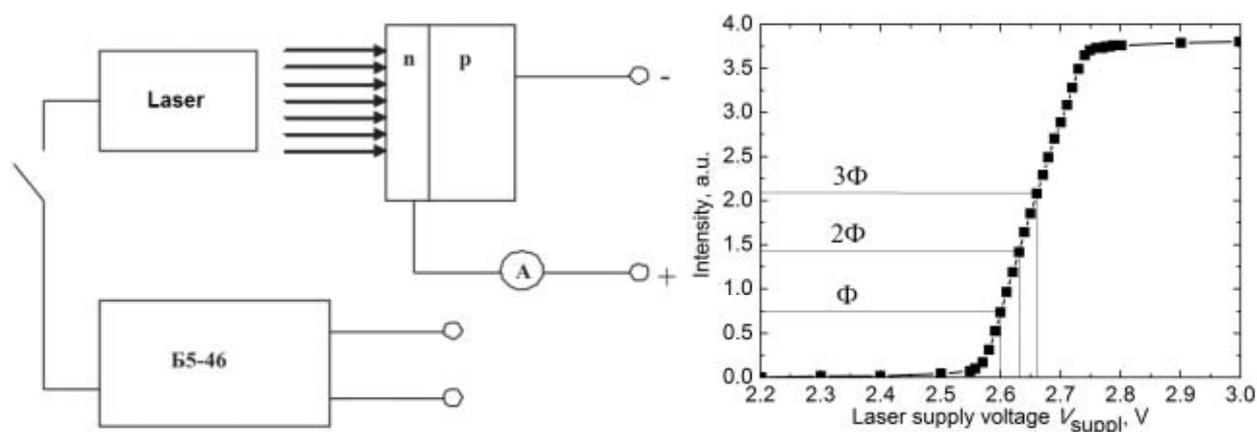


Рис. 2.11: Слева: Схема эксперимента по калибровке интенсивности лазера. Справа: Зависимость интенсивности излучения лазера от напряжения питания.

Для питания лазера использовался блок Б5-46, позволяющий выдавать напряжение V_{suppl} с шагом 0.01 Вольт. Предварительно была проведена калибровка интенсивности в единицах V_{suppl} – для этого применялся полупроводниковый фотодиод, представляющий собой обычный р-п переход (Рис. 2.11, слева). При его освещении в режиме обратного смещения возникает фототок, пропорциональный интенсивности; для каждого значения напряжения питания лазера измерялся ток через фотодиод, который и давал значение интенсивности излучения в относительных единицах. Поскольку некоторый фототок может появляться и за счет комнатного света, для увеличения точности измерений установка плотно накрывалась куском черной материи, чтобы при выключенном лазере амперметр показывал «0».

По результатам измерений была построена кривая зависимости интенсивности от напряжения питания лазера (Рис. 2.11, справа). Для калибровки представляет интерес линейный участок кривой. Например, если принять за Φ интенсивность излучения при напряжении питания лазера 2.60 В, то при 2.63 В значение интенсивности будет 2Φ , а при 2.66 В 3Φ . В результате оказывается возможным выставлять интенсивности лазерного излучения с заданным множителем путем соответствующего изменения напряжения

питания. Это впоследствии было использовано при изучении фоточувствительности образцов. Следует уточнить, что под Φ мы понимаем не полную мощность лазера, а мощность его света, падающего на выбранный контакт (или, при калибровке, на фотодиод). При перестановке иглы АСМ на новый электрод геометрия освещения исказится, из-за чего значение Φ при том же V_{suppl} станет иным (Φ'). При этом пропорциональность изменения интенсивности, разумеется, сохранится, то есть $\Phi'(V_{\text{suppl}2})/\Phi'(V_{\text{suppl}1}) = \Phi(V_{\text{suppl}2})/\Phi(V_{\text{suppl}1})$.

Для автоматизации измерений ВАХ МДП-структур Au/CaF₂/Si(111) использовалась компьютерная программа, способная управлять источником-измерителем Keithley 2400. Данная программа создавалась в среде объектно-ориентированного программирования C++ Builder. Она была частично написана до начала настоящей работы, но существенно модифицировалась по мере проведения измерений.

К основным параметрам, задаваемым в окне управляющей программы (Рис. 2.12), относятся диапазон изменения напряжения, необходимое количество экспериментальных точек в заданном диапазоне, время нахождения в каждой точке (время шага), а также время интегрирования. Различие между этими временами заключается в том, что время шага – это полное время, в течение которого подается заданное напряжение в каждой точке ВАХ, а время интегрирования – это время, в течение которого измеряется и интегрируется протекающий при заданном напряжении ток. Очевидно, что время шага больше либо равно времени интегрирования.

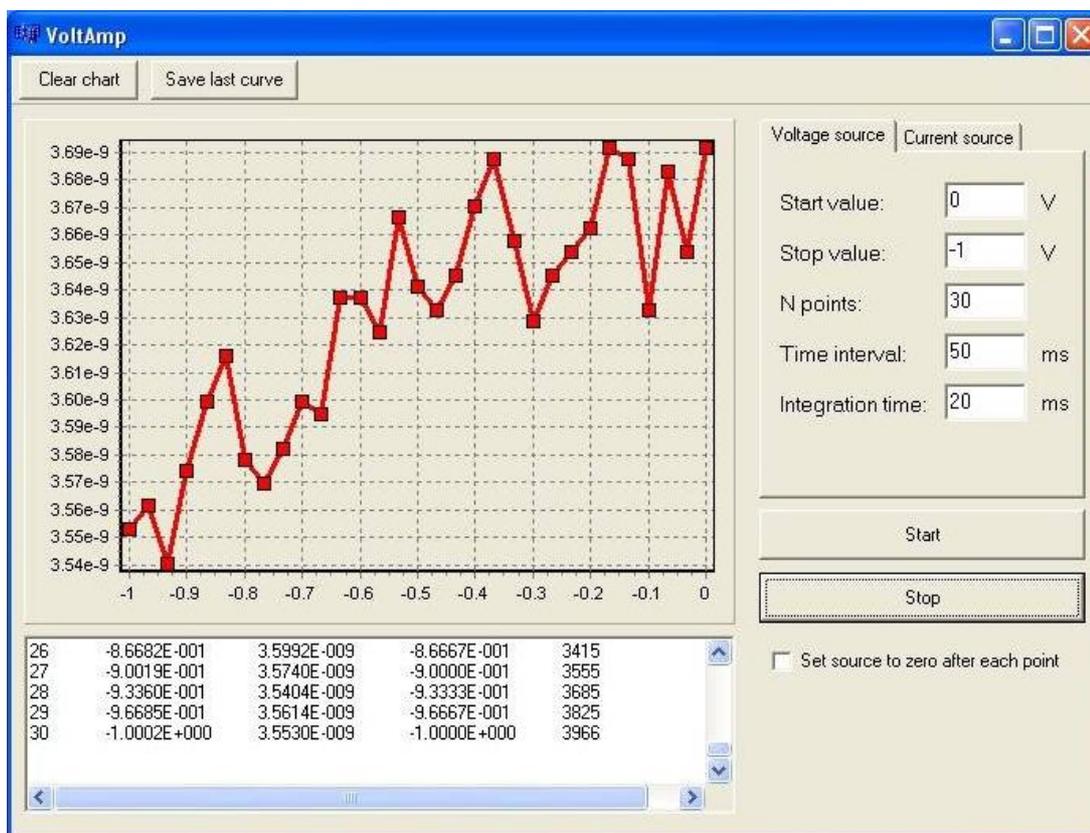


Рис. 2.12: Окно управляющей программы для измерения ВАХ.

При любых измерениях ВАХ увеличение времени интегрирования будет в той или иной мере способствовать повышению точности. Помимо уменьшения влияния шума при

этом снижается относительная роль переходных процессов, характеризуемых параметром релаксации RC (сопротивление \times емкость). Изменения тока в процессе приложения напряжения схематически показаны на Рис. 2.13. С другой стороны, длительные измерения чреватые деградацией образцов, а также просто неудобны по соображениям производительности. Указать оптимальное время интегрирования можно только применительно к конкретной задаче, основываясь на опыте работы с соответствующими структурами. Это и будет сделано ниже.

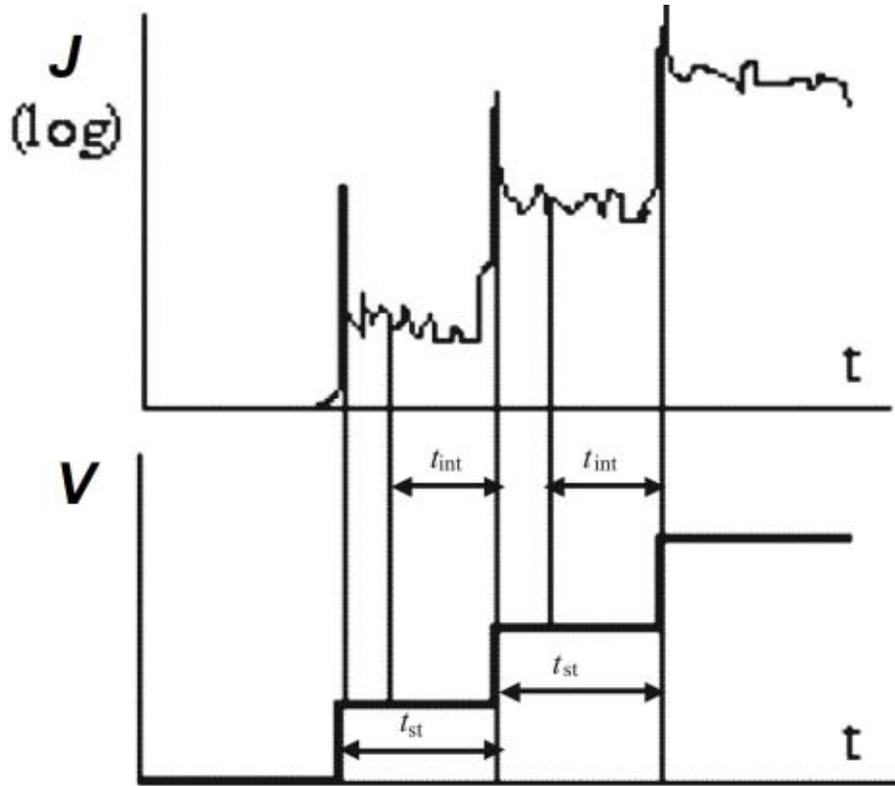


Рис. 2.13: Эмпоры тока и напряжения при измерениях (схематический рисунок).

Первые версии программы позволяли задавать только время шага t_{st} , а время интегрирования t_{int} было фиксированным (400 мс). При столь длительном электрическом воздействии туннельная МДП-структура с CaF_2 быстро деградировала, поэтому для каждого золотого контакта повторить измерения удавалось не более 3-4 раз. В результате приходилось часто переходить на другой электрод, что несколько затруднительно. Помимо того, был сильно ограничен диапазон изменения прикладываемого к золотому контакту напряжения (реально, не выше ± 3 В), поскольку при больших напряжениях происходил электрический пробой структуры.

При проведении измерений ВАХ структур под воздействием лазерного излучения эти ограничения усугубляются. Поэтому для изучения фоточувствительности при большом значении времени интегрирования, особенно для образцов на n-Si, в отдельных случаях пришлось пользоваться следующей методикой. Сначала измерялась ВАХ без подсветки, затем кривая для напряжения питания лазера V_{suppl} ; далее выбиралось два других контакта и измерения повторялись, а токи усреднялись. Аналогично по три раза (для разных электродов) промерялись кривые для V_{suppl2} и V_{suppl3} , соответствующих удвоению и утроению интенсивности лазера. Оказалось, что минимизация влияния

деградационных процессов из-за уменьшения количества измерений на одном электроде гораздо существеннее той неточности, которая вносится геометрическим фактором (различием Φ при заданном V_{suppl}) при смене контакта.

При модернизации измерительной программы была добавлена опция изменения времени интегрирования, наряду со временем t_{st} . Минимальное значение t_{int} диктовалось характеристиками измерительного прибора и составляло 20 мс. Однако при таком малом времени интегрирования точность измерений слишком мала, поэтому оптимальным оказалось использование t_{int} в пределах 40-70 мс. При этом было проверено, что «перестраховка», связанная с исключением из интегрирования возможности влияния переходного процесса (всплески на Рис. 2.13), является излишней, то есть целесообразно задавать время интегрирования просто равным времени шага ($t_{\text{int}} = t_{\text{st}}$).

Использование малых значений времени интегрирования позволило уменьшить влияние деградации и расширило диапазон изменения подаваемых напряжений. В частности, при $t_{\text{int}} = 40$ мс в некоторых случаях удавалось записать обратные ветви ВАХ при напряжениях до десятков вольт, особенно если в сочетании с малостью t_{int} еще и уменьшить количество точек измерения. Это связано с тем, что суммарное электрическое воздействие на структуру стало намного слабее, и пробой стали происходить при больших напряжениях. При воздействии лазерного излучения в случае малых t_{int} деградация также не оказывала существенного влияния на точность измерений. В этих условиях часто менять золотые электроды не приходилось, поскольку всегда была возможность сделать нужное количество записей ВАХ (как правило, темновая кривая и кривые при интенсивностях подсветки Φ , 2Φ и 3Φ) на одном электроде.

В связи с тем, что при измерениях с малым временем интегрирования точность падает, разброс ВАХ, измеренных на разных электродах, увеличивается, и для получения надежных результатов желательно повторять стандартный набор измерений на разных контактах, а затем усреднять полученные ВАХ. Но в случае высоких напряжений это не слишком принципиально, поскольку значения токов весьма велики по сравнению с уровнем шума, и времени интегрирования 40-70 мс оказывается вполне достаточно.

Таблица 2.1: Типичные параметры записи ВАХ.

| параметр | Большое время интегрирования | малое время интегрирования |
|------------------|------------------------------|----------------------------|
| V от...до | -2...2 В | -20...4 В или -4...20 В |
| N изм. точек | 100 | 20 |
| t_{st} | 1 с | 40 мс |
| t_{int} | 400 мс | 40 мс |

Следует подчеркнуть, что только сочетание двух описанных выше методик измерения позволяет получать достоверные результаты во всем исследуемом диапазоне напряжений. Так, для того чтобы с большой точностью измерить участки ВАХ, соответствующие малым напряжениям, лучше использовать большие времена интегрирования, но при этом следить за воспроизводимостью получаемых кривых. Для проведения измерений в диапазоне до больших значений напряжения незаменима методика с малыми t_{int} . В Таблице 2.1 приведены параметры записи ВАХ, задаваемые в настоящей работе в большинстве случаев.

2.2.2. Измерение оптических характеристик МДП-структур

Помимо проведения стандартных электрических измерений в работе исследовались характеристики люминесценции МДП-структур с фторидом кальция, выращенных на подложках p-Si. Как упоминалось в Главе 1, при приложении положительного напряжения на подложку из металлического электрода в кремний через туннельно-тонкий слой CaF_2 инжектируются горячие электроны. Впоследствии эти электроны могут участвовать в излучательных переходах внутри Si, что приводит к эмиссии фотонов (люминесценции). По спектральному составу свечения и его изменениям с напряжением можно судить о наличии/отсутствии диссипации энергии при переносе электронов через диэлектрический слой, а значит, о качестве изучаемого МДП-инжектора.

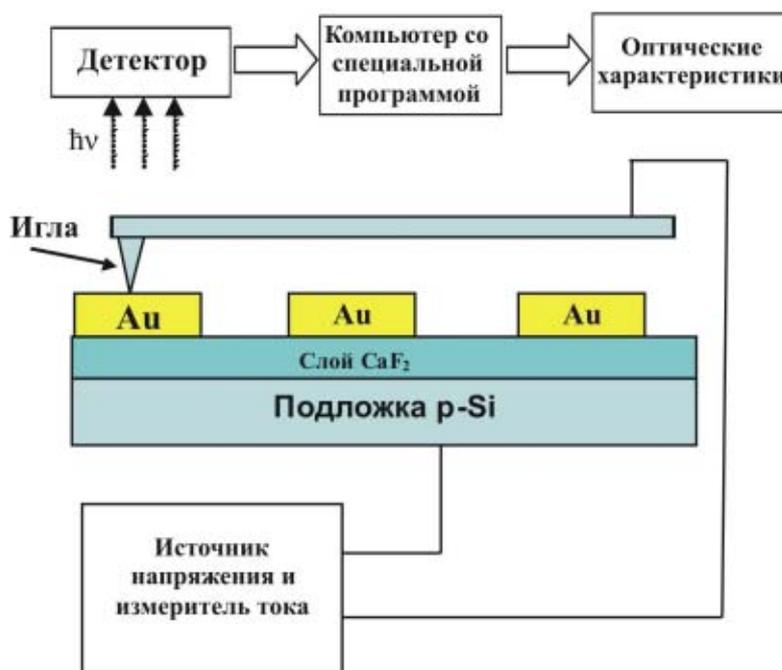


Рис. 2.14: Схема оптических измерений.

Эксперимент заключался в измерении зависимости интенсивности оптического сигнала фотонной эмиссии от напряжения; для последующей обработки результатов регистрировалось также значение тока, протекающего через структуру при заданном напряжении. Общая схема оптических измерений представлена на Рис. 2.14. Зонд наводился на металлический электрод, затем в течение заданного времени на электрод подавалось постоянное отрицательное напряжение (для обеспечения режима обогащения в МДП-структуре на p-Si) и измерялось соответствующее значение туннельного тока. Одновременно с этим с помощью оптического детектора фиксировался сигнал люминесценции, который обрабатывался с помощью специальной компьютерной программы. Измерения проводились в полной темноте, во избежание искажения измеряемого оптического сигнала посторонним светом.

В отличие от электрических измерений (параграф 2.2.1), здесь в качестве основной составляющей установки, вместо АСМ, использовалась зондовая станция^{*}). Фотография

^{*} Измерения люминесценции проводились во время командировки в Сингапур (Singapore Institute of Manufacturing Technology) при техническом содействии сотрудников группы Dr. Zhang'a.

установки представлена на Рис. 2.15. Система оснащена CCD (англ. charge-coupled device) камерой, позволяющей наблюдать поверхность образца под скользящим углом. Это позволяло производить наведение и приземление зонда в ручном режиме, избегая при этом механического повреждения золотого электрода. Для детектирования сигнала люминесценции использовались два типа оптических детекторов: Pixix_1024 BR_Excelon и Xenics Xeva-1200.

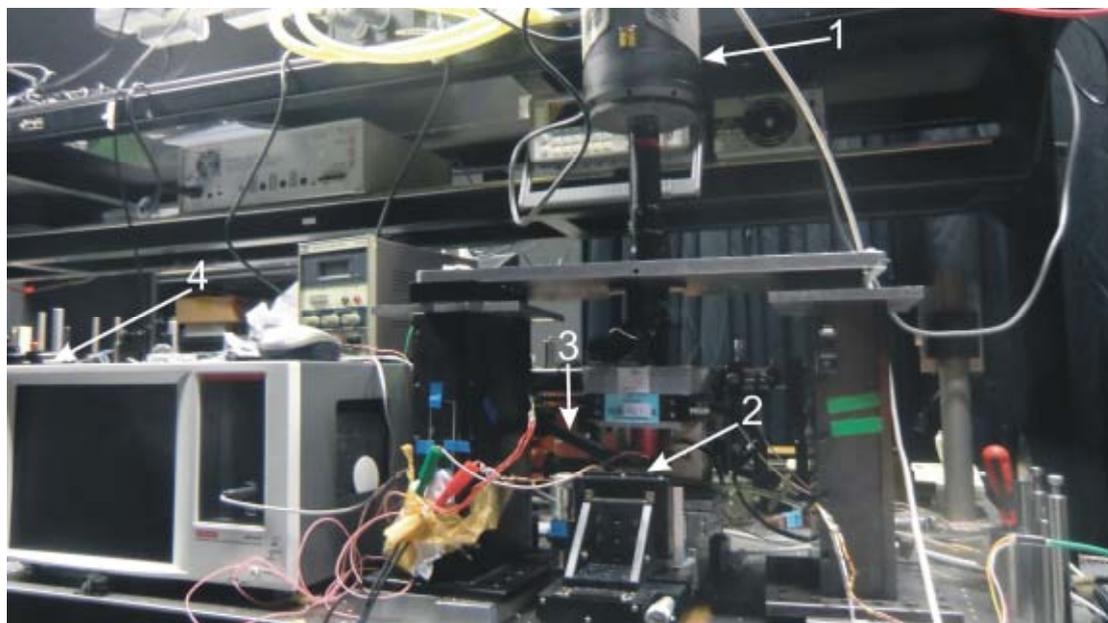


Рис. 2.15: Общий вид установки для оптических измерений.

- 1- Оптический детектор;
- 2- Держатель образца;
- 3- CCD камера;
- 4- Блок Keithley 4200-SCS.

Используемая установка изначально разрабатывалась для измерений методами ближнепольной оптической микроскопии (БОМ), но была адаптирована автором для нужд оптических измерений. При этом собственно БОМ измерения применялись для диагностики локализации источников свечения структур CaF_2 (подробнее см. в Главе 5). Зондовая станция включалась в схему источника напряжения и измерителя тока Keithley 4200-SCS, который позволяет подавать напряжения в диапазоне 10^{-6} -210 В и измерять токи от 10^{-15} А с относительной погрешностью не более 1%. Прибор Keithley 4200-SCS оснащен программным обеспечением Keithley Interactive Test Environment, позволяющим задавать основные параметры измерений и сохранять измеренные данные. Пример диалогового окна программы см. на Рис. 2.16.

Программное обеспечение позволяет исследовать самые различные элементы: для каждого случая (конденсатор, диод, резистор и др.) реализованы соответствующие тестовые режимы. МДП-структуры, изучаемые в настоящей работе, представляют собой диоды с двумя выводами. Поэтому для оптических измерений использовался режим диода с постоянным током (англ. direct current (dc) diode mode). Режим позволял производить подачу на электрод отрицательного смещения, которое ступенчатым образом – с малым по напряжению и большим по времени шагом – варьировалось в диапазоне единиц вольт.

В течение времени шага (как правило, ~ 300 с) через структуру фактически протекал постоянный ток, что приводило к возникновению стационарной люминесценции.

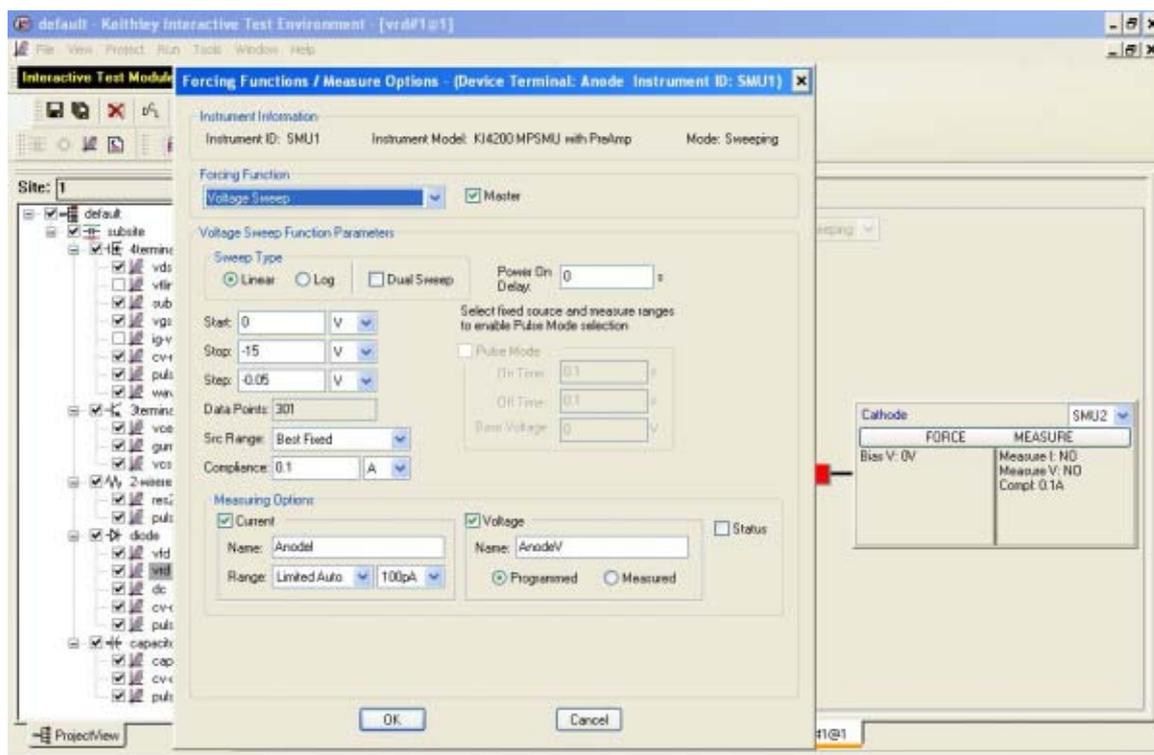


Рис. 2.16: Интерфейс программы Keithley Interactive Test Environment, используемой для управления прибором Keithley 4200-SCS.

Что касается свойств применяемых оптических детекторов, то чувствительность Pixis_1024 BR_Excelon максимальна и почти неизменна для длин волн 500-900 нм. А для детектора Xenics Xeva-1200 она оказывается максимальной в диапазоне 900-1700 нм, и при этом данный детектор совершенно нечувствителен к излучению с длинами волн $\lambda < 900$ нм. На практике использование двух детекторов позволило «покрыть» весь реально интересный для изучаемых образцов спектральный диапазон.

Все измерения интенсивности излучения туннельных МДП-структур Au/CaF₂/p-Si проводились в относительных единицах (англ.: arbitrary units, a.u.).

Оптические детекторы работают под управлением специального программного обеспечения WinView/32 (Pixis_1024 BR_Excelon) и X-control advanced (Xenics Xeva-1200). На Рис. 2.17 для примера представлен типичный интерфейс первой из упомянутых программ. Основным параметром в обоих случаях является время интегрирования, в течение которого фотоны собираются детектором и на экране компьютера формируется картина фотонной эмиссии (в данном примере – яркая точка на Рис. 2.17). Оно обычно составляло от 30 до 130 с для детектора Pixis_1024 BR_Excelon и от 5 до 10 с для Xenics Xeva-1200. В случае слабого свечения, когда фотонов мало, необходимо использовать большее время интегрирования. Напротив, в случае сильного свечения избыточно длительное интегрирование может привести к «насыщению» формируемой картины, имеющей пиксельную структуру с лимитом по накапливаемому сигналу; при этом измеряемые значения интенсивности будут искусственно занижены.

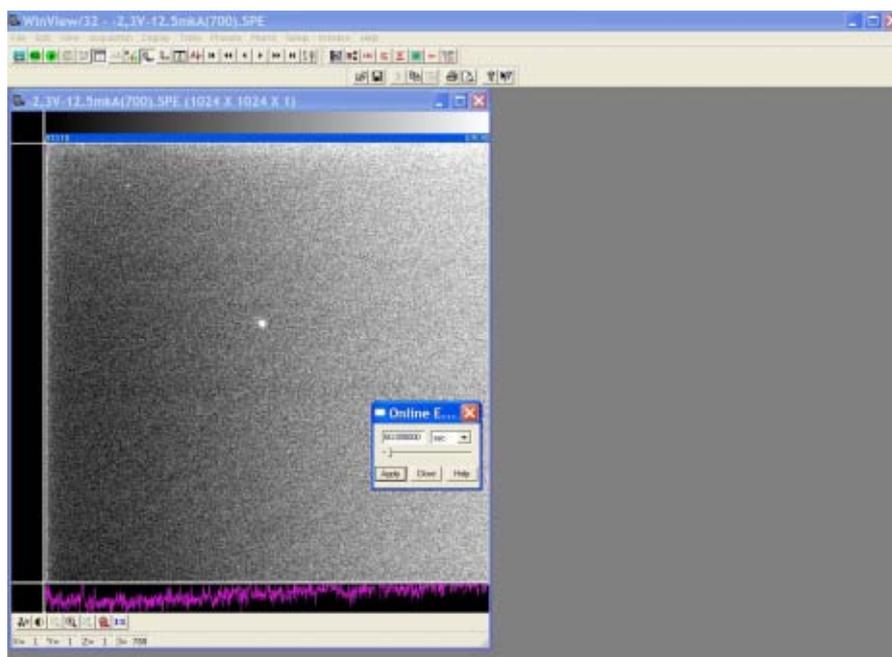


Рис. 2.17: Интерфейс программы WinView/32, используемой для управления оптическим детектором Pixis_1024 BR_Excelon.

Для последующего анализа было необходимо получать зависимости интенсивности оптического сигнала от напряжения V для разных энергий фотона. Правильнее, конечно, говорить об узких спектральных интервалах вблизи интересующих энергий. Реально, каждый такой узкий интервал выбирается на шкале длин волн вблизи некоего значения λ , которое затем преобразуется в единицы энергии как $\hbar\omega = 2\pi\hbar c/\lambda$ (и, если нужно, для ширины интервала: $\Delta[\hbar\omega] = 2\pi\hbar c/\lambda^2 \cdot \Delta\lambda$). Использовались пары длинноволновых (англ.: longpass) фильтров, способных пропускать излучение с длиной волны выше указанного граничного значения (Рис. 2.18). Интенсивность сигнала, соответствующая длине волны $\lambda = (\lambda_1 + \lambda_2)/2$, измерялась как разность ΔI интенсивностей, измеренных с помощью двух таких фильтров с близкими граничными значениями длин волн λ_1 и λ_2 . Ясно, что эта величина опосредована шириной интервала $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$, но при работе в относительных единицах подход приемлем, пока речь не идет о сравнении разных интервалов. Такую величину мы просто обозначим как I^λ (или $I^{[\hbar\omega]}$, если сделан переход к энергии фотона). В то же время для построения «спектра», даже в относительных единицах, деление на ширину интервала (то есть пользование величинами $\Delta I/\Delta\lambda$ или $\Delta I/\Delta[\hbar\omega]$) обязательно.



Рис. 2.18: Длинноволновые фильтры, использованные при оптических измерениях.

Основная техническая проблема при оптических измерениях туннельных МДП-структур – очень низкая интенсивность излучения. Поэтому, к сожалению, использование

монохроматора оказалось невозможным из-за дополнительного ослабления и без того слабого сигнала. В наличии были фильтры с граничными длинами волн от 500 до 1500 нм, что позволило охватить весь интересующий спектральный диапазон.

Некоторые дополнительные моменты, касающиеся организации оптических измерений и обработки полученных данных, будут изложены в Главе 5 при представлении экспериментальных результатов непосредственно для системы Au/CaF₂/p-Si(111).

В данной главе были акцентированы технологические особенности, важность которых для получения тонких пленок фторида кальция на кремнии (111) установлена в процессе проведения диссертационной работы. Продемонстрирована необходимость использования подложек с предельно малой ($\sim 10^{\circ}$) разориентацией и выбора оптимальной – 250 °С – температуры эпитаксиального роста. Это позволило снизить пространственные флуктуации толщины фторида до уровня ~ 0.2 нм и менее, что привело к повышению характерных полей пробоя до значений порядка 10^7 В/см. В результате, можно говорить о получении слоев CaF₂ толщиной 1-2 нм приборного качества.

В главе была также представлена используемая аппаратура для комплексной диагностики туннельных структур Au/CaF₂/Si, с выделением существенных практических моментов, привнесенных автором в ходе работы. Подчеркнуты важность обеспечения мягкого приземления зонда на металлический электрод, необходимость оптимизации режима записи ВАХ и времени интегрирования оптического сигнала при исследовании люминесценции. Впервые для структур с фторидом кальция организованы электрические измерения с применением внешней подсветки и исследования излучения МДП-структуры, появление которого обусловлено инжекцией горячих электронов.

Глава 3. Моделирование процессов туннельного переноса заряда через слой CaF_2 в МДП-системах

В третьей главе нами будут подробно рассмотрены принципы моделирования туннельного переноса заряда через тонкие диэлектрические слои в МДП-структурах. После описания общих подходов к расчету электрических характеристик внимание будет уделено учету сохранения поперечной компоненты волнового вектора туннелирующего электрона и флуктуаций толщины диэлектрической пленки, что принципиально для случая кристаллического фторида кальция на Si(111). Также будут затронуты некоторые технические моменты, касающиеся оптимизации вычислений и имплементации туннельных моделей в программы-симуляторы. Иллюстрации при этом служат, в первую очередь, для подтверждения работоспособности тех или иных алгоритмов или для краткой демонстрации важных деталей. Основные же результаты моделирования будут приведены и сопоставлены с данными эксперимента в следующей главе.

3.1. Общий подход к расчету электрических характеристик туннельной МДП-структуры

3.1.1. Расчет вольт-амперных кривых: основные задачи и подзадачи

При расчетах электрических характеристик любых туннельных МДП-структур – в том числе, разумеется, структур $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, изучаемых в настоящей работе, – всегда необходимо решение трех основных физических задач-блоков, обсуждаемых ниже. Несмотря на наличие обширной литературы на эту тему, такая систематизация задач ранее проведена не была: обычно в статьях рассматривались только какие-то конкретные аспекты поведения прибора (чаще всего туннелирование из n-канала полевого транзистора в равновесии) без охвата всего комплекса расчетных проблем.

В первой задаче известны напряженность поля F_1 в диэлектрике и разница ΔE_{Fpn} между квазиуровнями Ферми зоны проводимости (E_{Fn}) и валентной зоны (E_{Fp}) кремния (вовсе не всегда $\Delta E_{\text{Fpn}} = 0$). Требуется определить распределение потенциала $\varphi(z)$ в Si; параллельно находится распределение заряда.

Наиболее известными методами расчета зонных диаграмм МДП-систем являются самосогласованное решение уравнений Шредингера и Пуассона [110] и “классический” подход [35]. Однако первый метод достаточно трудоемок, а второй не учитывает эффекты приповерхностного квантования [111], важность которых давно и безоговорочно доказана. Удобным компромиссом представляется модель [112-113], в рамках которой во всех режимах – от слабых ($F_1 < 10^6$ В/см) до предельно сильных ($> 10^7$ В/см) полей – учитывается только один эффективный квантовый уровень E_0 . В рамках этой модели частицам приписывается волновая функция $\psi_0 = (b^3/2)^{1/2} \cdot z \cdot \exp(-bz/2)$. При этом параметр b (см^{-1}) определяется как $b = [12q^2 m_{sz} / (\epsilon_0 \epsilon_s \hbar^2) \cdot (11N_s/32 + N_{\text{dop}}w)]^{1/3}$, где N_s (см^{-2}) – концентрация индуцированных носителей в яме, w – ширина области изгиба зон в Si. Через m_s обозначена эффективная масса носителя, а ϵ_s – диэлектрическая проницаемость кремния. Энергия уровня при этом:

$$E_0 = \left(\frac{3}{2}\right)^{5/3} \cdot \left[\frac{q^2 \hbar}{\sqrt{m_{sz}} \varepsilon_0 \varepsilon_s} \right]^{2/3} \cdot \frac{N_{dop} w + (55/96) N_s}{\left[N_{dop} w + (11/32) N_s \right]^{1/3}}. \quad (3-1)$$

Величины N_s и w , наряду с концентрацией легирующей примеси N_{dop} (N_{dop} – это N_A или N_D), входят в соотношение для напряженности электрического поля

$$F_I = \frac{q(N_s + N_{dop} w)}{\varepsilon_0 \varepsilon_I}, \quad (3-2)$$

где ε_I – проницаемость диэлектрика. Такой подход обычно используется для режимов обеднения-инверсии, анализируемых совместно; в этом случае w будет обозначать ширину обедненной области. Но представляется возможным применить ту же процедуру и для обогащения, хотя есть и более надежные методы (например, [111]). Величина N_{dop} при этом будет отражать плотность заряда на несвязанных состояниях выше ямы, а заряд ионов можно не учитывать ввиду низкой степени ионизации в области аккумуляционного изгиба зон. Эта плотность грубо равна плотности носителей в толще Si, а значит, концентрации примеси. Для заданного поля F_I значение N_s устанавливается итерацией, чтобы обеспечить нужный сдвиг ΔE_{Fpn} . Квазиуровень Ферми в толще (E_{FB}) диктуется легированием, а в яме (E_{FW}) определяется из

$$N_s = \frac{v_{s\perp} m_{s\perp} k_B T_B}{\pi \hbar^2} \cdot \ln \left[1 + \exp \frac{E_{FW} - E_0}{k_B T_B} \right], \quad (3-3)$$

где $v_{s\perp}$ – кратность вырождения, равная 6 для электронов и 3 для дырок, T_B – температура (значок \perp введен во избежание путаницы с вероятностью туннелирования). Символ \perp указывает на плоскость, ортогональную z . В зависимости от типа легирования и полярности, один из уровней E_{FW} и E_{FB} – это E_{Fn} , а другой E_{Fp} . Профиль зон дается формулой:

$$q\varphi(z) = \frac{q^2 N_s}{\varepsilon_0 \varepsilon_s} \left(\exp(-bz) \left[-\frac{bz^2}{2} - 2z - \frac{3}{b} \right] + \frac{3}{b} \right) + \frac{q^2 N_{dop} w}{\varepsilon_0 \varepsilon_s} \left(z_m - \frac{z_m^2}{2w} \right), \quad (3-4)$$

где $z_m = \min(z, w)$. При этом полный изгиб зон в Si составит

$$q\varphi_s = \pm \frac{q^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_s} \cdot \left(\frac{3N_s}{b} + \frac{N_{dop} w^2}{2} \right). \quad (3-5)$$

На Рис. 3.1 даны примеры рассчитанных зонных диаграмм (система Al/SiO₂/p-Si; для случая CaF₂ расчет аналогичен). Подход применим и к структурам с поликристаллическим кремнием; при этом poly-Si («затвор»; англ.: gate, G) рассматривается так же, как Si с легированием N_A^G или N_D^G .

Во второй задаче заданы все детали зонной диаграммы МДП-структуры: профиль зон в Si, напряжение на диэлектрике U , положения квазиуровней Ферми. Требуется вычислить величины всех компонент туннельного тока.

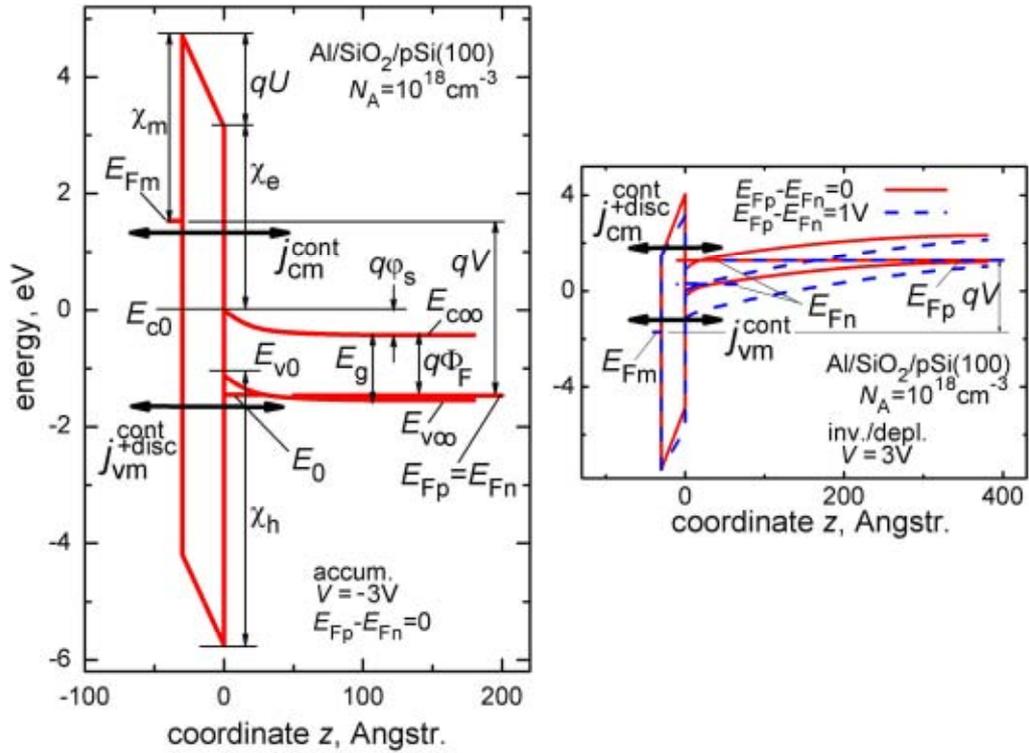


Рис. 3.1: Энергетические диаграммы МДП-структур с указанием величин, используемых при моделировании. Слева показан режим обогащения, а справа – инверсии-обеднения.

Ток, протекающий через диэлектрик в структуре с металлическим электродом, включает в себя электронную (металл – зона проводимости полупроводника, j_{cm}) и дырочную (металл – валентная зона, j_{vm}) компоненты.

$$j = j_{cm} + j_{vm} \quad (3-6)$$

В зависимости от режима, одна из компонент j_{cm} , j_{vm} содержит лишь «непрерывную» по энергии составляющую, а другая (j_{vm} в условиях левого Рис. 3.1 или j_{cm} в условиях правого) еще и дискретную – с уровня E_0 . Выражения для составляющих тока j_{vm} или j_{cm} могут быть записаны в единой форме:

$$j^{cont} = \frac{4\pi q v_{s\perp} m_{s\perp}}{h^3} \int_{E_{min}}^{E_{max}} (f_s(E) - f_m(E)) dE \int_0^{E_{\perp max}} T(E, E_{\perp}) dE_{\perp} \quad (3-7a)$$

$$j^{disc} = \pm \frac{q v_{s\perp} m_{s\perp}}{\pi \hbar^2 \tau_{ar}(E_0)} \int_{E_{w0}}^{\pm\infty} (f_s(E) - f_m(E)) T(E, |E - E_{w0}|) dE. \quad (3-7б)$$

Здесь E – полная энергия частицы, f_s и f_m – функции Ферми в подложке и в затворе для тех областей, транспорт между которыми анализируется. E_{\perp} и $m_{s\perp}$ – энергия движения и масса частицы в плоскости структуры (в Si), τ_{ar} – время между соударениями со стенкой барьера ($\sim \hbar/E_0$). Знак в выражении j^{disc} зависит от зоны: для зоны проводимости нужен “+”. Через E_{w0} обозначена энергия уровня с учетом энергии дна: $E_{w0} = E_{c0} + E_0$ для электронной или $E_{w0} = E_{v0} - E_0$ для дырочной ямы. Постановка пределов в j^{cont} диктуется наличием

состояний с соответствующей парой E, E_{\perp} по обе стороны барьера. Вот, для примера, компоненты в явном виде в случае левого Рис. 3.1:

$$j_{cm} = j_{cm}^{cont} = \frac{4\pi q v_{e\perp} m_{e\perp}}{h^3} \int_{E_{c0}}^{+\infty} (f_{sn}(E) - f_m(E)) dE \int_0^{E-E_{c0}} T(E, E_{\perp}) dE_{\perp} \quad (3-8)$$

$$j_{vm} = j_{vm}^{cont} + j_{vm}^{disc} = \frac{4\pi q v_{h\perp} m_{h\perp}}{h^3} \int_{-\infty}^{E_{v0}-|q\phi_s|} (f_{sp}(E) - f_m(E)) dE \int_0^{E_{v0}-|q\phi_s|-E} T(E, E_{\perp}) dE_{\perp} +$$

$$+ \frac{q v_{h\perp} m_{h\perp}}{\pi \hbar^2 \tau_{ar}(E_0)} \int_{-\infty}^{E_{v0}-E_0} (f_{sp}(E) - f_m(E)) T(E, E_{v0} - E_0 - E) dE. \quad (3-9)$$

Дополнительный индекс n или p указывает на соответствующую зону Si; в равновесии $f_{sn} = f_{sp} = f_s$. Вероятность туннелирования T вычисляется методом Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна (Wentzel-Kramers-Brillouin, WKB) [114]. Область барьера разбивается на секции, в рамках которых высота считается неизменной, а интегрирование выполняется методом прямоугольников. Это нередко оказывается практичным даже при возможности аналитического интегрирования. В таком случае

$$T(E, E_{\perp}) = \exp \left[-2\Delta z \cdot \sum_i \min(k_{cz}^*(z_i), k_{vz}^*(z_i)) \right], \quad (3-10)$$

то есть частица в каждой точке «выбирает» более слабый барьер – верхний или нижний. В случае параболического закона дисперсии в барьере имеем

$$k_{cz}^* = \sqrt{2m_{cz}} \hbar^{-1} \sqrt{\max \left[0, (E_c - E + \hbar^2 k_{\perp}^2 / 2m_{c\perp}) \right]}; k_{vz}^* = \sqrt{2m_{vz}} \hbar^{-1} \sqrt{\max \left[0, (E - E_v + \hbar^2 k_{\perp}^2 / 2m_{v\perp}) \right]} \quad (3-11)$$

или, после замены поперечной составляющей k_{\perp} волнового вектора,

$$k_{cz}^* = \sqrt{2m_{cz}} \hbar^{-1} \sqrt{\max \left[0, (E_c - E + m_{s\perp} m_{c\perp}^{-1} E_{\perp}) \right]}; k_{vz}^* = \sqrt{2m_{vz}} \hbar^{-1} \sqrt{\max \left[0, (E - E_v + m_{s\perp} m_{v\perp}^{-1} E_{\perp}) \right]}, \quad (3-12)$$

где $m_c = m_c(z_i)$, $m_v = m_v(z_i)$ – зависящие от координаты эффективные массы, а $E_c = E_c(z_i)$, $E_v = E_v(z_i)$ – энергии краев зон в соответствующем элементе разбиения профиля барьера. Для $m_{e\perp}$ и $m_{h\perp}$ в Si(111) приняты значения $0.358m_0$ и $0.33m_0$, соответственно. Заметим, что нуль полной энергии E выбирается произвольно, но во всех выражениях стоит только разность энергий (например, $E_c - E$).

В третьей задаче заданы напряжение затвор-подложка V и (для режима обеднения/инверсии в подложке) величина внешнего воздействия – интенсивность освещения или ток j_{ext} , поданный в область инверсии. Требуется найти поле в диэлектрике и энергию квазиуровня Ферми неосновных носителей в стационарной ситуации.

Очевидно, что необходимо выполнение закона Кирхгофа для напряжений:

$$\varphi_s + \varphi_s^G + U = V - V_{FB}, \quad (3-13)$$

где V_{FB} – напряжение плоских зон. Знаки φ_s , φ_s^G (изгиб зон в затворе) и U положительны, если поле направлено в сторону подложки. В случае металлического электрода имеем $\varphi_s^G = 0$ и $V_{FB} = (\chi_m - \chi_e)/q - \Phi_F$, см. обозначения на Рис. 3.1. Предполагается, что квазиуровни Ферми для электронов и дырок на каждой стороне барьера не зависят от координаты и совпадают в затворе всегда, а в подложке – в режиме ее обогащения. В случае обеднения-инверсии в подложке (стационарный режим) создается баланс между потерями и поступлением неосновных носителей; ему отвечает регулируемое самой МДП-системой значение ΔE_{Fpn} . При расчете следует подбирать U ($|U| = F_l/d$, d – толщина диэлектрика) и ΔE_{Fpn} так, чтобы это отвечало балансу. Для определенности рассмотрим прибор на n-Si. Как уже говорилось в Главе 1, приток неосновных носителей – дырок – обеспечивается током тепловой генерации j_{th} , пропорциональным ширине w области обеднения, фототоком j_{ph} (часто тоже $\sim w$) и внешним током j_{ext} , подаваемым, скажем, из базы/истока. Также могут происходить ударная ионизация, приводящая к протеканию дырочного тока $j_e \cdot (M-1)$, и дополнительный отток дырок из инверсного слоя, обеспечиваемый диффузионно-дрейфовым током j_{dd} интерфейс-толща. Ток j_{dd} аналогичен току pn-перехода и может менять знак, становясь источником поступления дырок. Уравнение баланса записывается как ($j_e = -j_{cm}$, $j_h = -j_{vm}$):

$$j_h + j_{dd} = j_{th} + j_{ph} + j_{ext} + j_e \cdot (M-1). \quad (3-14)$$

Коэффициент умножения, используемый в формуле (3-14), рассчитывается как [115]:

$$M = \left[1 + P \left(E_{Fm} - E_{c0} + \frac{3q^2 N_s}{\varepsilon_0 \varepsilon_s b} \right) \right] \cdot \left[1 + \frac{a_0 q N_{dop} w^2}{b_0 \varepsilon_0 \varepsilon_s} \exp \left(- \frac{b_0 \varepsilon_0 \varepsilon_s}{q N_{dop} w} \right) \right], \quad (3-15)$$

где $a_0 = 4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, $b_0 = 10^6 \text{ В/см}$. Функция квантового выхода P табулируется согласно [39]; ее аргументом выступает энергия за пределами инверсного слоя, вклад которого в изгиб зон описывается членом с N_s . Ток j_{dd} находится по формуле:

$$j_{dd} = \frac{n_i^2}{N_D} \cdot \sqrt{\frac{q \mu_p k_B T_B}{\tau_p}} \left(\exp \left(\frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{k_B T_B} \right) - 1 \right), \quad (3-16)$$

где предэкспоненциальный фактор содержит подвижность μ_p , время жизни дырок τ_p , а также собственную концентрацию n_i .

В случае кремния р-типа подход аналогичен, но обычно можно положить $P = 0$.

Эти три базовые задачи возникают при моделировании характеристик МДП-структур во всех без исключения ситуациях. На практике они не всегда решаются независимо, поскольку туннельная утечка из инверсного слоя входит в уравнение баланса. Повторим, что заранее принять $\Delta E_{Fpn} = 0$ можно далеко не всегда.

3.1.2. Универсальная схема алгоритма

Математический алгоритм расчета тока, протекающего через МДП-структуру при напряжении на клеммах V , состоит из двух вложенных циклов. Полная блок-схема

представлена на Рис. 3.2. Если структура работает в режиме обогащения подложки или же разность квазиуровней Ферми ΔE_{Fpn} является наперед заданной величиной, то выполняется только один внутренний цикл.

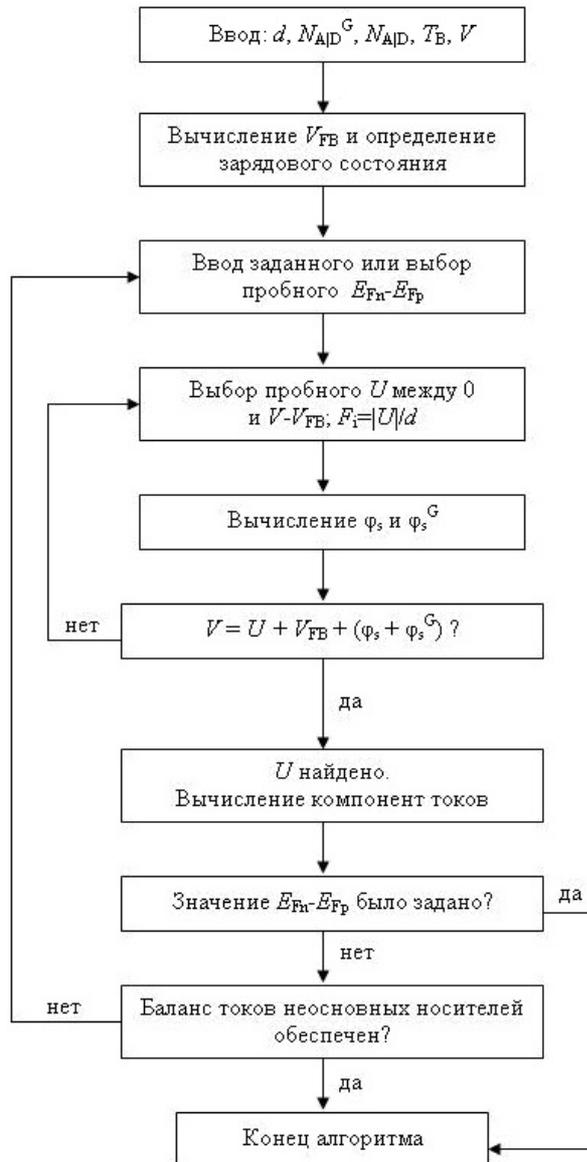


Рис. 3.2: Блок-схема математического алгоритма расчета вольт-амперной характеристики МДП-структуры.

На первом шаге вводятся известные величины. Далее вычисляется напряжение плоских зон V_{FB} и определяются зарядовые состояния, в которых находятся затвор и подложка. Значение $E_{\text{Fn}} - E_{\text{Fp}}$ может быть задано или выбрано пробным. Затем выбирается пробное значение напряжения на диэлектрике U из интервала между 0 и $V - V_{\text{FB}}$, и находится поле в диэлектрике $F_1 = |U|/d$. После этого вычисляются изгибы зон $q\phi_s$ (для поликремниевого затвора) $q\phi_s^G$, и проверяется равенство суммы напряжений по всей структуре приложенному напряжению V . Если равенство с желаемой точностью достигнуто, то решение для U считается найденным и вычисляются токи, а если нет, то выбирается новое пробное значение U и цикл повторяется с начала. Если сумма падений напряжения оказалась слишком большой по сравнению с $|V - V_{\text{FB}}|$, то для следующего шага итерации $|U|$ следует снизить.

В варианте, когда значение $E_{Fp}-E_{Fn}$ изначально задано, выполнение алгоритма завершается после нахождения правильного значения U и вычисления токов, а если было выбрано пробное значение, то нужно проверять условие баланса токов неосновных носителей (3-14) или аналогичное соотношение для p-Si. Если при найденном напряжении U и вычисленных (с учетом j_{ph} , j_{ext}) токов оно не выполняется, то необходимо выбрать иное пробное значение $E_{Fp}-E_{Fn}$ и повторить все действия с начала.

Поскольку в режиме обеднения-инверсии подложки одному и тому же напряжению V может соответствовать несколько различных значений $E_{Fp}-E_{Fn}$ (мультистабильность), цикл по $E_{Fp}-E_{Fn}$ целесообразно предварить вычислениями для серии $E_{Fp}-E_{Fn}$ в пределах от $\mp E_g$ до $\pm|V|$ с небольшим шагом. Это поможет выделить диапазон(ы) для основной итерации. Выбор знака основан на том, что “рп-переход” интерфейс-толща не должен быть слишком сильно смещенным в прямом направлении, отсюда и ограничение через E_g , исключающее нереалистично большие токи j_{dd} . Игнорирование проблемы мультистабильности может привести к потере решений, особенно для случая n-подложки, когда роль ударной ионизации велика. Тем не менее, иногда можно ограничиться схемой Рис. 3.2 без каких-либо дополнений. Для этого надо быть уверенными в том, что ионизация в конкретном приборе не проявится (скажем, из-за сильного рассеяния на интерфейсе) и что ток утечки неосновных носителей как функция $|U|$ монотонно растет.

В большинстве случаев точность итерации 0.005 эВ по qU и ΔE_{Fpn} можно считать вполне достаточной.

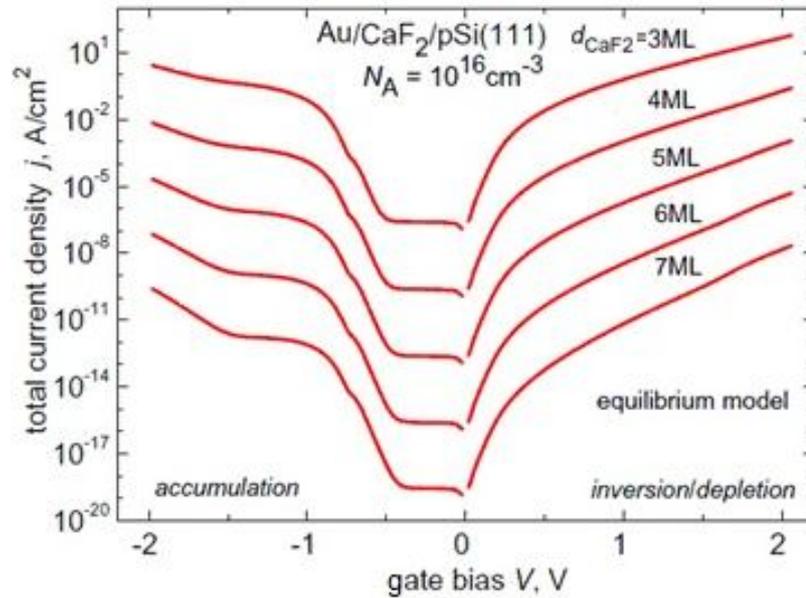


Рис. 3.3: ВАХ структур с фторидом, полученные в приближении $E_{Fp} = E_{Fn}$.

Представленный алгоритм и модели Раздела 3.1 были взяты за основу при расчетах вольт-амперных кривых МДП-структур Au/CaF₂/Si(111). Модели позволяют вычислять и вольт-фарадные кривые ($C = [C_1^{-1} + |\partial\phi_s/\partial Q_s|]^{-1}$, где C_1 – емкость диэлектрика, а $Q_s = q(N_s + N_{dop}w)$), так как находятся распределения заряда и потенциала. Подробные результаты будут показаны в Главе 4; здесь же в качестве примера приведем набор статических вольт-амперных характеристик, полученных в простом приближении $E_{Fp} = E_{Fn}$ (Рис. 3.3). Это приближение, стандартное для толстых диэлектриков, обычно далеко от реальности в

туннельных двухэлектродных (диодных) структурах. Однако краткое рассмотрение таких кривых представляет некий интерес: они дают общую информацию о форме ВАХ, порядках величины тока, изменении с толщиной и др.

На Рис. 3.3 виден резкий рост тока для обеих полярностей. Прослеживается увеличение характерных значений тока при уменьшении толщины d слоя фторида, как это и должно быть при туннельном механизме переноса заряда. Слабость роста j левее нуля объясняется тем, что вблизи режима плоских зон изменения напряжения на клеммах не приводят к заметному изменению смещения на диэлектрике (меняется напряжение на полупроводнике).

В последующих разделах этой главы будут конкретизированы дополнительные детали, в том числе и такие, которые были учтены при расчете для Рис. 3.3, но пока не обсуждались.

3.1.3. Моделирование фототранзисторного эффекта

Приведенные выше формулы для туннельных токов могут быть применены, в частности, к режиму обратного смещения (обеднение-инверсия) МДП-структуры на n-Si при наличии внешней подсветки с энергией фотонов, превышающей E_g кремния. В таких условиях имеет место генерация неосновных носителей в обедненной области, и из-за разности прозрачностей туннельных барьеров для электронов и дырок возможно усиление фототока, возникающего в системе. По сути, это означает эксплуатацию структуры в функции биполярного транзистора с туннельным МДП-эмиттером (Раздел 1.2), только управление осуществляется не током базы j_{ext} , а освещением. Использование описанных выше подходов позволяет теоретически рассмотреть фототранзисторный эффект в МДП-системе, в том числе с одновременным учетом деградации диэлектрика.

Выделим основные идеи, лежащие в основе такого моделирования, сделав акцент на особенностях, важных для структур с фторидом:

1) В случае кристаллического диэлектрика, каковым является CaF_2 , вероятность туннелирования в зону проводимости Si(111) должна быть рассчитана с учетом большой по величине поперечной компоненты волнового вектора (k_{\perp}). В контексте исследования транзистора это необходимо для получения правильных значений коэффициента инжекции туннельного МДП-эмиттера $\gamma_E = j_e/(j_e + j_h)$ и, в конечном итоге, усиления. Заметим здесь, что реально $j_e > j_h$, и именно поэтому предпочтительно работать с n-Si (в случае p-Si было бы $\gamma_E = j_h/(j_h + j_e) \ll 1$, что делает ситуацию неинтересной).

2) Обязательно вычисляется ток j_h туннельного переноса между металлом и валентной зоной полупроводника. Почти во всех более ранних исследованиях структур с CaF_2 дырочная компонента тока вообще не упоминалась. Однако, если бы j_h полностью отсутствовал, система не могла бы функционировать как биполярный транзистор, то есть не было бы возможности управлять ею, влияя освещением на зарядовое состояние. Для вычисления j_h используются обычные выражения типа (3-9).

3) Распределение приложенного напряжения V рассчитывается исходя из баланса неосновных носителей (3-14), а ни в коем случае не в приближении $E_{Fp} = E_{Fn}$, принятом на Рис. 3.3. При этом поступление дырок к границе Si/ CaF_2 обеспечивается, наряду с

термической генерацией $j_{th} = q(w-w|_{V=0})G \sim qwG$ в области объемного заряда, еще и фототоком, моделируемым нами как

$$j_{ph} = K \cdot w, \quad (3-17)$$

где K – коэффициент пропорциональности, а w – ширина обедненной области. Скорость термогенерации G составляет $10^{22} - 10^{23} \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$, иногда выше. Потери дырок происходят за счет туннельной утечки j_h и диффузии-дрейфа в объем j_{dd} (при $E_{Fp} < E_{Fn}$).

4) Дegrадация слоя диэлектрика моделируется путем искусственного добавления поправки к формуле для дырочной компоненты тока:

$$j_h^{deg} = j_h^{fresh} + \gamma \cdot U_{BE}, \quad U_{BE} = q^{-1}(E_{Fm} - E_{Fp}) \quad (3-18)$$

Здесь U_{BE} следует интерпретировать как напряжение база-эмиттер, поскольку в терминах биполярного транзистора металлический электрод – это эмиттер, а инверсный слой – база; коллекторное напряжение просто $U_{CE} = -V$. Такая поправка, будучи, безусловно, чисто формальной, отражает появление паразитных нетуннельных механизмов утечки. При этом нарастание их влияния в ходе дegrадации учитывается ростом фактора γ . Отметим также, что не исключено постепенное уменьшение скорости G вследствие релаксации интерфейса и приповерхностной области подложки.

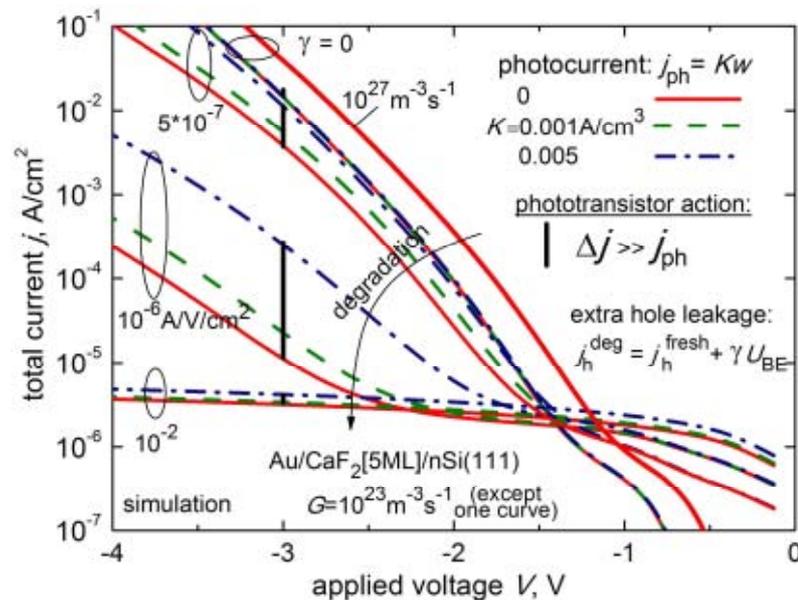


Рис. 3.4: Результаты моделирования фототранзисторного эффекта в структуре Au/CaF₂/nSi(111), в том числе с учетом дegrадации.

На Рис. 3.4 представлен пример результатов расчета ВАХ структур Au/CaF₂/n-Si в темноте и при подсветке. Кривые получены для «свежей» ($\gamma = 0$) структуры и для разных стадий ее дegrадации. Как следует из данных моделирования, темновые токи должны значительно снижаться при активации нетуннельных утечек, так как из-за них падает напряжение на диэлектрике $|U|$ при фиксированном смещении V . Фотоотклик Δj для наибольшей освещенности, задаваемой фототоком j_{ph} , во всех случаях помечен жирной вертикальной линией. При дegrадации чувствительность явно снижается (кривые

представлены в логарифмическом масштабе). При этом для полностью деградировавшей структуры разница Δj между темновой кривой и кривой, рассчитанной для заданной интенсивности света, равна величине фототока j_{ph} .

Укажем еще, что для «свежей» структуры фотоотклик может оказаться не слишком заметным, если реализуется ситуация насыщения $E_{Fp} < E_{Fn}$, когда значительная часть фототока расходуется на протекание тока j_{dd} в толще Si, экспоненциально нарастающего с разностью $E_{Fn} - E_{Fp}$. В таком случае, как следует из сказанного в Главе 1, влияние освещения на эту разность, а значит, и на $|U|$ будет слабым. Конкретно для $d = 5 \text{ ML}$ в представленном диапазоне напряжений V уже при $G \sim 10^{23} \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$ система находится в режиме $E_{Fp} < E_{Fn}$, но разность квазиуровней невелика; незначительная деградация выводит структуру из этого состояния. Для меньших толщин фторида и при том же G сразу оказалось бы $E_{Fp} > E_{Fn}$, а для бóльших насыщение было бы более глубоким. В последнем случае вполне реальна – хотя и не особо интересна – ситуация, когда деградация диэлектрика «помогает увеличить усиление».

3.1.4. Учет флуктуации толщины диэлектрика. Эффективная толщина

Наличие флуктуаций толщины диэлектрического слоя является очень серьезной и зачастую недооцениваемой проблемой. Особенно это касается пленок новых материалов, технология изготовления которых не отработана до уровня, сопоставимого с уровнем SiO₂. В результате расчетные характеристики приборов количественно не соответствуют измерениям, при хорошем качественном согласии.

Как было продемонстрировано данными АСМ-диагностики в Главе 2, толщина выращенных нами пленок фторида кальция чаще всего распределена по закону Гаусса (2-1). Это необходимо учесть при моделировании, хотя иногда применяют и более сложные законы типа гамма-распределения [116]. Для эпитаксиальных пленок (грубо – и для SiO₂) имеет место $\sigma_d \approx rms$, причем если rms измерено для слоя того же материала толщины d_{rms} , отличной от d_n , то ориентировочно следует считать, что $\sigma_d = rms \cdot (d_n/d_{rms})^{1/2}$.

Обычно проводимость инверсионного или обогащенного слоя достаточно высока, так что положение (квази-)уровня Ферми приповерхностной квантовой ямы может считаться одинаковым по всей площади структуры. Однако локальное напряжение на диэлектрике U , в отличие от E_{Fp} и E_{Fn} , будет различным для разных локальных толщин d . Вследствие этого производится «взвешивание» каждой компоненты тока:

$$j_{elh} = \int_0^{+\infty} j_{elh}(d, U(d)) \Gamma(d, d_n, \sigma_d) \delta d. \quad (3-19)$$

Аналогичной процедуре подлежат также j_{th} и j_{ph} , поскольку ширина области обеднения зависит от d .

«Взвешивание» по Гауссу, элементарное по сути, часто оказывается весьма трудоемким действием. Но в некоторых случаях достаточно ввести эффективную толщину, как, например, делалось в работе [117]:

$$d_{eff} = d_n - \eta \sigma_d^2, \quad (3-20)$$

где параметр η подлежит подбору. Затем с d_{eff} следует оперировать как с толщиной однородного слоя. В основе такого подхода лежит грубое приближение $j(d) \sim \exp(-2\kappa d)$ для зависимости локальной плотности тока от толщины ($\kappa = (2m_e\chi)^{1/2}\hbar^{-1}$). После интегрирования ее в пределах $-\infty \dots +\infty$ с функцией Гаусса как раз и получится $\exp(-2\kappa(d_n - \eta\sigma_d^2))$.

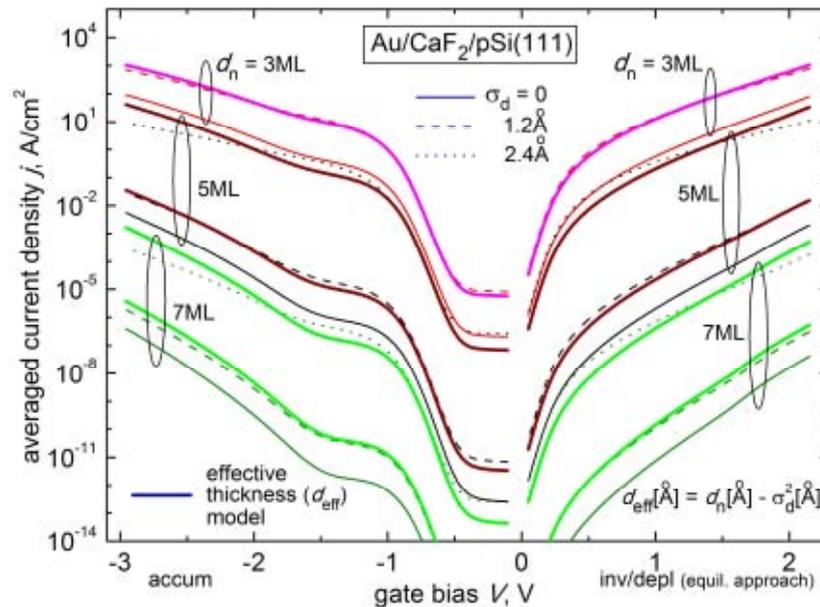


Рис. 3.5: Вычисление тока в модели эффективной толщины CaF₂ и подбор параметра η .

В качестве характерной высоты барьера χ для системы CaF₂/Si(111) можно взять величину ~ 3 - 3.5 эВ. При этом учитывается, что типичные напряжения на слое фторида составляют около 1 Вольта и что барьер для дырок соизмерим с барьером для электронов (последнее будет пояснено в Параграфе 3.3.2). При реалистичных вариациях χ получаем $\eta \sim 0.95 \div 1.00$, если величины d_n , σ_d и d_{eff} в (3-20) выражены в ангстремах. Как видно на Рис. 3.5, выбор «круглого» значения $\eta = 1$ обеспечивает хорошее соответствие, кроме, отчасти, наклона кривой. Для определенности, вычисления проводились в «равновесной» модели (англ.: equilibrium approach) $E_{\text{Fp}} = E_{\text{Fn}}$. Заметим, что эффект флуктуаций для CaF₂ при том же σ_d более силен, чем для SiO₂ – в случае окисла было $\eta = 0.5$, что связано с меньшей ($0.42m_0$) эффективной массой [117].

Использование эффективной толщины существенно упрощает все вычисления, что особенно важно при имплементации туннельных моделей в промышленные симуляторы МДП-приборов.

3.2. Случай туннелирования через очень широкозонный изолятор

Для случая диэлектрика с очень большой шириной запрещенной зоны, каким является CaF₂ ($E_{\text{gl}} = 12.1$ эВ), при вычислениях следует считать, что перенос заряда осуществляется только через «верхний» барьер. Именно он всегда выбирается в качестве «более слабого» в формуле (3.10), как если бы разрыв валентной зоны на границе был бесконечным. При этом туннельный транспорт дырки интерпретируется как транспорт электрона в обратном направлении, а выражение для вероятности туннелирования (3.10), переписанное в виде интеграла

$$T(E, k_{\perp}^2) = \exp \left[-2\hbar^{-1} \int \sqrt{2m_e (E_{cl}(z) - E + \hbar^2 k_{\perp}^2 / 2m_e)} dz \right], \quad (3-21)$$

применимо при вычислениях как j_e , так и j_h . Здесь m_e – изотропная масса электрона в CaF_2 , а E_{cl} – энергия края зоны проводимости фторида. Диаграмму, соответствующую случаю широкозонного изолятора, с обозначениями, фигурирующими в формулах, см. на Рис. 3.6.

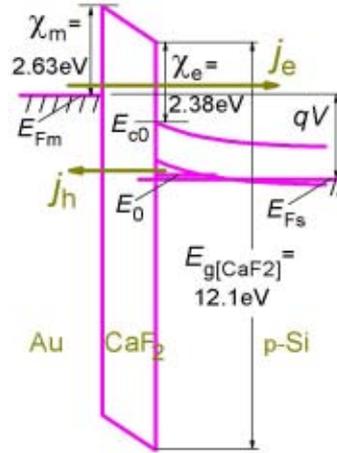


Рис. 3.6: Энергетическая диаграмма МДП-структуры с очень широкозонным диэлектриком (CaF_2); протекание обеих компонент тока определяется верхним барьером.

После интегрирования по z в формуле (3-21) получаем:

$$T(E, k_{\perp}^2) = \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m_e}d}{3\hbar qU} \left(\left(\chi_e - (E - E_{c0}) + \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_e} \right)^{3/2} - \left(\chi_e - (E - E_{c0}) - qU + \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_e} \right)^{3/2} \right) \right] \quad (3-22)$$

где напряжение на диэлектрике U считается отрицательным в ситуации Рис. 3.6. Если выражение, возводимое в степень $3/2$, меньше нуля, то оно искусственно обнуляется.

Соответственно, нередко используемое допущение, что дырки туннелируют через нижний барьер (оно давало бы ничтожные значения j_h) подлежит устранению. Заметим, что, помимо количественных изменений, такой «однозонный» характер транспорта приводит и к любопытной особенности поведения туннельной составляющей валентная зона – металл при $V < 0$ (Рис. 3.6). А именно, как показывают расчеты, у нее как функции напряжения на слое фторида имеется максимум [11, А3]. Действительно, с ростом $|U|$ растет концентрация индуцированных у интерфейса дырок, но при этом снижается вероятность прохождения для энергий вблизи края E_{v0} валентной зоны Si у границы с CaF_2 . Однако на самом деле спад $j_h(|U|)$ слаб [11, А3], и на практике небольшие нетуннельные добавки, скорее всего, сделают зависимость j_h монотонной.

3.3. Особенности вычисления туннельного тока в МДП-структуре с кристаллическим диэлектриком на кремнии (111)

3.3.1. Специфика ситуации. Ранее применявшиеся подходы

Стандартные формулы для туннельных токов, приведенные выше, предполагают интегрирование по полной энергии E и по поперечной компоненте E_{\perp} энергии частиц в

полупроводнике. В связи с этим для использования вероятности туннелирования T при расчете токов необходим переход от k_{\perp} к E_{\perp} . Обычно он делается как $k_{\perp}^2 = 2m_{e|h\perp}E_{\perp}\hbar^{-2}$, где $m_{e|h\perp}$ – масса электрона или дырки для Si в плоскости интерфейса. Но такой переход правомерен только при параболических зонах дисперсии в полупроводнике, при условии отсутствия поперечного смещения минимума зоны от нуля в k -пространстве. Такая ситуация реализуется для дырок, а также для двух из шести электронных долин в Si(100) и двух (по сути, одной, так как это на границе зоны Бриллюэна) из восьми в Ge(111); при этом туннелирование происходит с малыми k_{\perp} .

Случай же туннелирования электронов из зоны или в зону проводимости Si(111) совершенно иной. Все шесть долин при ориентации (111) становятся эквивалентными, причем волновой вектор k_0 минимума каждой из них, равный по модулю

$$k_0 = \frac{2\pi}{a} \cdot \Delta, \quad (3-23)$$

где $a = 0.543$ нм – постоянная решетки, $\Delta \approx 0.85$ – удаление минимума от Γ -точки в единицах $2\pi/a$, имеет очень большую «поперечную» составляющую $k_{0\perp}$ (Рис. 3.7). Ее присутствие практически равносильно снижению энергии туннелирующего электрона на величину $\hbar^2 k_{0\perp}^2 / 2m_0$ (порядка 2.44 эВ), что должно радикально уменьшать вероятность туннелирования, если оно происходит вблизи минимума.

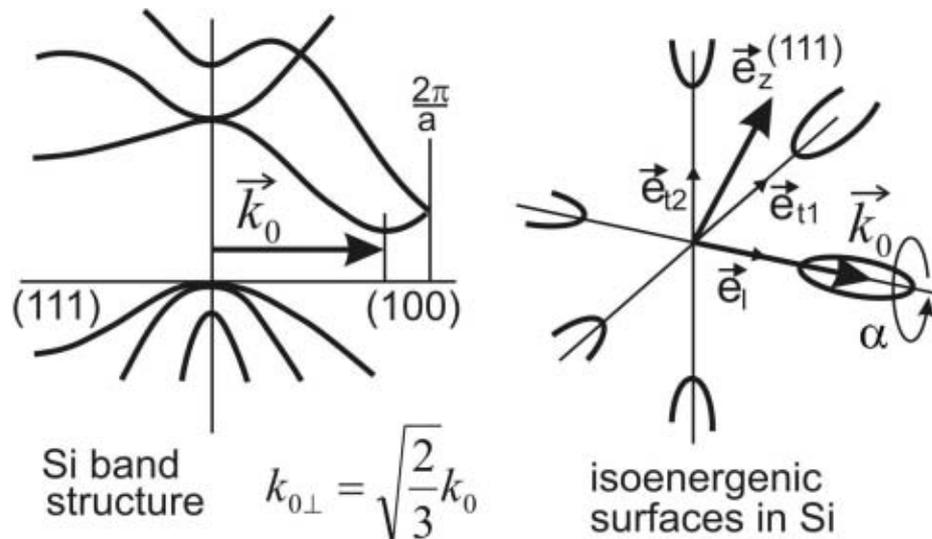


Рис. 3.7: Фрагменты зонной структуры и изоэнергетических поверхностей для Si.

Впрочем, в МДП-структурах с аморфными диэлектриками, такими как SiO_2 , HfO_2 , La_2O_3 , значительных различий в токах между ориентациями (111) и (100) не отмечалось, что давало основания рассматривать кремний фактически как прямозонный материал, всегда неявно полагая $k_0 = 0$. По всей видимости, в случае аморфных диэлектриков на Si(111) происходит релаксация большого k_{\perp} на интерфейсе [118].

Однако игнорирование $k_0 \neq 0$ для кремния при моделировании ВАХ МДП-структур с фторидом приводило к завышению токов на несколько порядков, вследствие завышения значений вероятности туннелирования при таком подходе [119,A2]. В результате

выяснилось, что применительно к случаю МДП-структур с кристаллическим изолятором CaF_2 , изготавливаемых на $\text{Si}(111)$, компоненту k_{\perp} необходимо учитывать корректно.

В качестве первого шага в этом направлении в работе [11] была введена поправка на сдвиг минимума зоны проводимости:

$$k_{\perp}^2 = \frac{2m_{e\perp}E_{\perp}}{\hbar^2} + k_{0\perp}^2. \quad (3-24)$$

В этом виде k_{\perp} подставлялось в формулы для вероятности туннелирования, и аргументами T становились E и E_{\perp} . Таким методом удалось грубо учесть снижение вероятности из-за $k_{0\perp}$ и получить удовлетворительные результаты при малых напряжениях, когда в переносе задействуются состояния только вблизи минимума зоны проводимости.

Но простой сдвиг никак не учитывает различий в вероятности туннелирования из разных состояний с заданной энергией E и ее составляющей E_{\perp} , которые нарастают при увеличении энергии. Поэтому в данной работе предлагается усреднять вероятности туннелирования по всем состояниям в k -пространстве [A2, A5].

3.3.2. Учет сохранения поперечной компоненты волнового вектора

Методически наиболее честным способом вычисления электронного туннельного тока при наличии описанных усложнений был бы отказ от использования формул для тока, предполагающих интегрирование по E_{\perp} , в пользу общих формул с интегрированием по компонентам волнового вектора вида:

$$j = \frac{q}{4\pi^3\hbar} \cdot \int (f_s(E) - f_m(E)) dE \iint T(E, k_{\perp}^2) d^2\vec{k}_{\perp}. \quad (3-25)$$

В процессе работы формула (3-25) нами применялась, но в целом такой подход слишком сложен. Кроме того, формулы (3-7) – (3-9) являются настолько традиционными и настолько общепринятыми, что представлялось целесообразным попытаться все же применить их и в случае структур с фторидом.

С этой целью проводится модификация туннельной вероятности. Волновой вектор, в том числе его поперечная компонента, рассматривается как функция трех аргументов: E , E_{\perp} и угла α , конкретизирующего состояние в k -пространстве. Тогда эффективная вероятность туннелирования запишется как среднее значение по всем состояниям в k -пространстве с заданной парой E, E_{\perp} :

$$T^*(E, E_{\perp}) = \left\langle T(E, k_{\perp}^2(E, E_{\perp}, \alpha)) \right\rangle_{\alpha}. \quad (3-26)$$

Математически усреднение производится через интегрирование

$$T^*(E, E_{\perp}) = \frac{\sum \int T(E, k_{\perp}^2(E, E_{\perp}, \alpha)) \xi(E, E_{\perp}, \alpha) d\alpha}{\sum \int \xi(E, E_{\perp}, \alpha) d\alpha} \quad (3-27)$$

в пределах $0 \dots 2\pi$. При этом сумма учитывает ветвление. При практических вычислениях и в числителе, и в знаменателе просто делается суммирование с эквидистантным шагом по углу. Функция ζ играет роль веса, учитывающего неодинаковость вероятности занятия частицей различных состояний [A2]. В целом роль ζ не слишком велика, и зависимость T от угла оказывается более сильной.

Рассмотрим подробнее нахождение величины $k_{\perp}(E, E_{\perp}, \alpha)$. Пусть k_l и k_t — компоненты волнового вектора электрона в главных осях эллипсоида энергии в кремнии. Смысл этих величин очевиден из записи $\mathbf{k} = (k_0 + k_l)\mathbf{e}_l + k_t \cos\alpha\mathbf{e}_{t1} + k_t \sin\alpha\mathbf{e}_{t2}$, где орт \mathbf{e}_l соответствует оси эллипсоида, орт \mathbf{e}_{t1} сонаправлен с лучом отсчета α , а $\mathbf{e}_{t2} = \mathbf{e}_l \times \mathbf{e}_{t1}$ (см. Рис. 3.7, справа). Тогда, если k_l, k_t известны, квадрат k_{\perp}^2 вычисляется с помощью равенства

$$k_{\perp}^2 = \frac{2}{3}(k_0 + k_l)^2 + \frac{4}{\sqrt{18}}(k_0 + k_l)k_t \sin\alpha + k_t^2(1 - \frac{2}{3}\sin^2\alpha), \quad (3-28)$$

получающегося как $k_{\perp}^2 = k^2 - k_z^2$ с использованием перехода от ортов $\mathbf{e}_l, \mathbf{e}_{t1}, \mathbf{e}_{t2}$ к ортам $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ (их явный вид см. в [A2]).

Для определенности здесь временно положим $E_{c0} = 0$. При фиксированных E, E_{\perp}, α компоненты волнового вектора k_l, k_t определяются из равенства

$$E_{\perp} = E - \frac{\hbar^2(k_z - k_{0z})^2}{2m_z} = E - \frac{\hbar^2}{2m_z} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}k_l - \frac{2}{\sqrt{6}}k_t \sin\alpha \right)^2 \quad (3-29)$$

с подстановкой в него выражения

$$k_t = \sqrt{\frac{2m_t}{\hbar^2} \left(E - \frac{\hbar^2 k_l^2}{2m_l} \right)}. \quad (3-30)$$

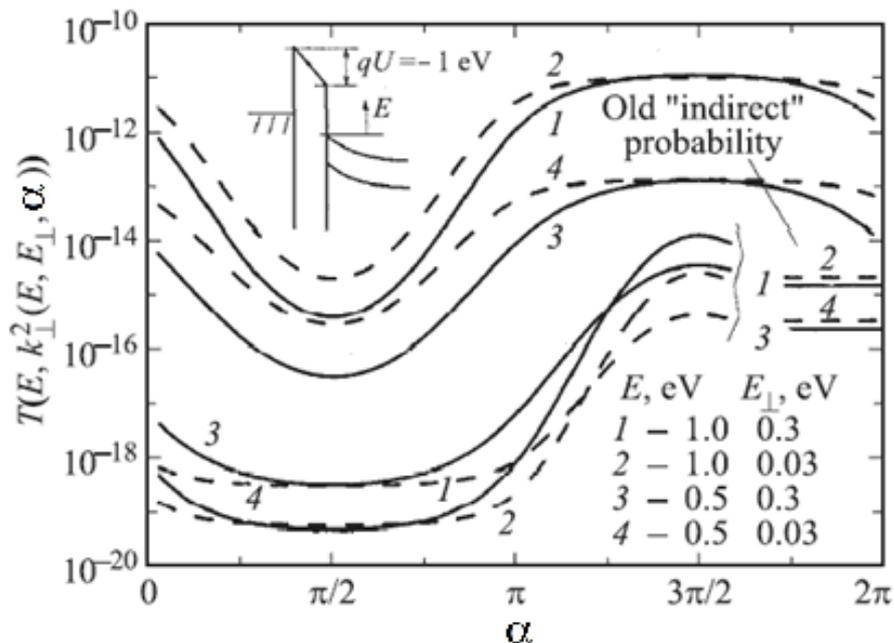


Рис. 3.8: Зависимости вероятности туннелирования от состояния в k -пространстве, задаваемого углом α при выбранных E и E_{\perp} .

В результате получаются квадратные уравнения, дающие два решения (ветвление) для k_{\parallel} , а затем определяются соответствующие им значения k_{\perp} . Масса m_z при этом равна $3m_1m_t(m_t + 2m_1)^{-1}$, где $m_1 = 0.92m_0$ и $m_t = 0.19m_0$ обозначают продольную и поперечную (в главных осях) массы электрона в кремнии.

На Рис. 3.8 представлены примеры рассчитанных зависимостей вероятности $T(E, k_{\perp}^2(E, E_{\perp}, \alpha))$. Наличие двух групп кривых обусловлено наличием двух состояний в k -пространстве с заданными E, E_{\perp}, α ; реально существенны лишь ветви, отвечающие бóльшим вероятностям. Горизонтальными линиями у правой границы рисунка отмечены вероятности, получаемые в прежней модели (3.24) без усреднения по углу α (old "indirect"). Как и следовало ожидать, T сильно изменяется, причем влияние α наиболее ярко выражено при увеличении E и/или E_{\perp} .

На Рис. 3.9 проведено сравнение результатов вычислений электронного туннельного тока j_e , полученных через усреднение $\langle T(E, E_{\perp}, \alpha) \rangle$, используемое в данной работе (New), и с использованием ранее применявшихся методик, описанных выше (Old "direct" — игнорирование зонной структуры кремния, Old "indirect" — простой сдвиг без усреднения). По горизонтальной оси отложено напряжение на диэлектрике.

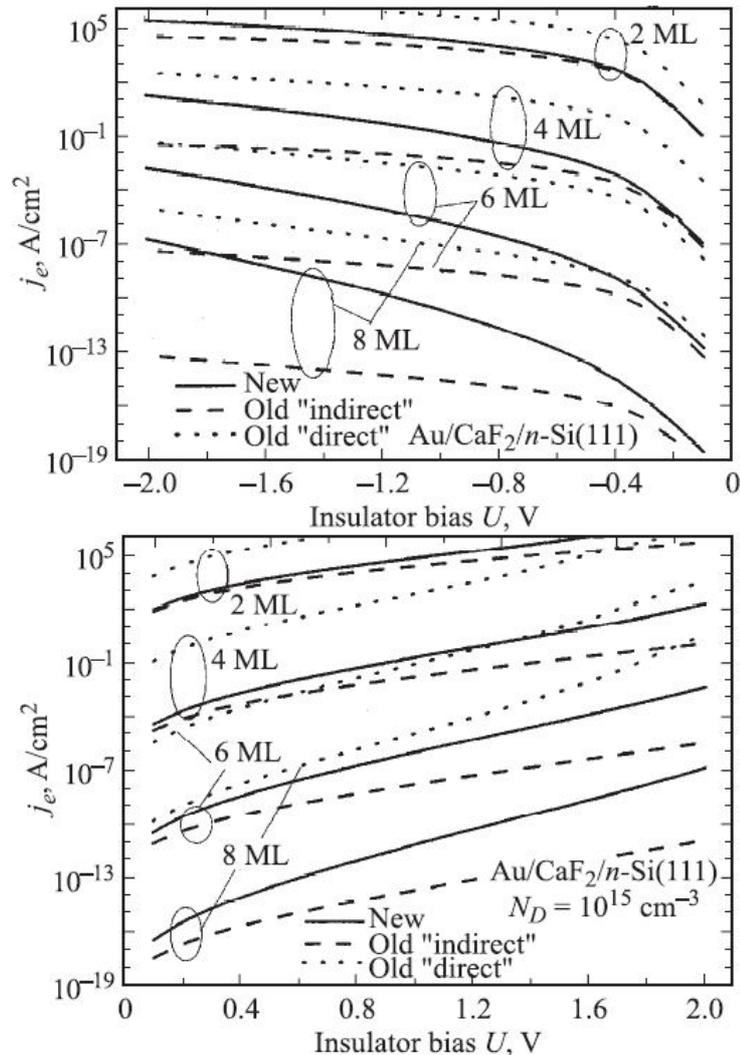


Рис. 3.9: Рассчитанные зависимости электронного тока от напряжения на диэлектрике для режима обеднения-инверсии (сверху) и обогащения (снизу). Принято $E_{Fp} = E_{Fn}$.

Как и следовало ожидать, для обоих режимов модель $k_{0\perp} = 0$ дает существенно завышенные значения j_e . Однако в случае обеднения-инверсии n-Si (Рис. 3.9, сверху) разница между токами, полученными с $k_{0\perp} = 0$ и по новой модели, явно уменьшается при повышении напряжения на диэлектрике. Такое поведение объясняется тем, что при высоких значениях $|U|$ в переносе электронов из Au задействуются состояния в кремнии с высокими энергиями по отношению к энергии края зоны проводимости E_{c0} . В результате при определенных углах α поперечный волновой вектор k_{\perp} может оказаться небольшим по величине. Если же сравнивать старую модель с простым сдвигом с новой моделью, использующей усреднение, то в режиме обеднения-инверсии n-Si имеется неплохое сходство при малых напряжениях U . Однако при повышении $|U|$ старая модель оказывается несостоятельной, что особенно заметно для толстых пленок CaF₂, когда вклад в ток состояний с высокими по отношению к краю зоны проводимости энергиями становится больше. Именно в таком случае усреднение по состояниям с различными α приобретает решающее значение и приводит к заметному эффективному увеличению вероятности туннелирования. Для режима обогащения приповерхностной области электронами (Рис. 3.9, снизу) имеют место схожие тенденции. Однако там различие между кривыми, полученными по новой модели и в рамках модели простого сдвига, менее выражено. Дело в том, что энергии электронов в квантовой яме, отсчитываемые от дна зоны проводимости кремния E_{c0} , существенно ниже энергий состояний, задействованных в переносе при обратной полярности.

Для случая туннелирования электронов из квантовой ямы (обогащение в n-Si или инверсия в p-Si) может быть целесообразным производить усреднение вероятности не только по состояниям k -пространства, но и по координатам z , учитывая то обстоятельство, что значительная часть носителей локализована на некотором расстоянии от интерфейса [112]. Это делается путем дополнительного интегрирования с учетом нормированного распределения $\zeta(z)$ частиц по координате в глубь кремния:

$$T^{**}(E, E_{\perp}) = \int \langle T(E, k_{\perp}^2(E - E_c(z), E_{\perp}, \alpha)) \rangle_{\alpha} \zeta(z) dz \quad (3-31)$$

по классически разрешенной области в яме. Здесь $E_{\perp} = E - E_{c0} - E_0$, а E_c обозначает край зоны проводимости Si. Можно положить $\zeta(z)$ обратно пропорциональной скорости в точке с координатой z на уровне E_0 . Однако необходимость этих действий неоднозначна.

Полученное значение T^* или T^{**} подставляется в формулы (3-7) – (3-9) на место T .

Вследствие обсужденного снижения вероятности из-за поперечного волнового вектора, барьер CaF₂/Si(111) для электронов, эффективно, может быть соизмеримым с барьером для дырок (для которых он, в чистом виде, на E_g выше, но значения k_{\perp} малы). Выбор заметно большей, чем χ_e , «характерной» высоты барьера в Параграфе 3.1.4 был связан как раз с этой особенностью.

В порядке замечания, отметим, что поднятые в этом разделе проблемы позволяют ощутить нечеткость физического смысла величины E_{\perp} (в отличие от k_{\perp}) при усложнении структуры зон. В еще более сложных непараболических случаях вычленение E_{\perp} стало бы вообще невозможным.

3.3.3. Упрощенная формула для вероятности туннелирования

Описанная модель туннелирования, предполагающая усреднение вероятности (3-26), может оказаться слишком трудоемкой, особенно для использования в промышленных симуляторах, которые и так задействуют большие вычислительные ресурсы. В связи с этим для имплементации в симулятор необходимо максимально простое, пусть даже искусственное, выражение для вероятности прохождения, учитывающее, тем не менее, наличие большого поперечного волнового вектора k_{\perp} в случае туннелирования через слой фторида кальция.

Такое выражение можно предложить, приняв, что наличие k_{\perp} , различного для разных состояний с заданными величинами E и E_{\perp} , эффективно, эквивалентно некоему сдвигу ΔE энергии туннелирующих электронов. Наибольшее значение сдвига ($\Delta E_0 = 2.44$ эВ [A11]) реализуется для $E - E_{c0} = E_{\perp} = 0$, а с ростом энергии ситуация приближается к прямоzonному случаю ($\Delta E \rightarrow 0$). При этом усложнение зонной структуры при высоких энергиях исключает математическую обоснованность (если строго настаивать на такой обоснованности, то нет альтернативы интегрированию по волновым векторам, формула (3-25)). В итоге, вероятность для $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ запишем как

$$T^{*adapted}(E, E_{\perp}) = \exp\left[-2\hbar^{-1} \int \sqrt{2m_e(E_{cf}(z) - E + m_{\perp}m_e^{-1}E_{\perp} + m_0m_e^{-1}\Delta E(E))} dz\right], \quad (3-32)$$

где для зависимости $\Delta E(E)$ предлагается эмпирическое соотношение

$$\Delta E = \Delta E_0 \exp(-(E - E_{c0})/E_s). \quad (3-33)$$

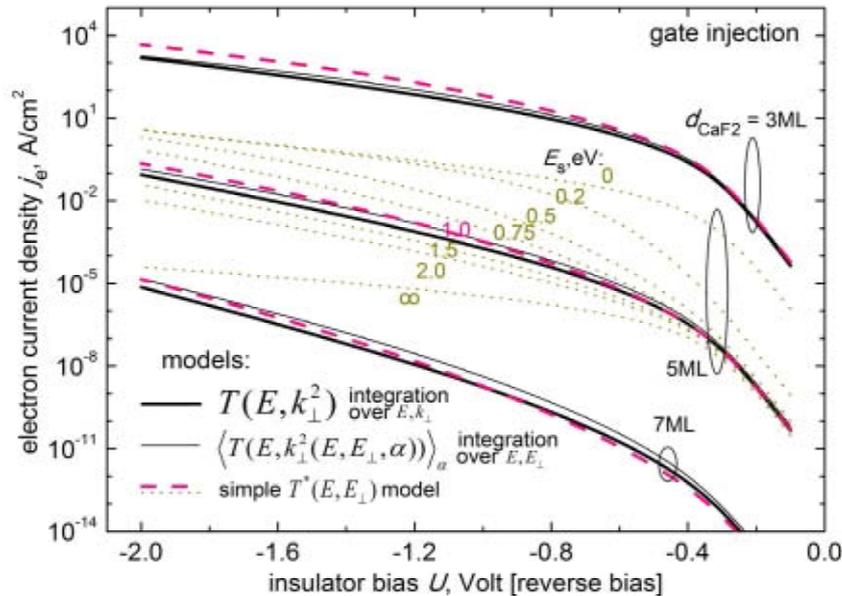


Рис. 3.10: Подбор параметра E_s , характеризующего сдвиг энергии туннелирующих в $\text{Si}(111)$ электронов.

Выражение (3-32) подставляется в формулы для туннельного тока типа (3-7) – (3-9). Такие вычисления в сопоставлении с результатами, полученными с использованием

формул (3.25) или (3-26), дают для параметра E_s оптимальное значение 1.0 эВ. Причем, как показано на Рис. 3.10, достигается очень близкое соответствие во всем практически важном диапазоне параметров и режимов. Тип легирования на Рис. 3.10 несущественен, поскольку аргументом там выступает напряжение U на CaF_2 . Заметим, что с $\Delta E = 0$ соотношение (3-32) приняло бы «традиционный» вид, хорошо известный из многих работ по туннельным МДП-структурам [119-120] и отвечающий модели $k_{0\perp} = 0$. Если же на место ΔE подставить ΔE_0 , то вернемся к модели постоянного сдвига (Параграф 3.3.1).

Следует отметить, что для целей имплементации в промышленный симулятор упрощенную формулу (3-32) разумно использовать в сочетании с моделью эффективной толщины, которая была описана в Параграфе 3.1.4.

3.4. Использование промышленных симуляторов

3.4.1. Актуальность задачи адаптации программ для случая CaF_2

Изложенные выше подходы к расчетам электрических характеристик туннельных МДП-структур $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ – и в полном виде, и с упрощениями – были использованы в рамках лабораторных прототипов программ. Написание таких программ, безусловно, обеспечило максимально гибкую теоретическую поддержку простым экспериментам и имело методическую ценность. И, если бы выход на уровень создания приборов с пленками CaF_2 оценивался как дело отдаленного будущего, такими вычислительными средствами можно было бы ограничиться.

Однако результаты, достигнутые в технологии роста слоев фторида кальция на кремнии, таковы, что перспективы применения данного материала в реальных промышленных устройствах представляются вполне актуальными. Это естественным образом выдвигает ряд новых задач в сфере моделирования, а именно задач адаптации имеющихся моделей для использования в промышленных программах-симуляторах. По сути, речь идет о переходе от «кустарного» к профессиональному моделированию (что, быть может, не так важно для образцов в настоящей работе, но станет абсолютно необходимым даже при небольшом усложнении конфигурации прибора). Как мы видели, случай туннелирования через слои CaF_2 , выращенные на $\text{Si}(111)$, принципиально отличается, к примеру, от случаев переноса заряда через аморфные оксиды, поэтому имплементация опции « CaF_2 » в уже разработанные симуляторы является нетривиальной задачей. Для этого недостаточно просто заменить физические параметры барьеров, а необходимо модифицировать имеющиеся формулы для вероятностей туннелирования и туннельных токов, которые уже «вшиты» в симулятор для моделирования структур с традиционными диэлектриками. В нашем случае это делается путем использования упрощенных формул для вероятности и эффективной толщины (3-32) и (3-20). В ходе работы были впервые получены результаты моделирования структур с фторидом кальция с применением промышленных симуляторов², которые будут представлены в следующей главе.

² Моделирование с использованием профессиональных симуляторов проводилось во время командировки в г.р. Вена, Австрия, при содействии сотрудников Institute for Microelectronics (TU Wien).

Моделирование полупроводниковых приборов с помощью симуляторов в общем случае основано на численном решении транспортного уравнения Больцмана для электронов и дырок [84]. Спектр задач включает в себя рассмотрение процессов, связанных как с равновесными, так и с неравновесными носителями.

В настоящей работе проводилось моделирование туннельных токов через слои CaF_2 , моделирование основных характеристик гипотетических полевых транзисторов с фторидом кальция в качестве подзатворного диэлектрика, а также исследование эффектов разогрева в канале таких транзисторов. Для решения первых двух задач использовался симулятор Minimos-NT [81]. Но данный симулятор имеет ограничения по длине канала исследуемого устройства (не менее 100 нм) и использует только равновесные фермиевские функции распределения, не учитывающие эффекты, связанные с разогревом носителей. Поэтому для решения третьей задачи было необходимо использовать симуляторы более высокого уровня. На этапе отладки методики моделирования, проводимой на примере стандартных транзисторов с диоксидом кремния, использовался стохастический симулятор MONJU [82]. Однако этот симулятор для решения уравнения Больцмана использует метод Монте-Карло, что сопряжено с большой затратой вычислительных мощностей. В связи с этим, для моделирования эффектов разогрева в канале полевого транзистора с фторидом кальция использовался еще более совершенный детерминистический симулятор ViennaSHE [83], решающий транспортное уравнение путем разложения на сферические гармоники.

Ниже будут рассмотрены основные детали работы с этими симуляторами, а также «заложенные» в симуляторы физические модели.

3.4.2. Детали работы с симулятором Minimos-NT

Промышленный симулятор Minimos-NT для решения транспортного уравнения Больцмана использует две основные схемы: модель дрейфа-диффузии (англ.: drift-diffusion model) и гидродинамическую транспортную модель (англ.: hydrodynamic transport model). Основными уравнениями, решаемыми в симуляторе самосогласованно с уравнением Больцмана, являются уравнение Пуассона и уравнения непрерывности для электронов и дырок, которые в явном виде выписаны в [81]. Неизвестные величины – потенциал и концентрации электронов и дырок.

В модели дрейфа-диффузии для подстановки в уравнения Пуассона и непрерывности используются хорошо известные выражения для плотности тока [81], которые могут быть выведены из базовых принципов термодинамики [86]. Гидродинамическая транспортная модель расширяет модель дрейфа-диффузии путем рассмотрения возможности отличия температуры носителей от температуры решетки. Для этого вводятся уравнения баланса средней энергии носителей [81].

Перед началом моделирования создается шаблон соответствующего устройства, который используется симулятором для получения исходных данных. Устройство делится на сегменты (затвор, сток, исток, подзатворный диэлектрик и т.д.), для каждого из которых указываются основные физические параметры (тип материала, уровень легирования, диэлектрическая проницаемость и др.), как показано на Рис. 3.11.

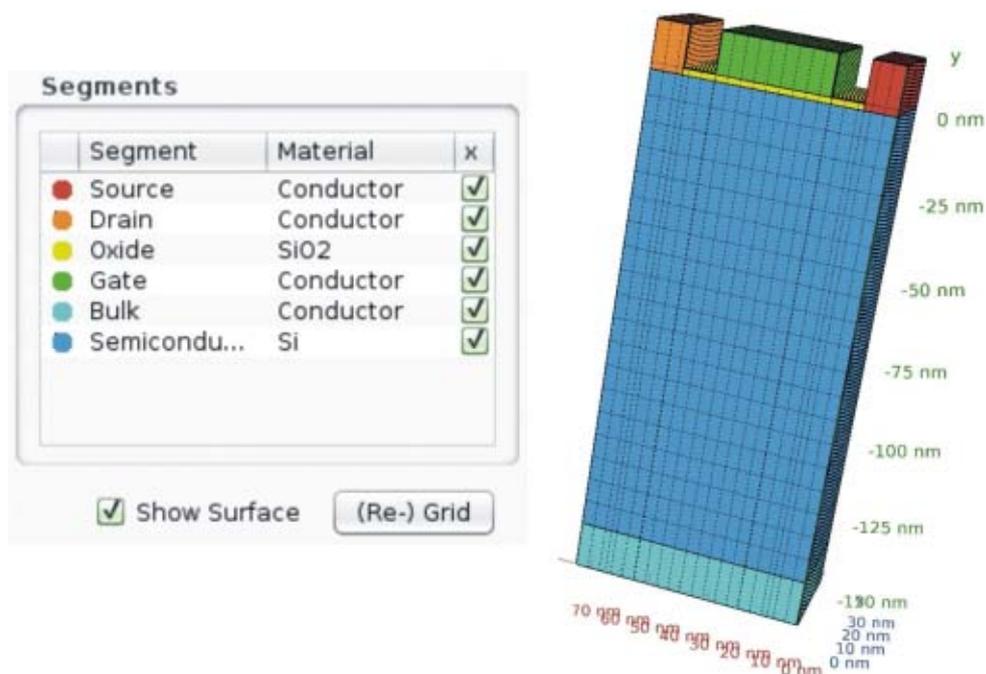


Рис. 3.11: Сегментация исследуемого устройства и наложение сетки дискретизации в промышленном симуляторе Minimos-NT.

Дифференциальные уравнения задаются и решаются как для каждого сегмента в отдельности, так и для границ раздела между сегментами, в зависимости от материалов, необходимости тех или иных уравнений и активированных физических моделей. В результате получается система уравнений в частных производных, описывающая процессы транспорта носителей в исследуемом устройстве и содержащая соответствующие параметры. Для решения такой системы необходима пространственная дискретизация, которая выполняется посредством введения геометрической сетки разбиения (см. Рис. 3.11). Во многих случаях целесообразно использовать сетку с неравномерным шагом, когда он достаточно велик в толще сегментов структуры и резко уменьшается вблизи границ раздела.

Для удобства работы с симулятором в него встроены упрощенные итерационные схемы, которые могут быть использованы в зависимости от выбранной модели или исследуемой структуры. Например, итерационная схема модели дрейфа-диффузии, используемая для n-канального транзистора, по умолчанию рассматривает транспортные уравнения только для электронов, что существенно ускоряет вычисления. А часто используемая схема градиента концентрации (англ.: density gradient), расширяет модель дрейфа-диффузии, добавляя уравнения для учета градиента концентрации носителей.

Помимо стандартных моделей, в симулятор до начала работы уже было встроено большое число дополнительных функций, в частности, функция «туннелирование»: есть модели Фаулера-Нордгейма [87] либо Тсу-Эсаки [89]. В нашем случае для транспорта носителей через слои фторида кальция за основу берется вторая модель, которая предназначена для описания прямых (происходящих через трапецеидальный барьер) туннельных переходов. В модели Тсу-Эсаки – по умолчанию – используются формулы для плотности тока типа (3-7) – (3-9) и WKB-приближение для вероятности туннелирования, однако учет сохранения поперечной составляющей волнового вектора

там отвечает только случаю $k_0 = 0$. Как уже упоминалось, для имплементации опции «CaF₂» мы заменяем стандартную формулу для вероятности туннелирования, приведенную в [81], формулой (3-32).

Следует оговорить, что симуляторы не делают вычислений энергии дискретных приповерхностных уровней. Вместо этого вводятся квантовые коррекции, учитывающие снижение плотности состояний и позволяющие правильно рассчитывать поверхностный потенциал ϕ_s . Такой подход влечет и некоторые изменения вида туннельных формул. Например, вместо выражения (3.9) будет

$$J_{vm}^{simulator} = \frac{4\pi q v_{h\perp} m_{h\perp}}{h^3} \int_{-\infty}^{E_{v0}} \xi(E)(f_{sp}(E) - f_m(E))dE \int_0^{E_{v0}-E} T(E, E_{\perp})dE_{\perp} \quad (3-34)$$

или, аналогично, для тока из зоны проводимости:

$$J_{cm}^{simulator} = \frac{4\pi q v_{e\perp} m_{e\perp}}{h^3} \int_{E_{c0}}^{+\infty} \xi(E)(f_{sn}(E) - f_m(E))dE \int_0^{E-E_{c0}} T^{*adapted}(E, E_{\perp})dE_{\perp} \quad (3-35)$$

Функция коррекции $\xi(E)$ стремится к нулю вблизи дна ямы и к единице вблизи ее краев или для энергий вне ямы. Отличия в величинах токов, связанные с такими изменениями, весьма малы (как было проверено для приборов с SiO₂). Отметим еще, что в структурах с затвором из polySi при высоких напряжениях на диэлектрике имеет место энергетическое перекрытие валентной зоны polySi с зоной проводимости Si или наоборот. Для такой компоненты тока используется выражение (3-7a).

При моделировании характеристик транзисторов с фторидом кальция в качестве подзатворного диэлектрика необходимо также учесть, что концентрация поверхностных состояний на интерфейсе N_{it} может быть не настолько мала, как в системе Si/SiO₂. Это приводит к снижению подвижности носителей в канале транзистора, которое описывается стандартной моделью, уже имплементированной в Minimos-NT [81,90]:

$$\mu^* = \frac{\mu_0}{1 + \alpha_{ref} N_{it} \exp(-r / r_{ref})}, \quad (3-36)$$

где μ_0 – подвижность при идеальной границе, а α_{ref} и r_{ref} – параметры, определяющие величину эффекта и длину, на которой носитель, находящийся на расстоянии r от интерфейса, «чувствует» ловушку.

Запуск симулятора Minimos-NT возможен как из командной строки, так и через графический интерфейс, разработанный GTS Frameworks. В первом случае для задания параметров структуры, выбора моделей и подключения дополнительных функций необходимо вручную модифицировать соответствующий код, что не слишком удобно. Однако этот способ незаменим, когда необходимо проводить многодневные вычисления на удаленных вычислительных мощностях (кластерах). Если же для вычислений достаточно ресурсов персонального компьютера, то, как правило, используют графический интерфейс, позволяющий задавать все необходимые параметры и выбирать модели. Пример диалогового окна графического интерфейса Minimos-NT представлен на

Рис. 3.12, где выбор параметров соответствует вычислению простейших характеристик полевого транзистора с учетом градиента концентрации (активирована функция градиента концентрации (DG)). В примере на затвор подается напряжение от 0 до 8 В, количество шаговых точек выбрано равным 80. Вычисление транзисторных характеристик производится для трех разных напряжений сток-исток: напряжение на истоке поддерживается равным нулю, а на стоке варьируется от 0.6 до 1 В с шагом 0.2 В. Фрагмент, показывающий отображение результатов в диалоговом окне, вставлен в правую верхнюю часть Рис. 3.12.

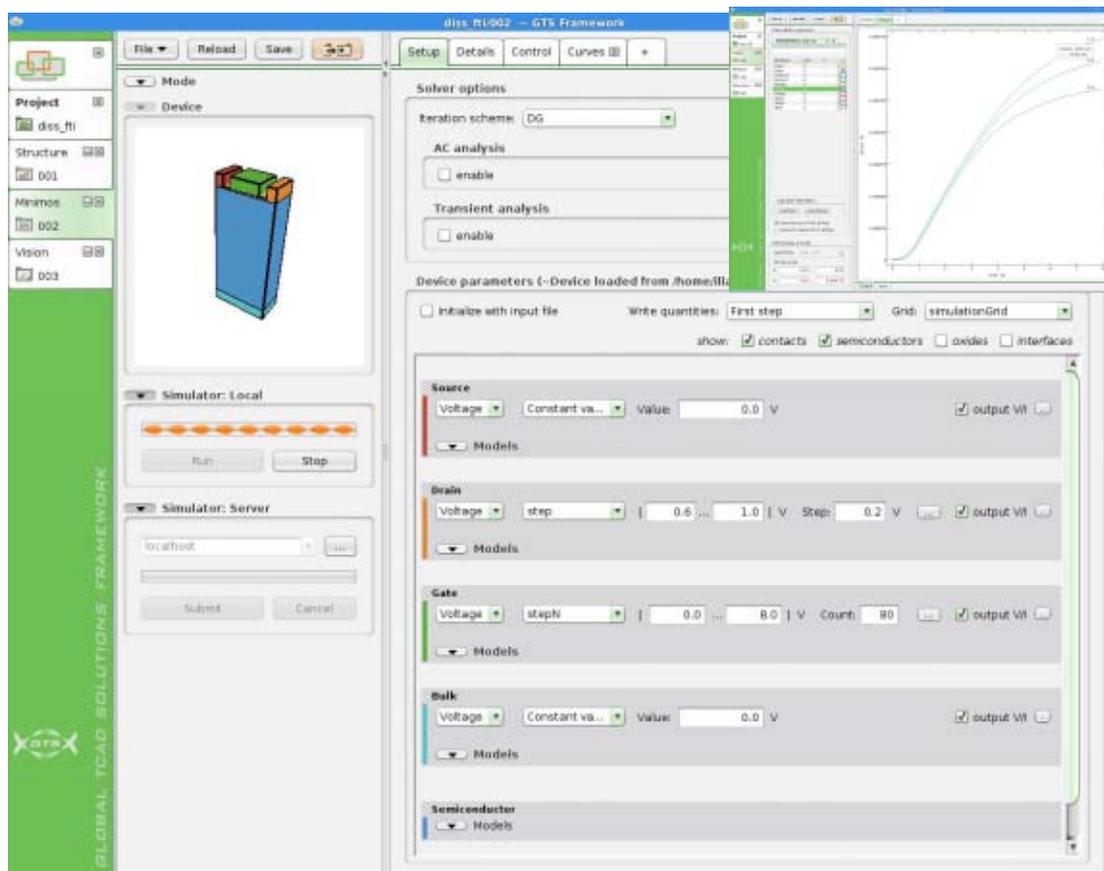


Рис. 3.12: Графический интерфейс симулятора Minimos-NT.

Данные моделирования, полученные с помощью симулятора, могут быть сохранены в виде текстовых файлов для дальнейшего анализа.

Однако симулятор Minimos-NT использует достаточно упрощенные физические модели. Из-за этого, как уже упоминалось, спектр задач, которые могут решаться с помощью него, ограничен рассмотрением транспорта равновесных носителей, описываемых с помощью фермиевских функций распределения. Поэтому он ограниченно пригоден для моделирования характеристик короткоканальных устройств и описания процессов деградации, связанных с разогревом носителей в канале.

3.4.3. Моделирование транспорта равновесных и неравновесных носителей

Анализ влияния эффектов разогрева носителей совершенно необходим для оценки перспектив использования фторида кальция в качестве подзатворного диэлектрика в транзисторах промышленной архитектуры. Эти слова в полной мере относятся и к случаю

любого другого изолятора. На этапе освоения программ нами для стандартных транзисторов с диоксидом кремния было продемонстрировано, что разогрев носителей в канале приводит к увеличению туннельных утечек на много порядков (особенно вблизи стока), что существенно усиливает деградацию прибора. Аналогичные эффекты далее были проанализированы и для систем с фторидом. При этом очевидно, что каждое двумерное сечение транзистора представляет собой туннельную МДП-структуру.

Если отклонения от равновесия невелики, то для вычисления утечки достаточно просто рассчитать локальную плотность туннельного тока с функцией Ферми. Это делается с помощью симулятора Minimos-NT, как было описано в предыдущем разделе.

Однако наиболее важен для анализа деградационных процессов и оценки рабочего ресурса («времени жизни») транзистора случай сильно разогретых носителей, когда в качестве f_s в формулах для тока необходимо использовать неравновесную функцию распределения, свою для каждой координаты вдоль канала. Она определяется как

$$f_s(E) = \frac{1}{\rho_{3D}(E)\xi(E)} \cdot \frac{dn(E)}{dE}, \quad (3-37)$$

где ρ_{3D} – плотность состояний в кремнии, а dn/dE ($\text{см}^{-3}\text{эВ}^{-1}$) – распределение электронов по энергии на интерфейсе Si/CaF₂, которое получается из решения транспортного уравнения Больцмана [84]. При этом, в отличие равновесного случая, описание силы, действующей на частицы, как градиента электростатического потенциала, получаемого из уравнения Пуассона, оказывается неточным. Поэтому необходимо использовать более сложные схемы решения транспортного уравнения Больцмана.

Изначально методика моделирования процессов разогрева разрабатывалась для транзисторов с SiO₂ [A21]. Использовался промышленный симулятор MONJU [82], решающий транспортное уравнение Больцмана с помощью метода Монте-Карло, представляющего собой стохастический алгоритм решения интегральных уравнений.

Основная идея метода Монте-Карло применительно к транспортному уравнению Больцмана заключается в описании движения статистически распределенного ансамбля частиц путем отслеживания движения каждой отдельной частицы. При этом полагается, что столкновения частиц определяются стохастически и происходят случайно, а между столкновениями имеет место свободное движение, во время которого сила, действующая на частицу, определяется производной волнового вектора по времени. Для вычисления траектории частицы задается ее начальное положение, и с использованием случайных чисел считаются плотности вероятности рассеяния для разных моментов времени. Более подробно детали метода описаны, например, в книге [82].

Достоинствами симулятора MONJU являются возможность учета полной зонной структуры кремния без дополнительных аппроксимаций, а также хорошая изученность используемого в нем метода Монте-Карло в чисто математическом плане.

Примеры неравновесных распределений, полученных на этапе отладки методики моделирования для транзисторов с диоксидом кремния, изготовленных по стандартному 0.35 мкм КМОП процессу (длина канала 0.5 мкм), показаны для разных секций прибора на Рис. 3.13.

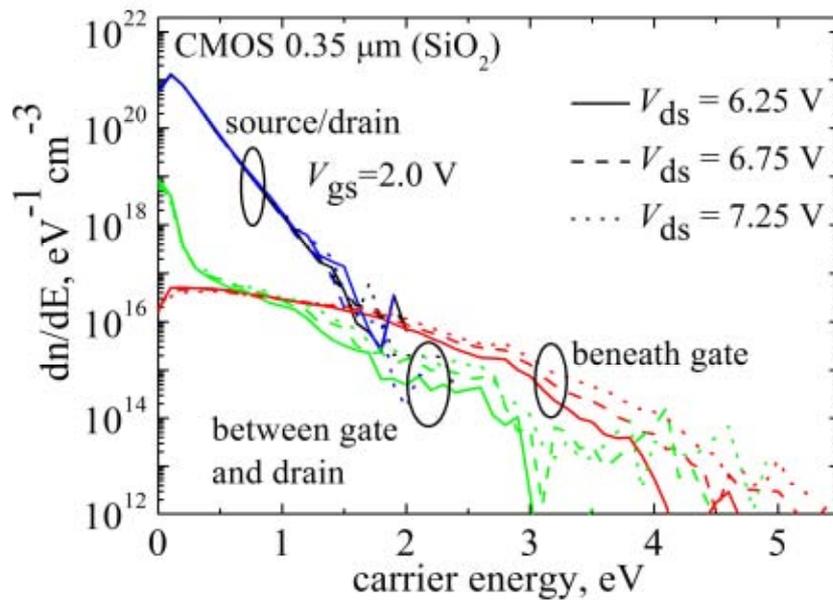


Рис. 3.13: Пример неравновесного распределения, полученного с помощью симулятора MONJU для разных сегментов транзистора и разных напряжений сток-исток.

Аналогичные функции распределения неравновесных носителей используются для вычисления туннельных утечек в зависимости от координаты вдоль канала. При этом для рассмотрения эффектов, связанных с разогревом, особое значение имеет точность вычисления высокоэнергетических хвостов функций распределения [58]. Для ее повышения принципиален, в частности, учет ударной ионизации и электрон-электронных взаимодействий. Однако учет этих эффектов при моделировании с помощью симулятора MONJU резко повышает время вычислений (причем точность зависит от времени вычисления лишь как корень квадратный [95]). Поэтому для получения удовлетворительных результатов в высокоэнергетической области требуются недели вычислений. По этой причине для вычисления неравновесных функций распределения для транзисторов с фторидом кальция было решено использовать более совершенный детерминистический симулятор ViennaSHE.

Промышленный симулятор ViennaSHE решает транспортное уравнение Больцмана самосогласованно с уравнением Пуассона путем разложения на сферические гармоники (англ.: Spherical Harmonics Expansion) [57]. При этом раскладываются как сама функция распределения, так и операторы свободного пробега и рассеяния. В результате получается система уравнений, в которой неизвестными выступают коэффициенты разложения, зависящие от координаты и энергии. Стабилизация этой системы производится с помощью так называемой Н-трансформации [96]. Она позволяет перевести кинетическую энергию электронов и дырок в полную энергию, выразив ее через электростатический потенциал, получаемый из уравнения Пуассона, задаваемого на каждом шаге итераций. Для численного решения системы используется дискретизация с помощью сетки с постоянным либо переменным шагом, которая производится методом конечного объема [121] с учетом разбиения пространства по зависимости от координаты и полной энергии. После дискретизации коэффициенты разложения разбиваются на четные части, описывающие плотности (например, концентрация носителей) и нечетные, описывающие потоки (например, плотность тока). Это позволяет улучшить стабилизацию уравнения

непрерывности, которое решается самосогласованно с транспортным уравнением Больцмана. Далее производится уменьшение объема системы путем исключения неизвестных четного порядка [97] и ее решение, для которого на каждом шаге задается пробное значение искомых коэффициентов. Схема решения транспортного уравнения Больцмана симулятором ViennaSHE представлена на Рис. 3.14.

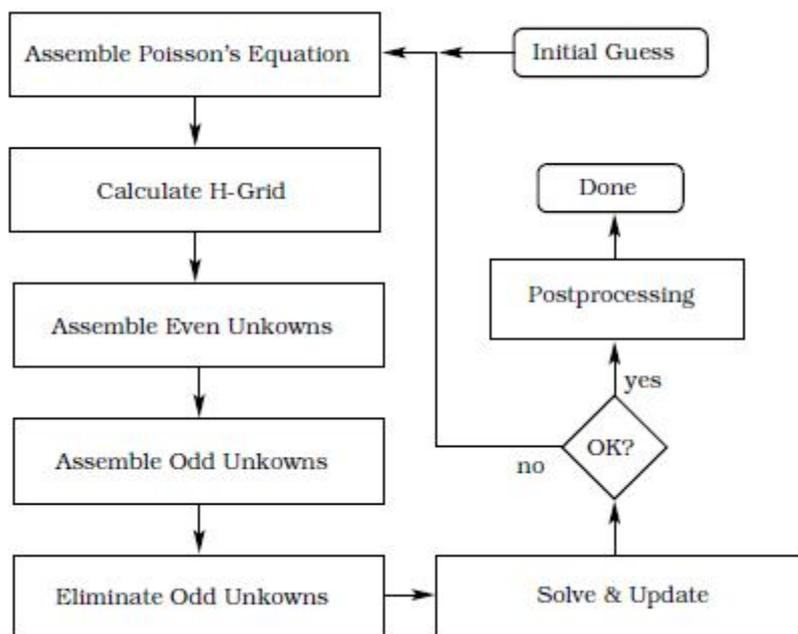


Рис. 3.14: Схема работы симулятора ViennaSHE, использующего разложение на сферические гармоники.

Метод разложения на сферические гармоники, используемый в симуляторе ViennaSHE, позволяет учесть генерацию и рекомбинацию носителей [98], а также зависимость от времени [100]. Однако для настоящей работы наиболее важна возможность корректного учета электрон-электронного рассеяния. Разложение соответствующего оператора на сферические гармоники позволяет точно вычислить высокоэнергетичные хвосты неравновесных функций распределения. В отличие от упрощенных моделей, используемых в симуляторе Minimos-NT, такой способ решения позволяет учитывать квантовые эффекты, что дает возможность производить моделирование устройств с малой длиной канала на высоком уровне. При этом, в отличие от стохастического симулятора MONJU, решение находится детерминистически, и поэтому отсутствуют артефакты в вычислениях, связанные с наличием стохастического шума. В то же время возможности самосогласованного решения транспортного уравнения Больцмана с уравнением Пуассона не ограничено необходимостью выбирать малый шаг по времени, как это имеет место в симуляторе MONJU. Это позволяет существенно повысить эффективность вычислений, получив нужный результат с высокой точностью и за меньшее время.

Стандартные вычисления неравновесных функций распределения с помощью ViennaSHE занимают всего несколько часов.

Подытожим. В главе были представлены теоретические и программные средства, которые привлечены в рамках работы для расчетов электрических характеристик МДП-структур с туннельно-тонким слоем фторида кальция на кремнии (111). Собственно в ходе работы привнесены следующие новые моменты:

- оформлен универсальный алгоритм расчета туннельных МДП-структур (блоки «зонная диаграмма», «туннелирование», «баланс токов и напряжений»);
- рассмотрены принципы моделирования фотоэффекта и деградации туннельного МДП-диода со слоем фторида;
- для системы CaF_2/Si впервые учтено, в «однозонной» модели, туннелирование в валентную зону Si;
- изучен эффект снижения вероятности туннелирования электронов из/в Si(111) с сохранением большого по величине поперечного волнового вектора;
- предложены варианты оптимизации туннельной модели (введены «эффективная толщина» и искусственная формула для вероятности);
- осуществлена имплементация модели туннелирования через слой фторида в симуляторы (Minimos-NT и ViennaSHE);
- с помощью симуляторов проведено моделирование влияния эффектов разогрева в канале на работу полевого транзистора с CaF_2 в качестве подзатворного диэлектрика.

Глава 4. Электрофизические характеристики структур Au/CaF₂/Si(111)

В данной главе рассматриваются результаты экспериментальных исследований электрофизических характеристик структур Au/CaF₂/Si(111) в темноте и при наличии внешнего освещения. Для доказательства туннельного механизма переноса заряда в изучаемых образцах проводится сравнение с соответствующими теоретическими кривыми (математические подробности были изложены в Главе 3). 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.

4.1. Вольт-фарадные характеристики

Традиционным способом первичной диагностики любых МДП-структур являются запись и анализ их вольт-фарадных характеристик (ВФХ). На Рис. 4.1 показаны высокочастотные ВФХ, измеренные для структур Au/CaF₂/p-Si(111) с тремя различными номинальными толщинами слоя фторида. Кривые сопоставлены с данными моделирования, полученными с учетом приповерхностного квантования и флуктуаций толщины пленки диэлектрика (σ_d), определенных с помощью АСМ.

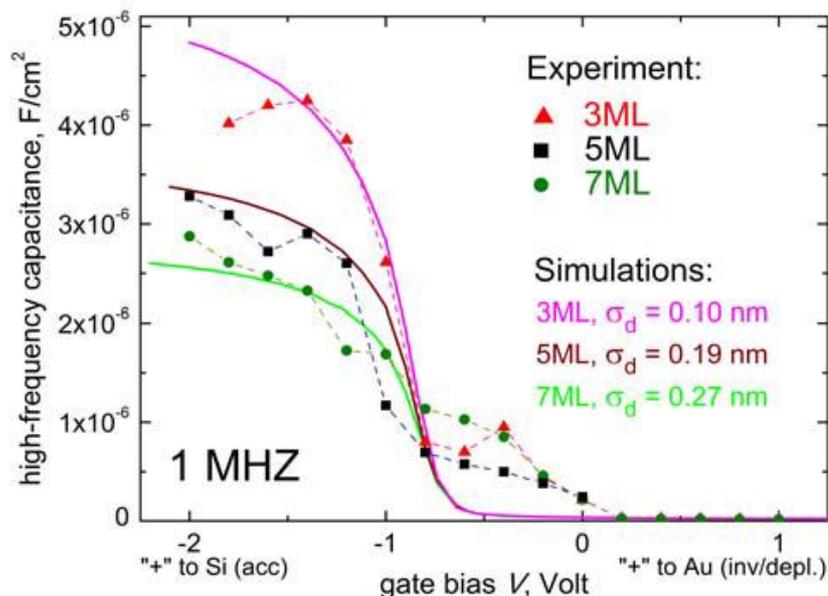


Рис. 4.1: Измеренные и рассчитанные вольт-фарадные кривые структур Au/CaF₂/p-Si(111).

При отрицательных напряжениях имеет место увеличение емкости с последующим резким замедлением роста, что характерно для режима аккумуляции. Небольшой спад измеряемой емкости для самых тонких образцов ($d_n = 3$ ML) связан с наличием заметного тока; он отмечался также для структур с SiO₂ [122]. При противоположной полярности ($V > 0$) наблюдается снижение емкости, типичное для глубокого обеднения. Такое поведение вполне соответствует базовым представлениям о физике МДП-структур [123]. Соответствие теоретических зависимостей данным измерений можно оценить как неплохое; оно

свидетельствует об удовлетворительном качестве исследуемых структур, а также об адекватности выбора параметров и состоятельности расчетной процедуры в целом. Некоторая деформация экспериментальных кривых в области малых напряжений (она не носит систематического характера) может быть связана с влиянием дефектов.

Аналогичные измерения ВФХ были проведены для большого количества образцов. Стандартный анализ позволил оценить плотность состояний N_{it} как $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$, и именно это значение будет впоследствии использоваться в модели подвижности [81,90]. Конечно, для МДП-структур с SiO_2 подобная величина N_{it} расценивалась бы как слишком большая, но для нового диэлектрика – CaF_2 – критерии должны быть несколько понижены.

4.2. Статические вольт-амперные характеристики: свидетельство туннельного транспорта с сохранением поперечной компоненты волнового вектора

Ниже будут представлены статические ВАХ МДП-структур с фторидом кальция (3-7 ML), измеренные в темноте, и результаты моделирования в предположении отсутствия внешнего поступления неосновных носителей или фотогенерации.

4.2.1. Общий вид характеристик в широком диапазоне напряжений

Проведенные эксперименты показали, что, на качественном уровне, структуры $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, выполненные на умеренно легированных подложках *n*- и *p*- типа, ведут себя аналогично, с точностью до смены полярности приложенного напряжения смещения (в случае *p*-Si режим обогащения реализуется при $V < 0$, а режим обеднения-инверсии при $V > 0$; в случае *n*-Si – наоборот). Для определенности, в этом параграфе остановимся на рассмотрении ВАХ образцов на *n*-Si. В последующих параграфах при анализе более частных деталей будут представлены характеристики для обоих типов.

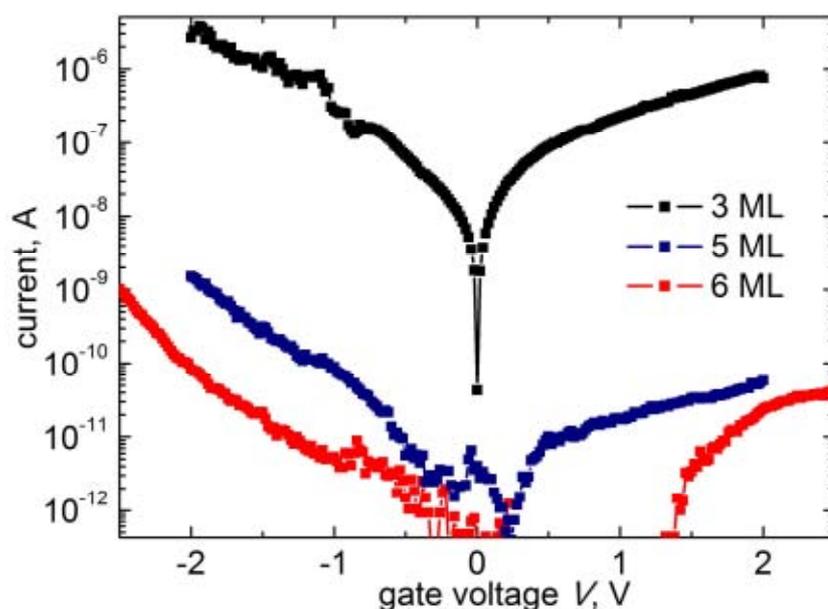


Рис. 4.2: Измеренные ВАХ структур $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{n-Si}(111)$ в диапазоне низких напряжений. Площадь электрода $S = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2$. Линии соединяют экспериментальные точки.

На начальном этапе экспериментальные исследования ВАХ ограничивались диапазоном невысоких напряжений смещения $|V|$; при этом использовалась измерительная методика с большим временем интегрирования (см. Главу 2).

Результаты для структур Au/CaF₂/n-Si(111) с толщинами слоя фторида 3, 5 и 6 ML представлены на Рис. 4.2. Для этих образцов при АСМ-диагностике было проверено, что флуктуации толщины диэлектрической пленки (значения σ_d) пренебрежимо малы. На Рис. 4.2 для обеих полярностей напряжения V можно констатировать суперлинейный (грубо – экспоненциальный) характер зависимости $J(V)$, а также увеличение типичных значений тока с уменьшением толщины фторида. В предположении туннельного переноса тока в исследуемых структурах в рассматриваемом диапазоне толщин такое поведение выглядит естественно. Отметим, что увеличение токов четко прослеживается даже с уменьшением толщины слоя CaF₂ всего на один монослой (ср. 5 ML и 6 ML).

Отсутствие стабилизации обратного тока (при $V < 0$) в рассматриваемом диапазоне напряжений свидетельствует о достаточном поступлении неосновных носителей (дырок), обеспечивающем рост напряжения на диэлектрике $|U|$ с ростом $|V|$. Такое возможно при сравнительно сильной термической генерации (высоком значении ее скорости G). Более того, на приведенных кривых видна такая асимметрия ВАХ при смещениях $-2.5 \dots 2.5$ В, что обратные токи даже превышают прямые при том же $|V|$. Предполагается, что описанная асимметрия связана с тем, что при приложении отрицательного напряжения имеет место инжекция электронов из металла в зону проводимости кремния, а при положительном напряжении движение электронов происходит в обратную сторону (в металл). Хотя в последнем случае структура работает в режиме обогащения и электроны являются основными носителями, не удивительно, что инжекция из металла способна обеспечить больший ток, чем инжекция из полупроводника, при сопоставимых напряжениях на слое фторида.

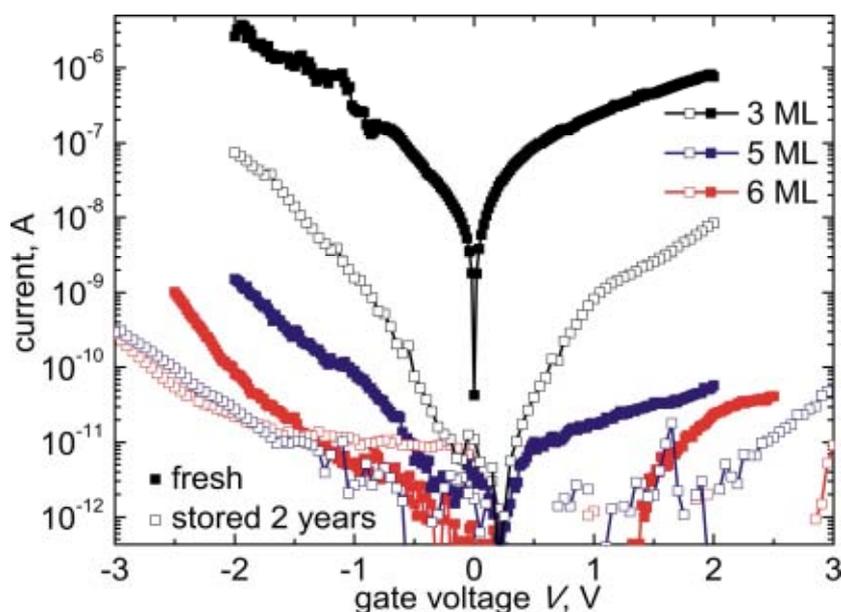


Рис. 4.3: Уменьшение токов после длительного хранения структур Au/CaF₂/n-Si(111).

Любопытным эффектом, вскрывшимся в процессе выполнения работы, является уменьшение значений токов во всем диапазоне напряжений после продолжительного

хранения образцов в комнатных условиях в чашке Петри. Были измерены ВАХ одних и тех же структур сразу после их извлечения из камеры МЛЭ и по прошествии длительного времени (порядка 2 лет). В результате обнаружено уменьшение токов обеих ветвей после хранения, причем без качественного изменения формы ВАХ. На Рис. 4.3 представлены типичные характеристики, измеренные на свежих структурах и спустя два года. Хорошо заметно, что произошел сдвиг всех кривых вниз примерно на порядок по току.

Уменьшение абсолютных значений токов мы связываем с возможным доокислением образцов в процессе хранения при доступе воздуха. Предполагается, что атомы кислорода диффундируют через пленку фторида, и на кремнии под слоем CaF_2 фрагментарно образуется тонкая пленка оксида. В результате такого доокисления увеличивается эффективная толщина слоя диэлектрика. Упомянем в этом контексте, что в работе [102] доокисление образцов с CaF_2 проводилось намеренно (в кислороде, при повышенной температуре) и применялось как способ «заращивания» наличествовавших проколов.

Попытки получения ВАХ вплоть до более высоких смещений $|V|$, чем на Рис. 4.2, в аналогичном режиме записи приводили к повреждению структур и невоспроизводимости характеристик. Поэтому для работы в более широком диапазоне напряжений без существенного искажения кривых из-за электрической перегрузки потребовалось использование малых времен интегрирования (Глава 2).

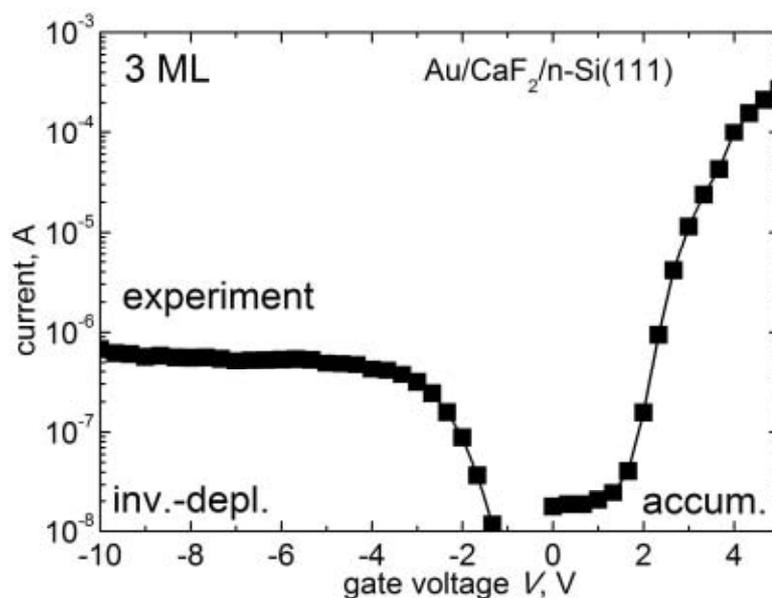


Рис. 4.4: Типичная ВАХ структуры $\text{Au}/\text{CaF}_2/\text{n-Si}(111)$ в широком диапазоне напряжений.

В результате удалось увидеть некоторые новые детали – прежде всего, резкий рост тока на прямой ветви ВАХ и существенное ослабление зависимости тока от напряжения на обратной ветви. Типичная характеристика продемонстрирована на Рис. 4.4. Значения токов при приложении к металлу высокого положительного напряжения (прямая ветвь) ощутимо превосходят токи, протекающие при отрицательной полярности. Это не противоречит данным предыдущих измерений: новые результаты подтверждают, что при $|V| < 2.5$ В обратные токи больше прямых, а затем тенденция изменяется на противоположную. Форма характеристики, измеренной при $|V| < 10$ В, соответствует

ожидаемой на основе общей теории туннельных МДП-структур, за исключением отсутствия переключения на обратной ветви (Глава 1).

Резкий рост протекающего тока с увеличением приложенного к золотому контакту положительного напряжения характерен для всех без исключения туннельных МДП-структур Au/CaF₂/n-Si(111). На Рис. 4.4 такой рост очевиден даже на логарифмической шкале. При $V > 0$ в полупроводнике n-типа реализуется режим обогащения: количество основных носителей (электронов) в интерфейсной области полупроводника очень велико и сильно возрастает с увеличением приложенного напряжения V . В результате резко возрастает электронный ток j_e из зоны проводимости Si в металл, а значит, и полный ток в системе, определяющийся электронной компонентой. Но в силу рассмотренных в Главе 3 особенностей транспорта электронов (k_{\perp} -эффект) можно предположить, что преобладание j_e над j_h в этом режиме в образцах с фторидом не является настолько радикальным, как в аналогичных приборах с оксидом.

В отличие от кривых, записанных с большим временем интегрирования, на обратной ВАХ, снятой до -10 В с малым временем интегрирования, наличествует плато. Такое плато тока экспериментально наблюдалось в МДП-диодах с диоксидом кремния [18] и является типичным для любой туннельной МДП-структуры [35,123]. Однако обнаружить его для структур Au/CaF₂/Si(111) долго не удавалось. Природа появления «полочки» тока была объяснена в Главе 1. В режиме обеднения-инверсии напряжение на диэлектрике $|U|$ устанавливается системой исходя из баланса неосновных носителей. Как только сумма термотока и максимально возможного обратного тока «р-n-перехода» инверсный слой-толща Si сравнивается с током утечки дырок j_h , напряжение $|U|$ и полный ток j начинают расти с $|U|$ очень медленно. Оговорим, что в этих рассуждениях предполагается монотонность функции $j_h(U)$.

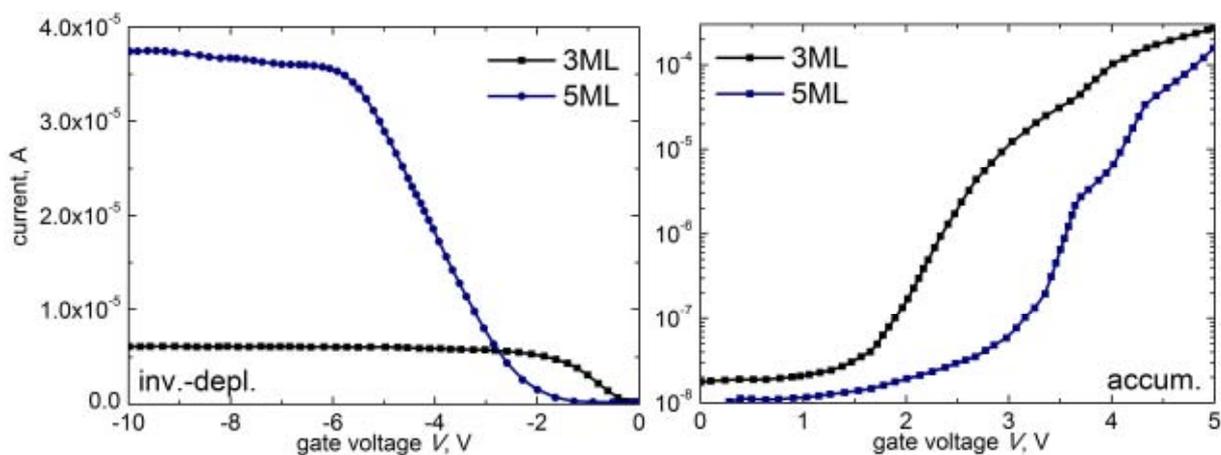


Рис. 4.5: Обратные (слева) и прямые (справа) ветви ВАХ структур Au/CaF₂[3-5ML]/n-Si(111), измеренные в широком диапазоне напряжений.

На Рис. 4.5 приведены результаты измерений каждой из ветвей ВАХ структур с толщинами слоя фторида 3 и 5 ML. Как и следовало ожидать при туннельном механизме переноса заряда, прямые токи резко снижаются с ростом толщины пленки. То же самое, но только в более узком диапазоне напряжений, было получено и при большом времени интегрирования (Рис. 4.2). Ситуация с обратными ветвями несколько более сложна. Для структур с более тонкими слоями фторида (3 ML) плато появляется при меньших

значениях напряжения $|U|$. Это вполне понятно, так как в режимах до плато распределение напряжения в структуре подобно режиму прямого смещения ($|U|$ «отслеживает» изменения $|I|$). Однако уровень тока на плато ведет себя с толщиной не очевидным образом. Так, для случая 5 ML он даже больше, чем в более тонком образце 3 ML. Дело в том, что ток поступления неосновных носителей из толщи Si к интерфейсу во всех структурах примерно одинаков, но соотношение j_e/j_h разное, причем напряжение $|U|$ на «полочке» тоже изменяется с толщиной. К тому же на практике j_e/j_h чувствительнее к различным дефектам, чем компоненты по отдельности. Поэтому простые утверждения об уровне тока на плато невозможны.

Если обратносмещенную структуру Au/CaF₂/n-Si(111) рассматривать как транзистор с туннельным МДП-эмиттером, то участок роста тока с напряжением соответствует режиму насыщения, а образование плато тока – активному режиму. Данные термины отражают не поведение тока в той или иной области, а возможность управлять происходящими в структуре процессами, которая достаточно велика в активном режиме и значительно более ограничена в режиме насыщения. Переход из одного режима в другой происходит именно в тех точках, где рост тока сменяется образованием плато. Отметим, что на положение этих точек может оказывать влияние паразитное падение напряжения в подложке. Более подробно управление структурой обсуждается ниже.

Одной из положительных особенностей проведенных измерений является то, что разброс характеристик для различных золотых контактов в пределах одного образца оказался очень незначительным, так же как и разброс характеристик для образцов из разных партий, имеющих одну и ту же эффективную толщину CaF₂. Высокая воспроизводимость экспериментальных ВАХ свидетельствует о достигнутом хорошем уровне технологии роста эпитаксиальных пленок CaF₂ на кремнии.

4.2.2. Измеренные и рассчитанные вольт-амперные кривые

Приступим теперь к сравнению экспериментальных и теоретических ВАХ. Такое сравнение служит, в числе прочего, для доказательства туннельного механизма переноса заряда в исследуемых образцах Au/CaF₂/Si(111).

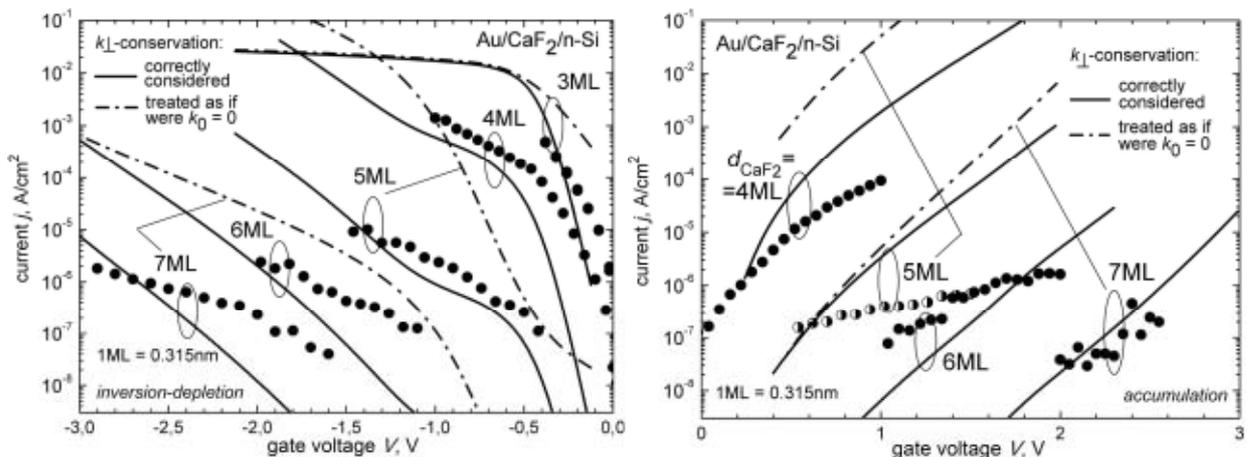


Рис. 4.6: ВАХ структур Au/CaF₂[3-7ML]/n-Si(111) в сопоставлении с данными моделирования. Слева: обратное смещение. Справа: прямое смещение. $V_{FB} \sim 0$.

На Рис. 4.6 представлены экспериментальные данные для структур на n -Si с разными толщинами слоя фторида, наложенные на расчетные кривые ($\sigma_a = 0$). При этом в отличие от предыдущего раздела была произведена обработка экспериментальных данных: артефакты, связанные с влиянием шума, удалены, а измеренные токи пересчитаны в плотности тока для удобства сравнения с результатами моделирования. Диапазон напряжений ограничен небольшими значениями для обеих полярностей.

Результаты представлены в логарифмическом масштабе, и при этом хорошо видно, что экспериментальные кривые, соответствующие структурам с разницей толщин CaF_2 в один монослой, практически эквидистантны. Этим прослеживается влияние каждого монослоя и подтверждается качество МДП-структур. Отметим, что в более ранних исследованиях тонкие пленки фторида были явно хуже. Так, в работе [14] при аналогичных измерениях было получено «сгущение» кривых при утолщении фторида, что объяснялось наличием паразитных нетуннельных утечек, а в статье [102] отмечались существенно бóльшие токи в изучаемом диапазоне толщин.

Следует акцентировать хорошее соответствие между данными эксперимента и расчетными ВАХ, надежно подтверждающее доминирование туннельного механизма транспорта. Имеются в виду результаты расчета с учетом сохранения поперечной компоненты волнового вектора, представленные на рисунке сплошными линиями. В отличие от них, результаты, полученные в пренебрежении сдвигом минимумов зоны проводимости в k -пространстве, то есть как если бы кремний был прямозонным полупроводником (пунктирные линии), с измерениями не согласуются. Это означает, что туннелирование происходит с сохранением поперечной компоненты волнового вектора, как и должно быть по теории. Интересно, что столь определенного экспериментального свидетельства сохранения k_{\perp} при туннелировании электронов в МДП-системе до настоящего времени получено не было. Исследования структур на Si(100) в этом смысле менее показательны ввиду малости $k_{0\perp}$ при такой ориентации. Важнейшим обстоятельством, обеспечившим возможность подтверждения сохранения k_{\perp} , являлось использование высококачественного кристаллического диэлектрика на подложке Si(111).

Обнаруженная экспериментально асимметрия ВАХ в диапазоне малых напряжений, связанная с бóльшими значениями токов при обратном смещении ($V < 0$), также была подтверждена результатами расчета. Исходя из методики моделирования данный эффект объясняется тем, что при высокой энергии электрона на изоэнергетической поверхности в Si есть состояния с относительно небольшими по величине поперечными волновыми векторами k_{\perp} . Это в определенной мере приближает ситуацию к случаю прямозонного полупроводника и, соответственно, увеличивает компоненту j_e . Именно при $V < 0$ в электронном транспорте задействуются энергии значительно выше края зоны проводимости кремния, в отличие от случая $V > 0$, когда электроны в обогащенном слое всегда занимают сравнительно низкоэнергетичные состояния. Эта же причина делает применение модели с учетом сохранения поперечной компоненты волнового вектора наиболее принципиальным при $V < 0$ для структур с наибольшими толщинами слоя фторида (левый Рис. 4.6).

Результаты измерений характеристик диодных структур, выполненных на пластине p -Si, сопоставлены с данными расчетов (модель с сохранением k_{\perp}) на Рис. 4.7. В данном

случае измерения, проведенные с помощью АСМ, показали наличие существенных флуктуаций толщины слоя фторида. Поэтому при моделировании ВАХ было необходимо учесть измеренные значения σ_d , дополнительно проведя взвешивание по Гауссу (см. Главу 3). На Рис. 4.7 показано, что и в этом случае достигается неплохое соответствие результатов моделирования экспериментальным данным для всех трех номинальных толщин диэлектрического слоя и обеих полярностей (небольшое расхождение на прямой ветви для $d_n = 3$ ML объясняется деградацией структуры при сильной электрической перегрузке). Это служит доказательством того, что туннельный транспорт с сохранением поперечной компоненты волнового вектора имеет место и при наличии флуктуаций толщины слоя фторида. То есть сам факт $\sigma_d \neq 0$ не должен трактоваться как указатель на не лучшее кристаллическое качество слоя CaF_2 . Помимо этого, подтверждается работоспособность модели с учетом флуктуаций толщины; напомним, что влияние неоднородностей на величину тока гораздо существеннее, чем на емкость.

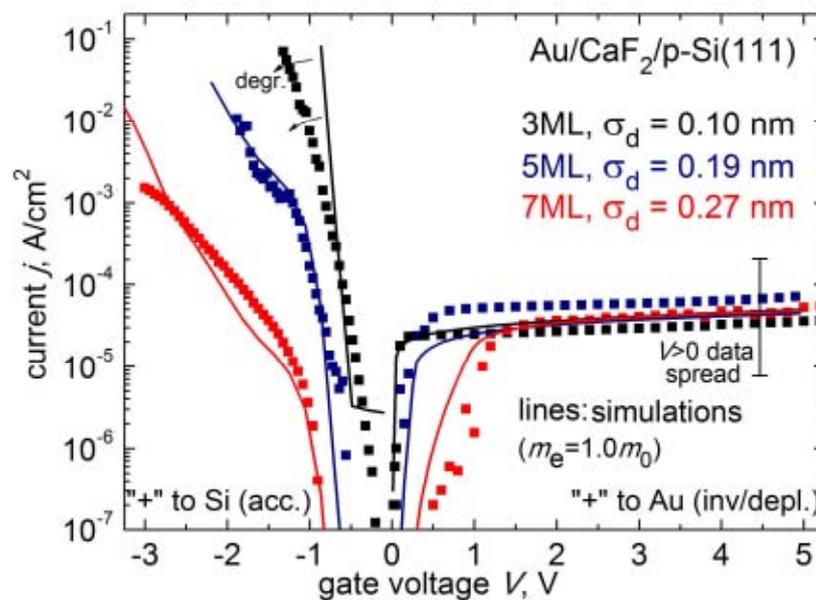


Рис. 4.7: ВАХ структур $\text{Au}/\text{CaF}_2[3-7\text{ML}]/\text{p-Si}(111)$ в сопоставлении с данными моделирования, полученными с учетом флуктуаций толщины слоя. $V_{\text{FB}} \sim -0.7$ В.

В отличие от представления данных на Рис. 4.6 для n-кремния, в случае p-Si на Рис. 4.7 показан более широкий диапазон обратных напряжений, в котором уже имеет место стабилизация тока (плато). Такое плато на Рис. 4.6 появилось бы левее поля левого рисунка. Как бы то ни было, получить качественное соответствие эксперименту при вычислениях в этой области ни для p-Si, ни для n-Si не представляет труда. Требуется просто рассмотреть баланс неосновных носителей (3-14). Но точное значение тока на «полочке» определяется темпом генерации G , требующим подбора (даже при измерениях в указанной области имеет место ощутимый разброс, как помечено справа на Рис. 4.7).

Важно подчеркнуть, что удовлетворительное согласие экспериментальных данных с результатами расчета – особенно это принципиально для прямых ветвей n-Si или p-Si – достигнуто без использования каких-либо подгоночных параметров, что свидетельствует одновременно и о состоятельности выбранной методики моделирования, и о надлежащем качестве образцов.

Помимо проведения вычислений, нацеленных на адекватное воспроизведение измеренных кривых, полезно проанализировать сравнительную роль электронной и дырочной компонент j_e и j_h в различных режимах. Для примера можно остановиться на случае структур на p-Si в условиях равновесия в полупроводнике (Рис. 4.8), ВАХ полного тока для которого были показаны в начале Главы 3. Такой случай отличается от случая Рис. 4.7 отсутствием полочки тока; он мог бы быть реализован экспериментально, но не в двухэлектродной диодной структуре, а в полевом транзисторе, в котором сток и исток закорочены на подложку. Рис. 4.8 повторяет данные Рис. 3.3 с добавлением отдельно вычлененной дырочной компоненты j_h (при этом $j_e = j - j_h$). В отличие от Рис. 4.7, здесь толщина пленки диэлектрика полагалась однородной, то есть $d \equiv d_n$.

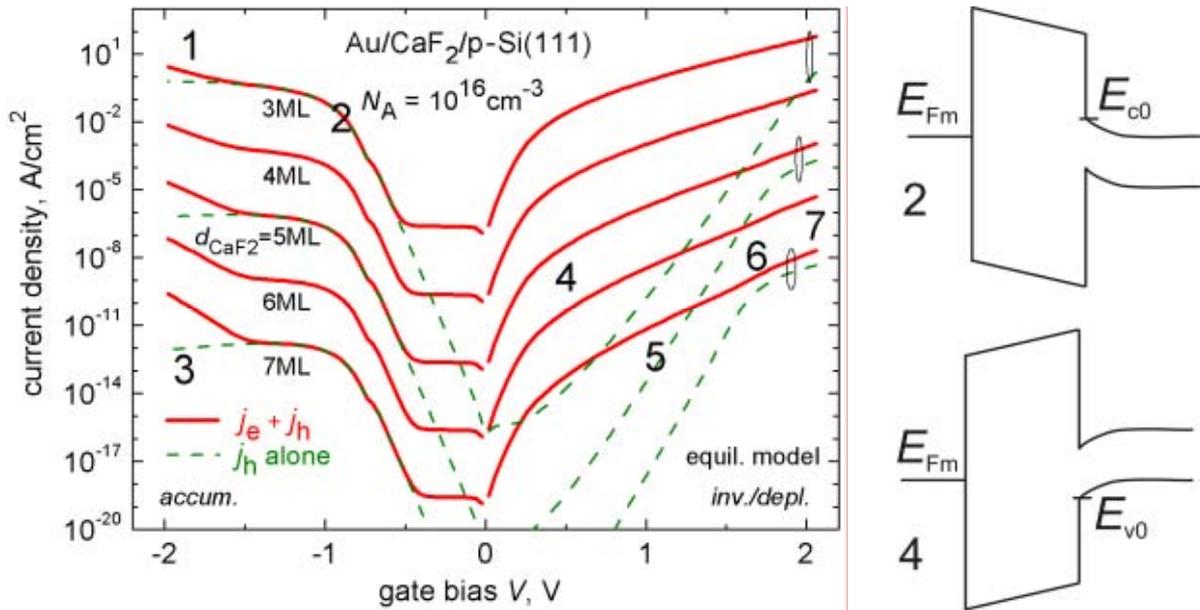


Рис. 4.8: Рассчитанные ВАХ структур Au/CaF₂[3-7ML]/p-Si(111). Справа: зонные диаграммы для участков 2 и 4 (схематично).

На Рис. 4.8 видно, что роль токов j_e и j_h весьма различна в разных ситуациях. Во всяком случае, механическое игнорирование дырочной составляющей явно недопустимо. В режиме сильного обогащения (участок 1), преобладающей является электронная компонента j_e ; она растет с напряжением $|V|$ из-за увеличения напряжения на диэлектрике $|U|$ и задействования в транспорте электронов с энергиями гораздо выше E_{c0} (последнее способствует уменьшению влияния поперечного волнового вектора k_{\perp} на туннельную вероятность). Однако при достаточно малых аккумуляционных напряжениях (несколько левее $V = V_{FB} = -0.7$ В) дырочный ток доминирует над электронным, который блокирован вследствие того, что E_{Fm} лежит ниже E_{c0} (участок 2). В то же время сама компонента j_h начинает спадать при больших аккумуляционных напряжениях, поскольку туннелирование дырок происходит через усиливающийся верхний барьер (участок 3). К этой детали мы еще вернемся, хотя она и не оказывает существенного влияния на полный ток, который в данном случае определяется электронной компонентой. В режиме обеднения-инверсии ($V > 0$) сначала имеет место доминирование j_e , поскольку дырочный ток блокирован тем, что E_{v0} лежит ниже E_{Fm} (участок 4), но затем происходит активация тока j_h (участок 5), который впоследствии приближается по величине к j_e (участок 6). При

больших положительных V электронная компонента преобладает, но при этом j_h оказывается не настолько малой, чтобы ей можно было пренебречь (участок 7).

4.2.3. О возможной бистабильности системы Au/CaF₂/n-Si(111)

Вообще говоря, в туннельных МДП-структурах Au/CaF₂/n-Si(111) есть основания ожидать бистабильность при обратном смещении в некотором диапазоне толщин фторида. Таких оснований два. Во-первых, электроны, инжектируемые из металла (Au), являются горячими и могут генерировать неосновные носители в Si. Бистабильность такой природы неоднократно наблюдалась в структурах с SiO₂ [48-49,124] и обсуждалась в Главе 1. Во-вторых, из результатов моделирования следует, что однозонный характер туннелирования в системе Au/CaF₂/n-Si(111), обусловленный большой шириной запрещенной зоны фторида, приводит к уменьшению тока валентной зоны j_h как функции $|U|$. Такое уменьшение j_h можно получить при фиксированном обратном смещении $V < 0$ или же при заданной разности $E_{Fn} - E_{Fp}$ и нарастающем по модулю обратном смещении. Нечто похожее имело место в случае аккумуляции в p-Si (см. Рис. 4.8, $V < 0$, особенно для 7 ML).

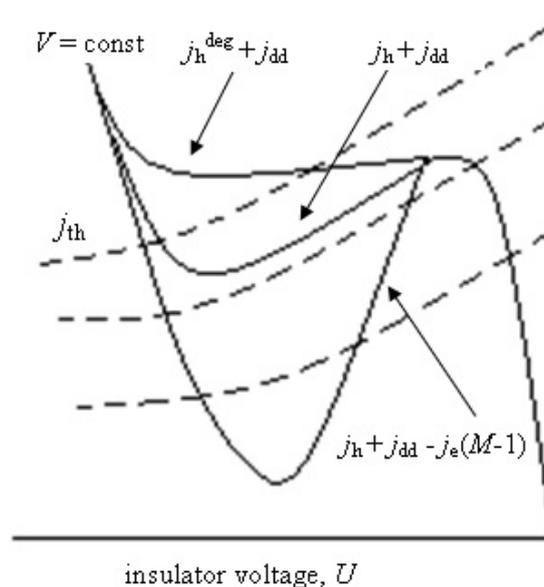


Рис. 4.9: К объяснению механизма бистабильности в системе Au/CaF₂/n-Si(111).

При фиксированном смещении $V = \text{const}$ в n-Si удобнее, правда, анализировать не j_h в отдельности, а поведение величины $j_h + j_{dd} - j_e(M-1)$. Теоретически ожидаемая ситуация схематично проиллюстрирована на Рис. 4.9. Комбинация токов $j_h + j_{dd} - j_e(M-1)$ сначала возрастает с напряжением $|U|$, что связано с увеличением компоненты j_h из-за роста поверхностной концентрации дырок N_s , а затем кривая идет вниз вследствие уменьшения той же компоненты из-за деформации барьера. Величина j_{dd} при этом отрицательна и очень мала. Активация ударной ионизации (член $j_e(M-1)$ в уравнении баланса) может значительно усилить тенденцию к спаду, хотя – в отличие от структур с SiO₂ – не является необходимым его условием. Но далее происходит изменение знака и резкий рост диффузионной компоненты j_{dd} , в результате чего суммарный ток снова увеличивается. Такое поведение является бистабильным, и каждому заданному значению подаваемого напряжения V могут отвечать три состояния системы. На Рис. 4.9 они соответствуют

пересечению обсуждаемой кривой с почти прямой штриховой линией, представляющей термоток j_{th} .

Однако описанная бистабильность экспериментально обнаружена не была. Можно предположить, что напряжение $|U|$, а значит, и энергия инжекции электронов в исследованных образцах оказываются недостаточными для ударной ионизации. Кроме того, эта энергия может эффективно снижаться на границе CaF_2/Si вследствие неупругого рассеяния на дефектах. Без ионизации ($M = 1$) участок с убыванием тока очень чувствителен даже к самым незначительным нетуннельным утечкам, которые, вполне вероятно, присутствуют изначально или же появляются при повреждении. Гипотетические изменения кривой $j_h + j_{dd} - j_e(M-1)$ при деградации схематично показаны на Рис. 4.9 ($j_h \rightarrow j_h^{deg}$). В результате даже при использовании методики с малыми временами интегрирования, скорее всего, возникают такие утечки, которых достаточно для исчезновения бистабильности, несмотря на то, что они невелики по сравнению с наблюдаемым полным током. С учетом именно этого обстоятельства в некоторых предыдущих рассуждениях (скажем, в комментарии после Рис. 4.4) мы оговаривали монотонность поведения $j_h(|U|)$. По-видимому, появление «полочек» тока на обратных ветвях ВАХ без переключения как раз и обусловлено присутствием нетуннельных каналов переноса заряда между металлом и валентной зоной кремния.

В отдельных случаях при толщине фторида 3 ML нами была замечена тенденция к S-образности обратной ВАХ структуры $\text{Au}/\text{CaF}_2/n\text{-Si}(111)$, но без воспроизводимости. Не исключено, что наличие механизма бистабильности усугубляет деградацию, так как в таком случае должно происходить расслоение тока по площади структуры.

4.2.4. Применение симуляторов для расчета диодных МДП-структур с CaF_2

Все результаты моделирования ВАХ, представленные выше, были получены с помощью программ, написанных в лабораторных условиях. Однако в контексте возможного использования пленок фторида кальция в реальных приборах микроэлектроники самостоятельный интерес представляет моделирование аналогичных характеристик с помощью промышленных симуляторов, несмотря на неизбежное частичное дублирование «кустарных» данных. Для этого, как описано в Главе 3, была проведена адаптация и имплементация туннельных моделей, используемых для МДП-структур с CaF_2 .

На Рис. 4.10 представлены ВАХ структур на p-Si для трех толщин фторида ($d \equiv d_n$), полученные с помощью симулятора Minimos-NT (слева) для случая равновесия $E_{Fp} = E_{Fn}$, и соответствующие зависимости напряжения на диэлектрике от приложенного смещения $U(V)$ (справа). В последнем случае пунктиром даны аналогичные результаты, извлеченные с помощью лабораторных программ. Качественно, ВАХ выглядят аналогично тем, что были представлены на Рис. 4.8.

Однако есть небольшие различия, связанные с различием в моделях, используемых в двух случаях. В частности, Minimos-NT для вычисления тока использует «непрерывные» по энергии формулы типа (3-34)-(3-35), а в программах, написанных в лабораторных условиях, отдельно выделяется ток с дискретного уровня в приповерхностной квантовой яме (начало Главы 3). Далее, напряжения U , получаемые с помощью Minimos-NT,

оказываются несколько выше, см. правый Рис. 4.10 (квантовая коррекция не вполне равновесна введению уровня E_0 , Глава 3), вследствие чего значения токов, полученные с помощью Minimos-NT, оказываются несколько больше. Помимо этого в случае вычислений с помощью Minimos-NT имеет место небольшая деформация кривых по сравнению с Рис. 4.8. Например, есть небольшая немонотонность в режиме инверсии при $V \sim 1-1.5$ В, связанная с тем, что из-за больших U условие $E_{v0} > E_{Fm}$ удовлетворяется раньше, и рост дырочной компоненты начинается при меньших V .

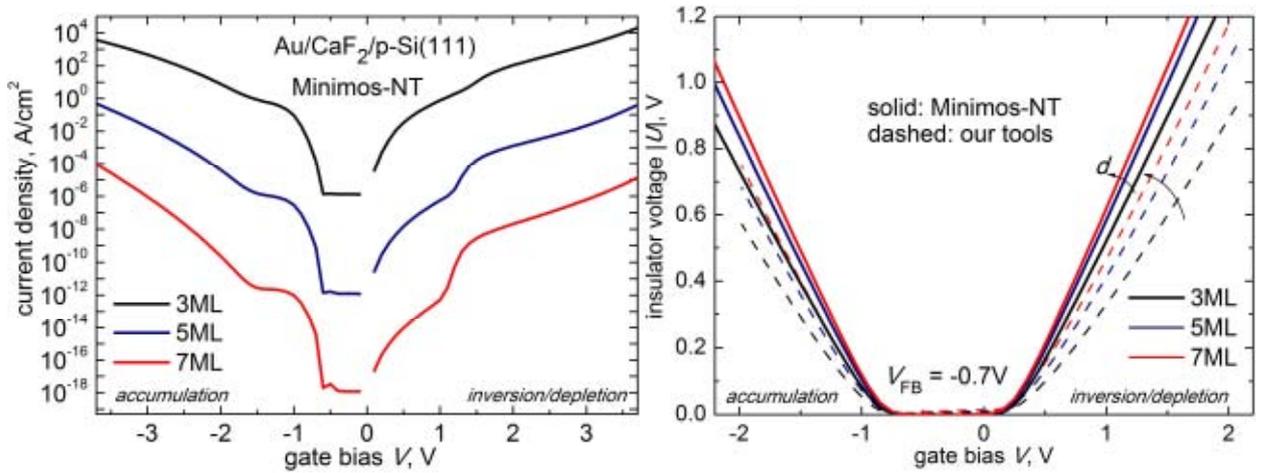


Рис. 4.10: Слева: ВАХ структур Au/CaF₂/p-Si(111), полученные с помощью Minimos-NT. Справа: Зависимости $U(V)$, сопоставленные с данными лабораторного моделирования.

Но в целом небольшое расхождение вполне естественно, а основное практическое значение имеет отсутствие радикальных количественных или, тем более, качественных противоречий между результатами, полученными двумя разными способами.

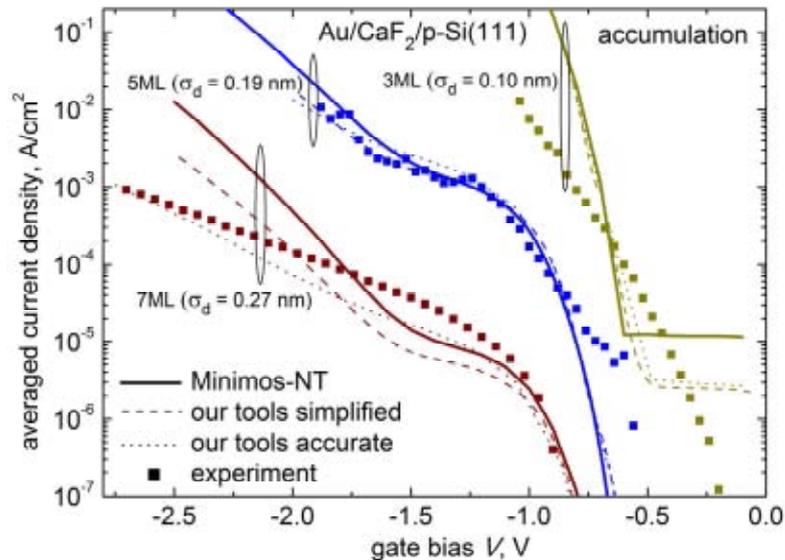


Рис. 4.11: ВАХ структур Au/CaF₂/p-Si(111), полученные с помощью Minimos-NT, в сопоставлении с экспериментальными данными.

Помимо сравнения с данными «лабораторного» счета интересно сопоставить результаты, полученные с помощью Minimos-NT, с экспериментальными ВАХ – теми же, что приводились на Рис. 4.7. Для этого необходимо использовать эффективную толщину

слоя d_{eff} , вводимую на основе номинальной толщины d_n и измеренных флуктуаций σ_d (Глава 3). Полученные результаты представлены на Рис. 4.11. Там же для полноты картины повторены кривые, вычисленные с помощью лабораторных программ (под точной [“accurate”] моделью здесь понимается взвешивание по Гауссу, как было на Рис. 4.7, а под упрощенной [“simplified”] – введение d_{eff}).

Видно, что экспериментальные ВАХ довольно неплохо воспроизводятся результатами, полученными с помощью Minimos-NT. Это позволяет говорить о существенном улучшении методик моделирования МДП-структур с фторидом и доведении их до уровня, достаточного для проведения счета реальных приборов на основе фторида кальция.

4.3. Анализ изменения ВАХ при токовой перегрузке структуры с CaF_2

Систематических испытаний стойкости тонких МДП-структур с CaF_2 к переносу заряда по специальным стандартным процедурам нами не проводилось. Это отдельная самостоятельная задача. Здесь мы ограничимся изложением накопленных сведений о влиянии перегрузки на феноменологическом уровне.

4.3.1. Трансформации характеристик при длительном протекании тока

В ходе работы было обнаружено, что после длительного протекания тока через образец с пленкой фторида или перегрузки по напряжению, вопреки интуитивному ожиданию, происходит не увеличение, а уменьшение тока при отрицательном смещении V на металле. Это происходит, в частности, при попытке записи ВАХ в слишком широком диапазоне с большим временем интегрирования.

Ниже будут по отдельности рассмотрены соответствующие случаи для структур на n-Si (обратная ветвь ВАХ) и на p-Si (прямая ветвь). Как предполагается, спад тока в этих двух случаях имеет совершенно различную природу.

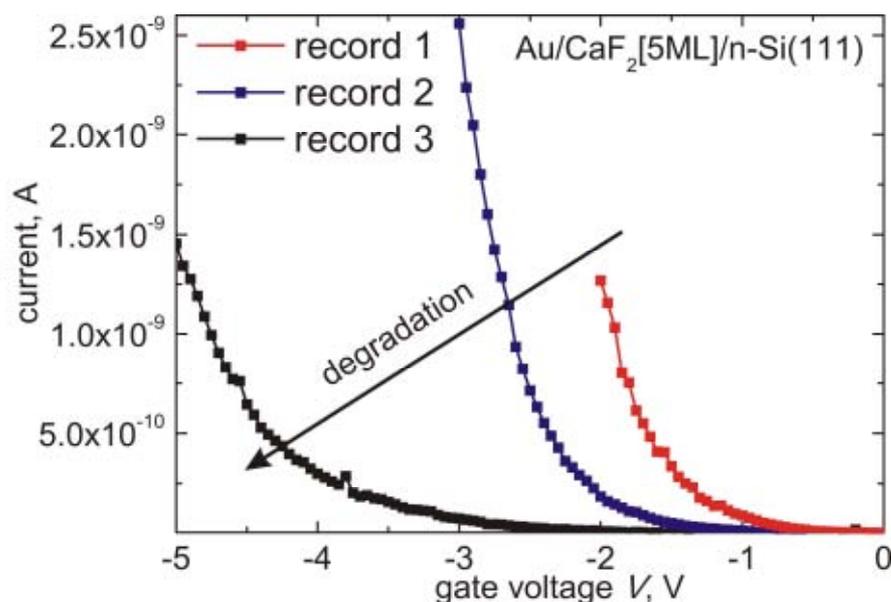


Рис. 4.12: Деградация структуры $\text{Au}/\text{CaF}_2[5\text{ML}]/\text{n-Si}(111)$ в режиме инверсии. Линии соединяют экспериментальные точки.

На Рис. 4.12 представлены результаты трех последовательных записей ВАХ структуры Au/CaF₂/n-Si(111) с толщиной слоя фторида 5 ML. Отчетливо видно, что от записи к записи токи заметно снижаются: например, для третьей записи значение J , отмечавшееся в первый раз при напряжении $V = -2$ В, достигается только при -5 В.

Снижение токов мы объясняем появлением паразитных каналов утечки неосновных носителей (в данном случае дырок) при деградации пленки CaF₂. При этом в режиме обратного смещения снижается напряжение на диэлектрике $|U|$, соответствующее фиксированному значению V , поскольку тот же самый ток поступающих из толщи Si дырок теперь должен протекать через ставший эффективно более прозрачным барьер. Снижение $|U|$ влечет уменьшение j_e . Простейший математический подход к описанию процессов утечки был предложен в Главе 3. Там надо принять, что уже на начальной стадии деградации зависимость дырочного тока j_h от $|U|$ за счет нетуннельного слагаемого становится монотонной. При этом характеристики поврежденной структуры, полученные с помощью моделирования, на качественном уровне полностью соответствуют экспериментальным данным. Зонные диаграммы недеградировавшей и деградировавшей структур, иллюстрирующие общую идею, приведены на Рис. 4.13.

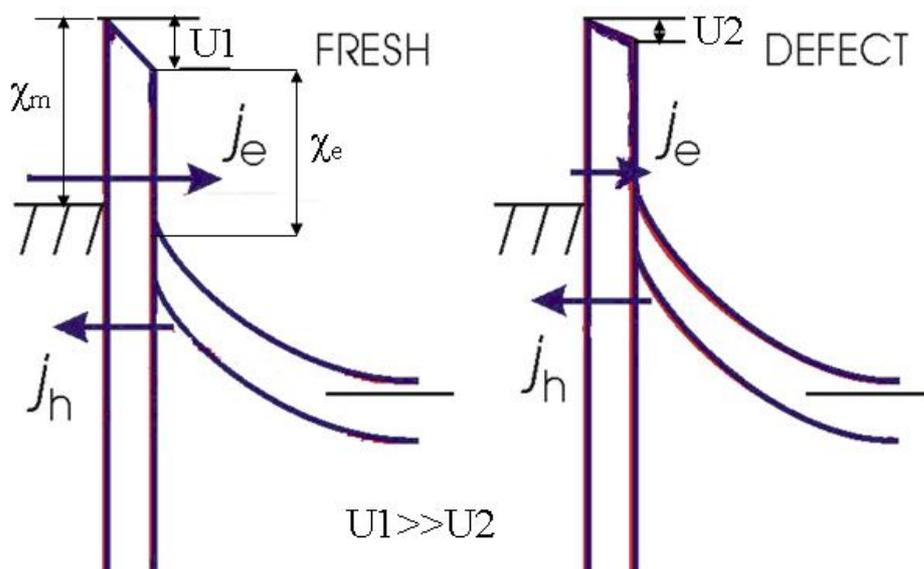


Рис. 4.13: Зонные диаграммы МДП-структур (n-Si, обратное смещение). Слева – до деградации; справа – после.

Следует также отметить, что – независимо от появления паразитных утечек – при длительном протекании тока может происходить постепенное уменьшение скорости тепловой генерации вследствие «доформовки» интерфейса CaF₂/Si. Это вызовет снижение тока термогенерации j_{th} , а следовательно, тока дырок в металл j_h , напряжения на диэлектрике $|U|$ и полного тока j .

Описанный процесс деградации является необратимым. Он ускоряется при воздействии внешнего освещения на систему. Это просто связано с тем, что значения токов существенно увеличиваются при освещении (подробнее см. ниже), а значит, перегрузка образца усиливается. Отметим еще, что структуры с относительно большими толщинами слоя CaF₂ (7 ML) деградируют быстрее. Данный факт качественно объясняется тем, что мощность $J \cdot |V|$, подаваемая на «толстую» структуру для выхода на «рабочие»

токи, оказывается больше из-за повышения напряжения $|U|$; при этом напряжение на диэлектрике тоже выше, чем в случае тонкого фторида.

Обсужденный механизм изменения тока в МДП-диоде на n-кремнии основывался на допущении, что возникновение паразитных каналов транспорта напрямую затрагивает только перенос дырок (что при слабой перегрузке логично, так как $j_e \gg j_h$ и паразитные добавки для j_h намного существеннее). Но при более сильной деградации МДП-системы, рассуждая абстрактно, можно было бы ожидать и «паразитного» увеличения электронной компоненты j_e . Однако на практике в структурах Au/CaF₂/n-Si(111) этого не происходит: видимо, в пределе $|U| \rightarrow 0$ протекание j_e во многом блокируется из-за соотношения высот барьеров $\chi_m - \chi_e = 0.25$ эВ $\gg k_B T_B$.

Спад тока при $V < 0$ после перегрузки структуры по напряжению наблюдается и в случае p-подложки. На Рис. 4.14 представлены результаты последовательных записей прямой ветви ВАХ структуры Au/CaF₂/p-Si(111) с номинальной толщиной фторида 5 ML. Виден спад тока от записи к записи, аналогично тому как это происходило в режиме инверсии для структур на n-Si. Количественно, изменения тока несколько менее значительны, чем на Рис. 4.12, но все равно весьма существенны.

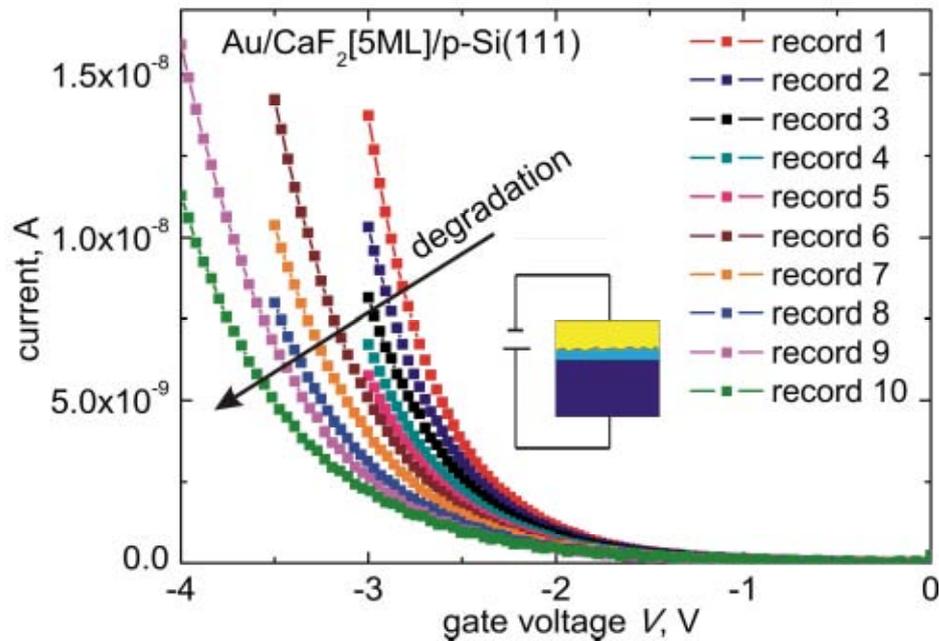


Рис. 4.14: Деградация структуры Au/CaF₂[5ML]/p-Si(111) в режиме обогащения.

В данном случае деградация не может быть связана с балансом неосновных носителей (электронов), так как имеем режим аккумуляции. Можно предположить, что она обусловлена флуктуациями толщины диэлектрического слоя (Рис. 4.14, вставка), в результате наличия которых наибольший вклад в туннельный ток через неповрежденную структуру дают участки с наименьшей локальной толщиной CaF₂. При электрической перегрузке структуры происходит выжигание (англ. burnout) этих участков слоя и они исключаются из токопереноса. В результате увеличивается эффективная толщина слоя фторида, вследствие чего уменьшается полный сквозной ток (Рис. 4.14). С аналогичным эффектом в образцах на кремнии n-типа мы не столкнулись, так как в них средне-квадратичное отклонение толщины оказалось пренебрежимо малым.

Следует отметить, что для структур с толщиной фторида $d_n = 3$ ML, выращенных на p-Si, аналогичная деградация происходила несколько медленнее, чем для 5 ML, а для структур с толщиной 7 ML, напротив, была существенно сильнее. Это хорошо согласуется с данными АСМ-измерений, показывающими усиление неоднородности слоя фторида с ростом номинальной толщины (см. Главу 2).

Нелишне упомянуть, что в свое время для структур Al/SiO₂/p-Si с пространственно неоднородным окислом [125] наблюдался аналогичный спад тока после повреждения при достаточно высоких напряжениях $|V|$. При этом выжигание в [125] условно трактовалось как локальная смена механизма переноса с туннельного (с, грубо, экспоненциальной токовой характеристикой) на омический (с линейной характеристикой). Начиная с некоторого значения $|V|$ прямая окажется ниже экспоненты при любых параметрах; это и означает эффективное «исключение» участка из транспорта.

Что касается режимов положительной полярности смещения ($V > 0$) структур Au/CaF₂/Si(111), то заслуживающих обсуждения особенностей, связанных с деградацией, здесь нами не отмечалось. В образцах на подложках обоих типов легирования ток тривиальным образом несколько возрастал после перегрузки, причем в случае p-Si изменения были минимальными. Отсутствие спада тока в режиме обеднения-инверсии p-кремния по механизму, описанному для n-Si (Рис. 4.12), объясняется доминированием электронной компоненты. При перегрузке вполне возможно снижение напряжения на диэлектрике U , как это имело место при инверсии в n-Si, но оно не проявится в полном токе ввиду соотношения $j_e > j_h$. Сама же величина j_e лимитируется поставкой электронов из толщи кремния и практически неизменна.

4.3.2. Пробой структуры Au/CaF₂/Si(111)

Деградация, описанная в предыдущем параграфе, наблюдалась в диапазоне напряжений от 0 до -5 В для структур на n-Si (режим инверсии), и от 0 до -4 В для p-Si (режим обогащения). Однако помимо этого в обоих случаях происходил пробой структуры в режиме обогащения. Напряжения пробоя, естественно, зависели от номинальной толщины фторида; для 5 ML они составляли около 4...6 В для структур на n-Si и -4...-6 В для структур на p-Si. Пробой проявлялся резким скачком тока при достижении указанных значений напряжения. Данная ситуация проиллюстрирована на Рис. 4.15 на примере структуры на p-Si с толщиной слоя фторида $d_n = 5$ ML.

Пробой структуры связан с формированием сквозной проводящей области внутри диэлектрического слоя в результате значительной перегрузки по напряжению. Как следует из данных Рис. 4.15, изменения тока составляют пять порядков, для более толстых структур они могут быть еще больше. Изменения эти необратимы, после пробоя характеристика имеет почти омический вид. На основе измеренных напряжений пробоя можно оценить характерные поля пробоя для туннельно-тонких слоев фторида кальция: они получаются в пределах $10^7 \div 2 \cdot 10^7$ В/см. Тенденция такова, что поле пробоя несколько снижается с толщиной.

На обратной ветви ВАХ пробой может не происходить вплоть до очень высоких смещений (десятки вольт), так как в таком случае структура входит в режим «полочки» тока и напряжение на диэлектрике значительно ниже, чем $|V|$.

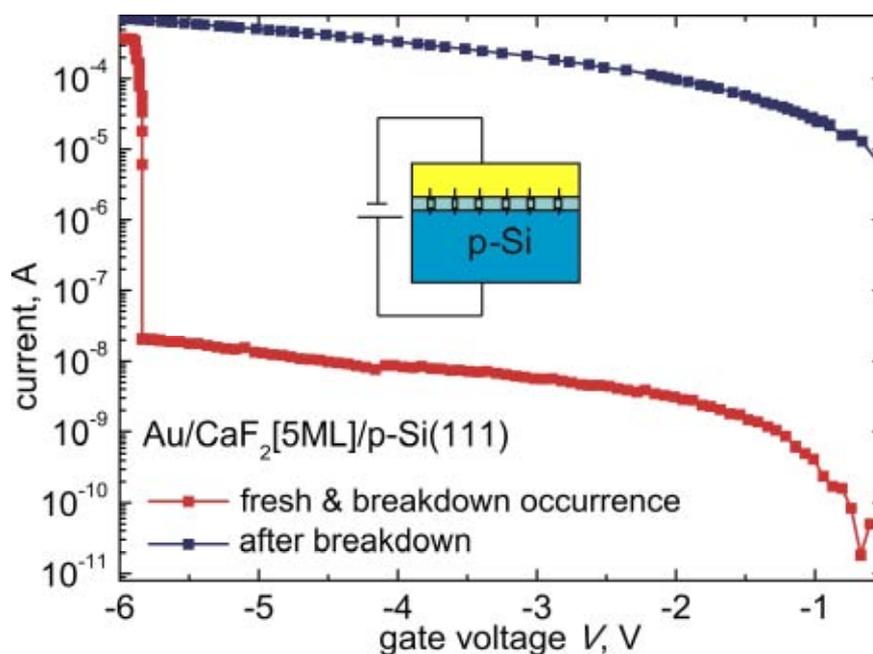


Рис. 4.15: Пробой структуры Au/CaF₂[5ML]/p-Si(111) при прямом смещении.

Следует также отметить, что в случае структур на p-Si предварительная деградация вследствие неоднородности слоя, проявляющаяся в режиме обогащения и связанная с выжиганием тонких мест, способствует сдвигу напряжения пробоя в сторону больших значений. По-видимому, если предварительной «тренировки» образца на сравнительно невысоких смещениях не было, то при разовой сильной перегрузке образовавшееся «пятно» пробоя немедленно распространяется на значительную часть площади ввиду большей локальной мощности тепловыделения.

4.4. Реакция туннельных структур Au/CaF₂/Si(111) на внешнее освещение

В этом разделе будут представлены ВАХ, измеренные в режиме обеднения-инверсии при воздействии внешнего освещения. Подобные измерения для туннельных МДП-структур с фторидом кальция были проведены впервые.

4.4.1. Общие положения. Процедура измерений. Определение фототока

В работе была экспериментально обнаружена фоточувствительность исследуемых образцов, а именно увеличение токов в режиме обратного смещения под воздействием излучения.

Наибольший интерес представляет случай структур на n-Si, обладающих усилением (Глава 1). При наличии внешнего освещения происходит фотогенерация неосновных носителей заряда (дырок в n-Si) в обедненной области. В результате дырочный ток утечки из валентной зоны кремния в металл увеличивается, что приводит к увеличению напряжения на диэлектрике $|U|$ и, следовательно, к росту электронного тока инжекции. Для удобства на Рис. 4.16 повторен фрагмент иллюстрации из Главы 1 с зонными диаграммами в темноте и при освещении. Поскольку обычно $j_e/j_h \gg 1$, любое незначительное увеличение Δj_h дырочной компоненты j_h приводит к сильному росту j_e и полного тока $j = j_e + j_h$ (см. Рис. 4.16). Таким образом, в рассматриваемых структурах

происходит усиление фототока j_{ph} , и путем изменения его величины можно управлять величиной суммарного туннельного тока в системе. В то же время для структур на p-Si в режиме инверсии преобладает ток неосновных носителей (электронов), и поэтому при воздействии внешнего освещения туннельный ток просто увеличивается на величину j_{ph} , то есть имеет место фотодиодное поведение. В связи с этим такие структуры менее интересны в рассматриваемом контексте.

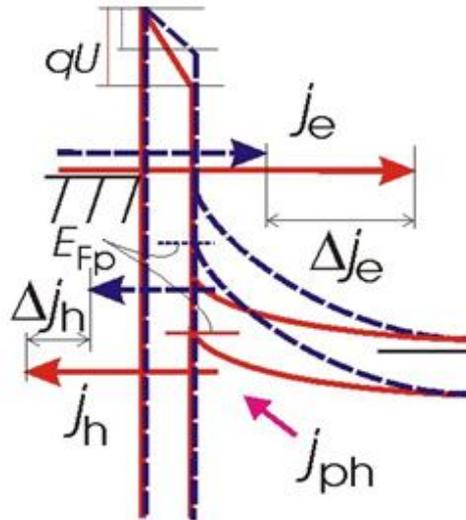


Рис. 4.16: Зонная диаграмма обратносмещенной МДП-структуры на n-Si в темноте (пунктирная линия) и при воздействии излучения (сплошная линия).

Эффект усиления фототока наблюдался для всех без исключения образцов на n-Si в диапазоне толщин слоя фторида 3-7 ML. При этом отмечено увеличение фотоотклика при увеличении интенсивности подсветки (не обязательно пропорциональное), что связано с ростом числа генерируемых излучением дырок. Также экспериментально показано, что фоточувствительность сильно ослабевает по мере деградации структуры, и для совершенно деградировавшего образца характерны полная потеря управляемости и отсутствие усиления. Иными словами сдвиг между обратными ветвями ВАХ, измеренными в темноте и при освещении, становится равным величине фототока, возникающего в системе. Здесь необходимо акцентировать, что речь идет о «полной» деградации: в процессе перегрузки структуры ее фотоотклик $j_{light,degr} - j_{dark,degr}$ постепенно уменьшается, приближаясь к пределу $\lim(j_{light,degr} - j_{dark,degr})$, который и составляет фототок j_{ph} . Знак предела в дальнейшем опускается. На Рис. 4.17 приведены обратные ветви ВАХ полностью деградировавшей структуры на n-Si, измеренные в диапазоне малых напряжений (до появления плато) в темноте и при воздействии лазерного излучения с интенсивностями $I_{ext} = \Phi, 2\Phi$ и 3Φ . Расстояния между соседними кривыми примерно одинаковы и равны фототоку j_{ph} , отвечающему $I_{ext} = \Phi$.

Как уже отмечалось и будет видно из дальнейших экспериментальных данных, расстояния между аналогичными кривыми для «свежей» структуры значительно больше, чем величина фототока, что связано с эффектом усиления. На основе сравнения расстояний между кривыми, снятыми с освещением и в темноте для «свежей» и деградировавшей структур, оказалось возможным проведение оценки коэффициента усиления.

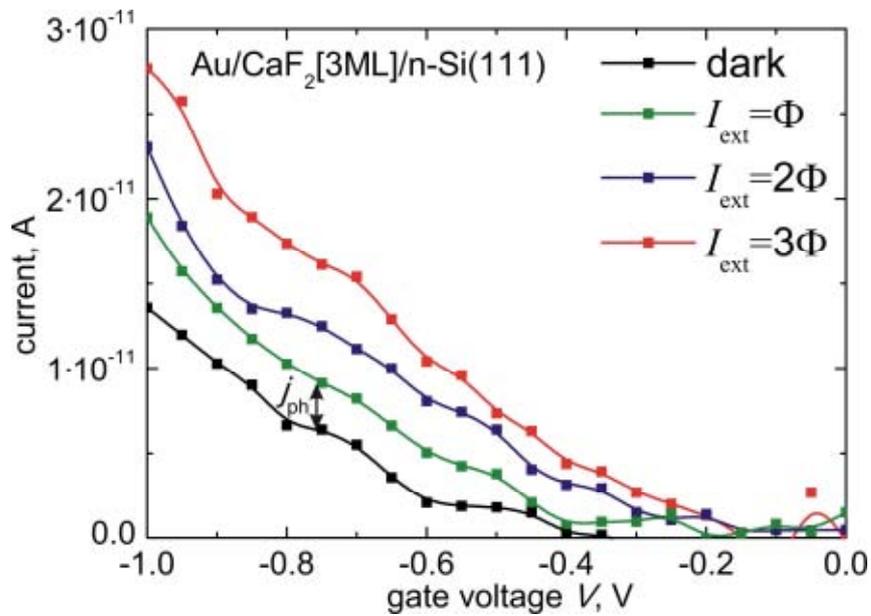


Рис. 4.17: Начальный участок обратной ветви ВАХ полностью деградировавшей структуры в темноте и при воздействии излучения (эксперимент).

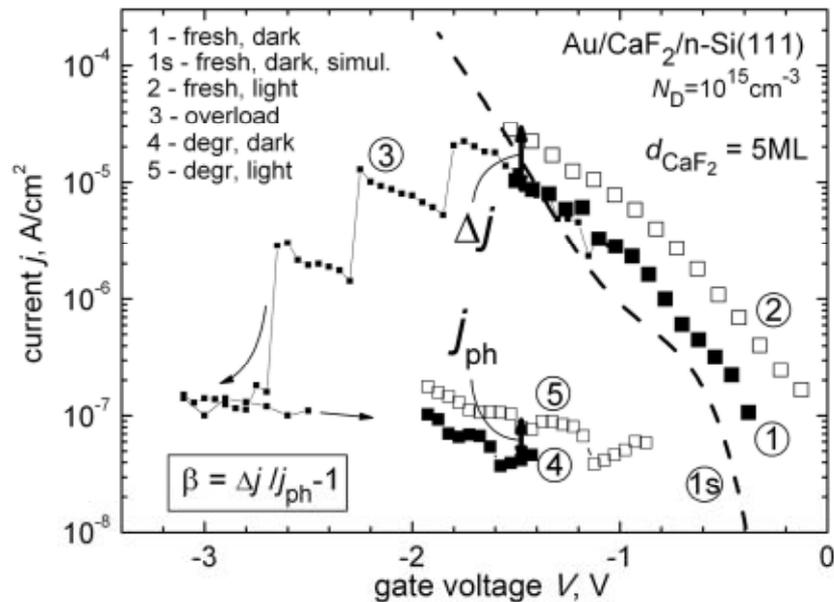


Рис. 4.18: Схема оценки усиления структуры Au/CaF₂/n-Si(111) (большие времена интегрирования).

Эксперимент производился следующим образом. Сначала измерялись ВАХ для недеградировавшей структуры в темноте и с лазером – и находилась зависимость разности этих кривых $\Delta j = j_{\text{light}} - j_{\text{dark}}$ от напряжения V . Далее к структуре прикладывалось большое отрицательное напряжение (0...-5 В при измерениях с большим временем интегрирования и 0...-50 В при измерениях с малым временем интегрирования). Это вызывало деградацию слоя фторида; обычно она начиналась уже в процессе подъема напряжения до указанных значений. Далее аналогичные измерения (с лазером и без лазера) проводились для полностью деградировавшей структуры, и в результате определялась величина фототока: $\Delta j_{\text{degr}} = j_{\text{light,degr}} - j_{\text{dark,degr}} \approx j_{\text{ph}}$. Иногда процедура перегрузки повторялась с целью убедиться, что получаемый ток j_{ph} не снижается, то есть что предел уменьшения

фотоотклика достигнут. После этого исходя из формулы $\beta = (j_{\text{light}} - j_{\text{dark}})/j_{\text{ph}} - 1$ можно было оценить коэффициент усиления при фиксированном V , а также получить его зависимость от напряжения. Общая схема действий представлена на Рис. 4.18.

Определяемые величины фототока j_{ph} при заданном значении напряжения питания лазера оказывались весьма близкими для различных образцов (с точностью до влияния геометрического фактора, неизбежного при смене электрода). Это вполне естественно, так как условия для фотогенерации в обедненной области полупроводника практически одинаковы. В то же время токи полной деградации могут стать очень разными из-за различий в величине j_e после повреждения конкретной структуры.

В следующем разделе будут приведены результаты оценки усиления для режима насыщения и активного режима.

4.4.2. Фототранзисторный эффект в структурах на основе n-Si

Так же, как и при измерениях в темноте (Раздел 4.2), использование больших времен интегрирования позволило с хорошей точностью записать ВАХ в диапазоне малых отрицательных напряжений, соответствующем режиму насыщения, при воздействии излучения с пропорционально изменяющейся интенсивностью. На Рис. 4.19 представлены результаты измерений обратных ветвей ВАХ для свежей структуры с $d = 3$ ML, а на Рис. 4.20 для свежей и полностью деградировавшей структуры с толщиной слоя фторида 7 ML. ВАХ поврежденных структур для толщины 3 ML были приведены на Рис. 4.17.

До деградации для обоих образцов наблюдается почти экспоненциальный рост токов на обратной ветви в зависимости от приложенного смещения $|V|$. При этом стабилизации напряжения на диэлектрике U не происходит, о чем свидетельствует отсутствие «полочки» тока в рассматриваемом диапазоне. Кроме того, имеет место уменьшение расстояний между соседними кривыми, снятыми при освещении свежих структур. В данном случае этот эффект наиболее ярко выражен для образца с толщиной слоя CaF_2 3 ML, однако он угадывается и для 7 ML.

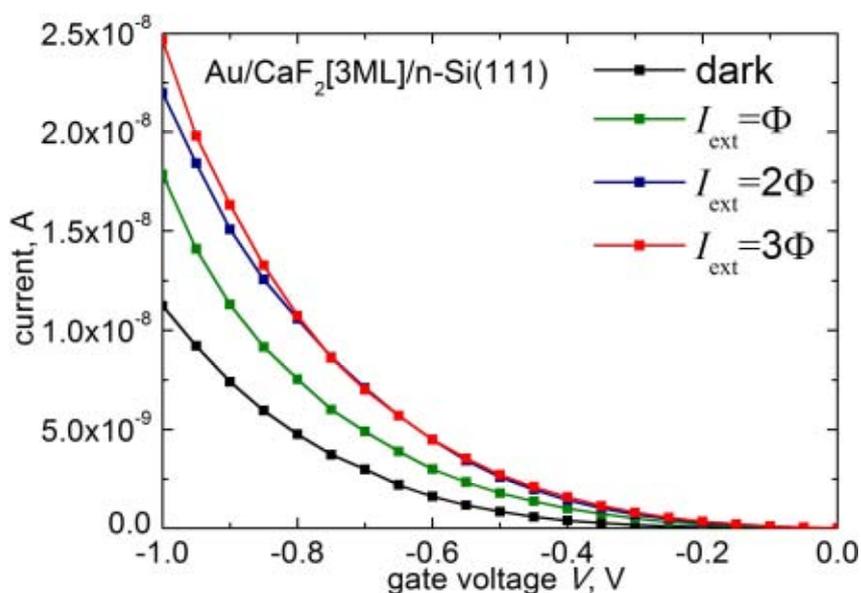


Рис. 4.19: ВАХ структуры Au/CaF₂/n-Si(111) с толщиной слоя фторида 3 ML в режиме насыщения, измеренные до деградации.

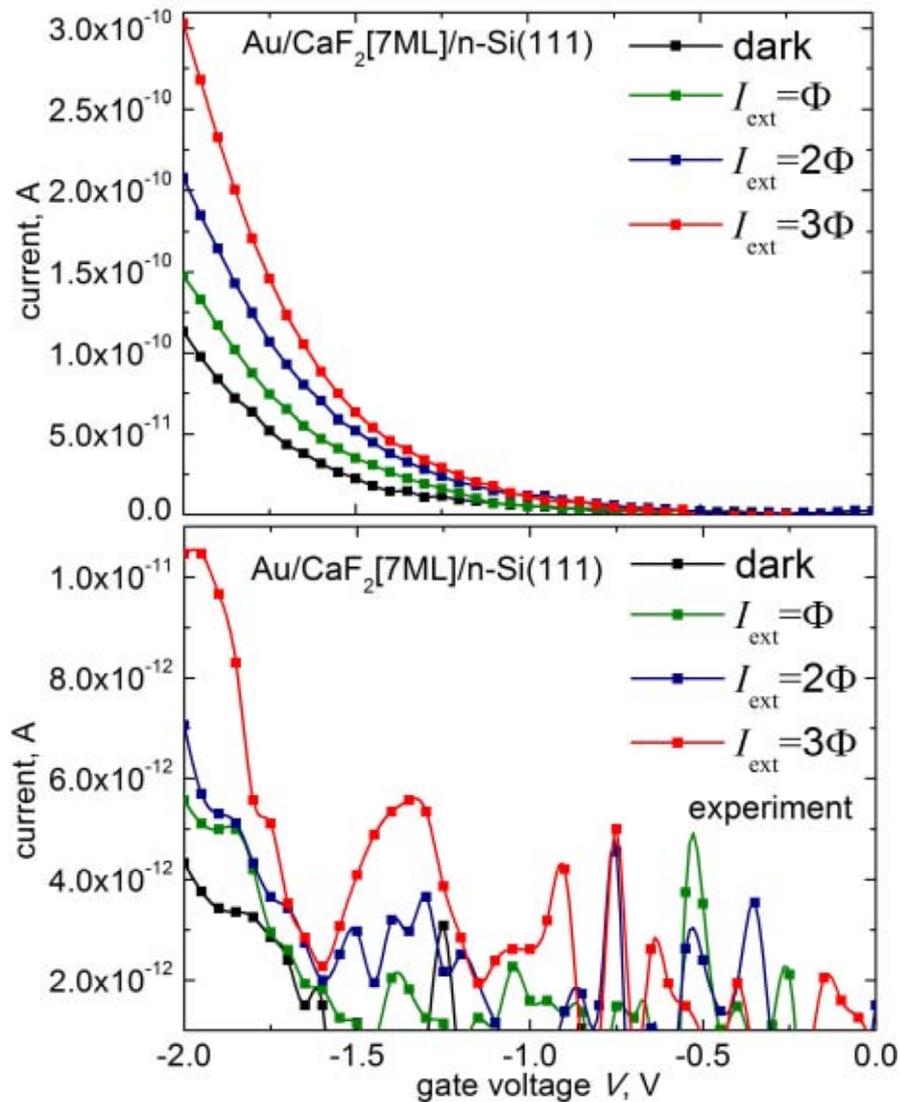


Рис. 4.20: ВАХ структуры Au/CaF₂/n-Si(111) с толщиной слоя фторида 7 ML в режиме насыщения. Сверху: до деградации; снизу: после полной деградации.

Для режима насыщения описанное выше поведение не представляет ничего неожиданного. Неосновные носители, генерируемые внешним освещением, могут лишь ограниченно повлиять на величину напряжения на диэлектрике. При этом в полупроводнике течет ток дырок от интерфейсной области в объем, из-за чего часть фототока теряется. Ситуация усугубляется при попадании в состояние более глубокого насыщения – например, при сильном освещении. Фоточувствительность в таком режиме относительно невелика, однако расстояния между ВАХ, измеренными с лазером и в темноте, для свежей структуры все равно существенно больше, чем для деградировавшей. Это позволяет оценить значения коэффициента усиления β по изложенной в предыдущем разделе методике исходя из представленных ВАХ. Результаты для структуры с толщиной слоя фторида 3 ML показаны на Рис. 4.21.

По приведенной зависимости видно, что коэффициент усиления возрастает с ростом приложенного напряжения и при $V = -1$ В приближается к 10^3 . При этом для структуры с толщиной 7 ML достоверное построение подобной зависимости в диапазоне малых напряжений затруднительно вследствие малости токов для случая деградировавшей структуры и невозможности выделения фототока на фоне шумов (Рис. 4.20, снизу)

почти во всем диапазоне рисунка. Однако оценка, сделанная для относительно высокого приложенного напряжения $V = -2$ В, дает для структуры с $d = 7$ ML значение β порядка 100. Некоторое уменьшение усиления при переходе от 3ML к 7ML в данном случае может быть связано с более глубоким насыщением в случае более толстого фторида. Это же обстоятельство, а также снижение отношения j_e/j_h при уменьшении $|U|$, может объяснить ухудшение β при движении в сторону $V \rightarrow 0$ для структур с $d = 3$ ML (Рис. 4.21).

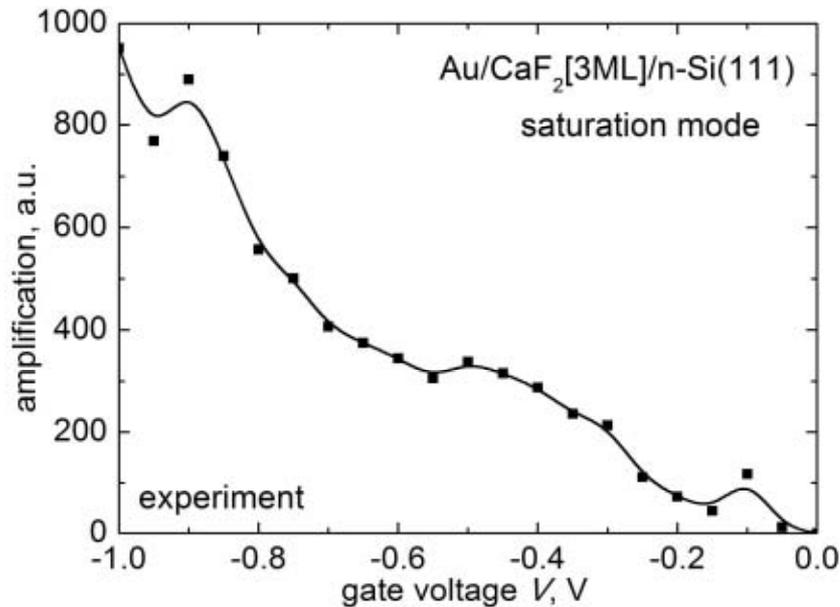


Рис. 4.21: Зависимость коэффициента усиления от приложенного напряжения в режиме насыщения для структуры с толщиной слоя фторида 3 ML.

Аналогично, но с использованием методики с малыми временами интегрирования, были измерены ВАХ в диапазоне больших обратных смещений как в темноте, так и при воздействии лазерного излучения с пропорционально изменяющейся интенсивностью. На Рис. 4.22 на примере образца с толщиной слоя фторида 3 ML представлены типичные результаты для недеградировавшей и деградировавшей структур. Следует оговориться, что понятие «недеградировавшая» здесь, в отличие от случая насыщения, условно, так как измерения при высоких напряжениях всегда слегка деструктивны для пленок фторида. Имеется в виду просто отсутствие намеренно вызываемой перегрузки образца.

Можно констатировать, что экспоненциальный рост тока, характерный для режима насыщения, при больших $|U|$ сменяется участком с крайне слабой зависимостью от приложенного напряжения, представляющим активный режим. В этом режиме напряжение на диэлектрике U стабилизируется, приводя к постоянству полного тока в системе. Диффузионно-дрейфовый ток интерфейс-толща j_{dd} при этом очень мал, весь фототок расходуется на обеспечение дырочной утечки в металл, и можно считать, что термоток $j_{th} = j_{h, dark}$. В результате фоточувствительность в активном режиме теоретически намного сильнее, а возможности управления структурой намного шире, чем в режиме насыщения. Однако нельзя не учитывать то обстоятельство, что активный режим в исследуемых структурах Au/CaF₂/n-Si(111) своим существованием обязан некоторой – пусть минимальной – деградации диэлектрика. Об этом шла речь выше при обсуждении природы токового плато и причин отсутствия бистабильности. Поэтому прямое сравнение значений усиления в режиме насыщения и в активном режиме оказывается

неправомерным, так как в первом случае структура является свежей, а во втором – слегка поврежденной. Отметим также, что термоток j_{th} играет такую же роль в балансе носителей как j_{ph} , и если он почему-то велик, то управляемость системы внешним освещением может несколько ухудшиться.

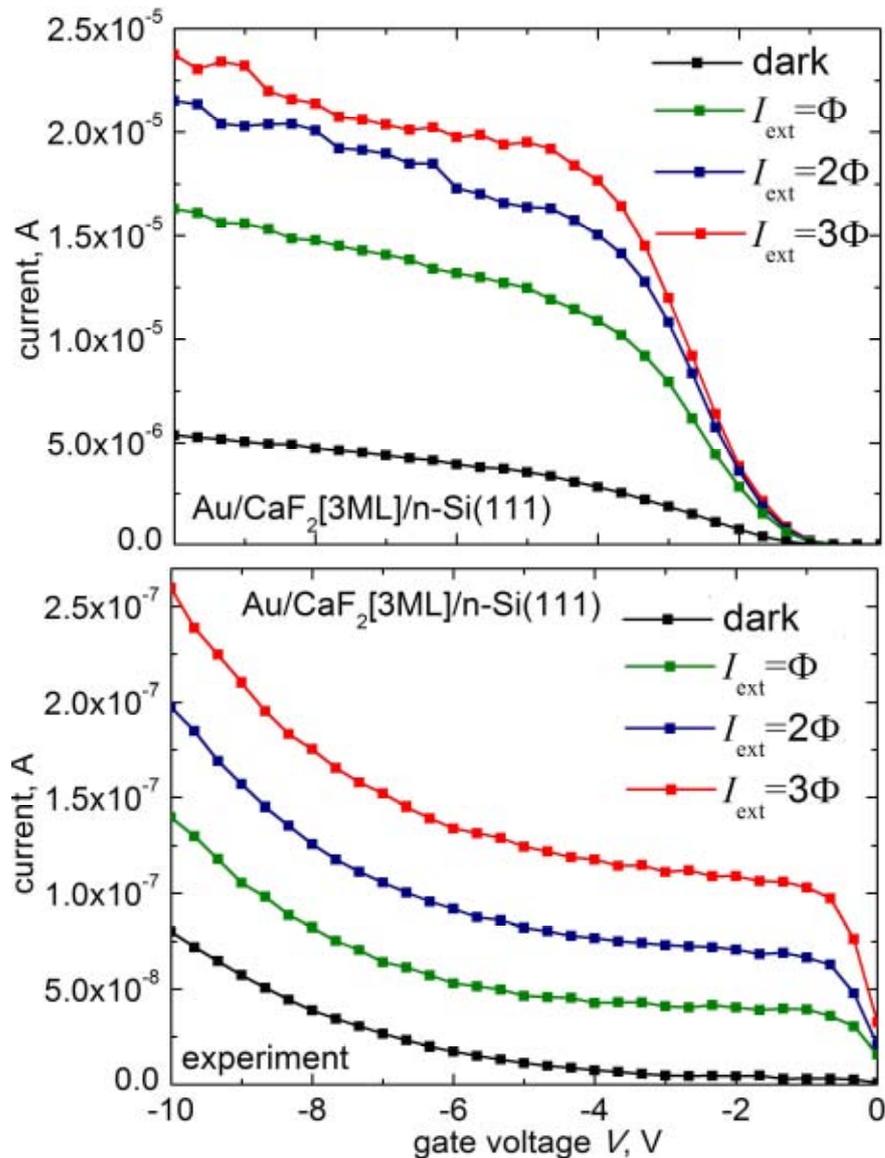


Рис. 4.22: ВАХ структуры Au/CaF₂/n-Si(111) с толщиной фторида 3 ML (за исключением участка резкого роста тока вблизи нуля — активный режим). Сверху: до перегрузки; снизу: после полной деградации.

Тем не менее, экспериментальная оценка усиления β в активном режиме интерес, конечно, представляет. Для случая недеградировавшей структуры зависимость расстояния между кривыми, полученными при освещении и в темноте, от напряжения достаточно слаба. При этом ВАХ, приведенные на Рис. 4.22 снизу для полностью деградировавшего образца и соответствующие пропорциональным интенсивностям освещения, эквидистантны, а разница между ними равна фототоку при интенсивности $I_{ext} = \Phi$. Следовательно, значение коэффициента усиления, приблизительно составляющее 100-200, остается стабильным в пределах участка с токовым плато, соответствующего активному режиму.

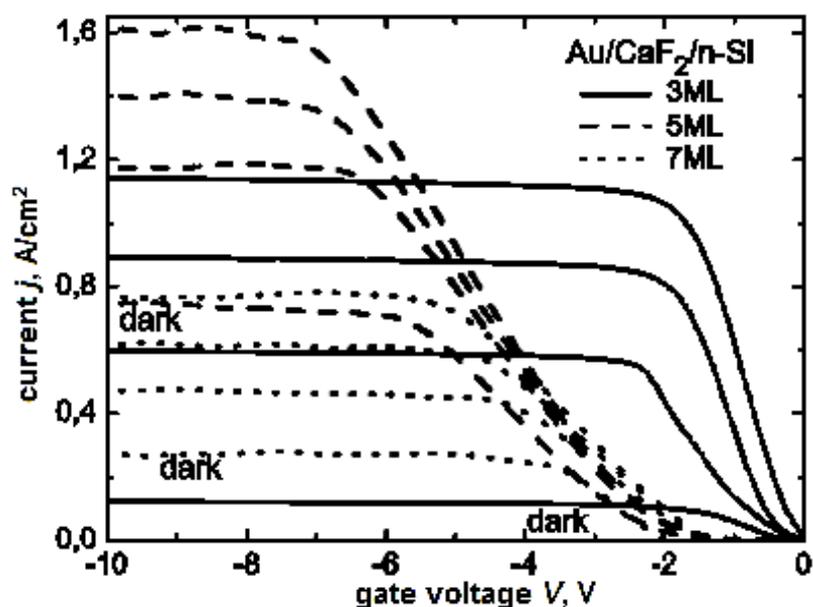


Рис. 4.23: ВАХ структур Au/CaF₂[3-7ML]/n-Si(111) в темноте и при внешнем освещении (эксперимент).

Аналогичные результаты были получены и для структур с другими толщинами слоя фторида, Рис. 4.23. Темновые кривые с этого рисунка уже обсуждались выше. Что касается фототранзисторного эффекта, то значения усиления в области плато для всех образцов лежат в диапазоне 100-1000 (ВАХ после полной деградации для краткости опущены). Такие значения β могут оказаться как несколько больше, так и меньше, чем в режиме насыщения; напомним, что в активном режиме структура слегка повреждена. Однако если сравнивать усиление на плато и в режиме насыщения после такого минимального повреждения, то в активном режиме β окажется больше из-за отсутствия потерь фототока.

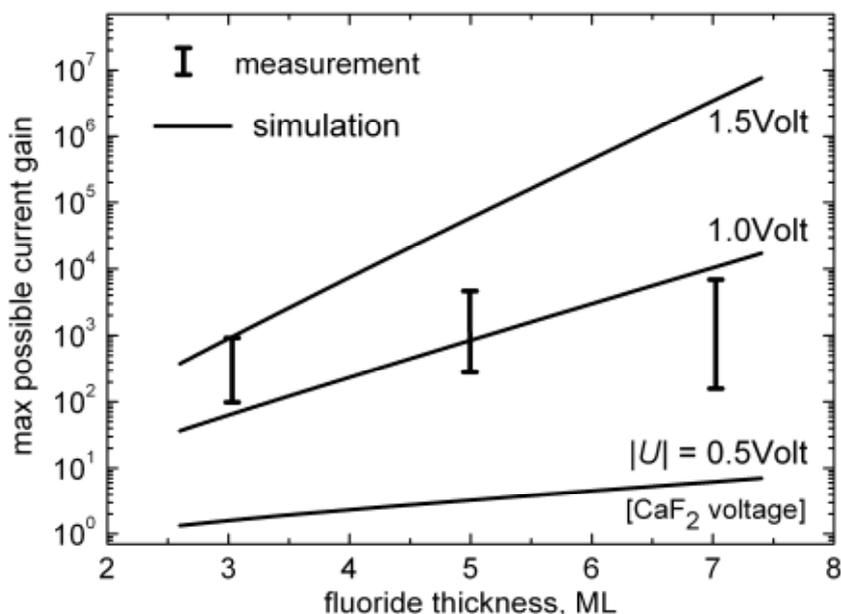


Рис. 4.24: Зависимость максимально достижимого коэффициента усиления от толщины слоя CaF₂: данные моделирования и эксперимента.

Поскольку фототранзисторный эффект обнаружен для всех исследованных структур Au/CaF₂/n-Si(111), любопытно проследить зависимость величины усиления от толщины слоя CaF₂. На основе теоретического моделирования туннельных токов можно рассчитать максимально достижимое значение β , определяемое отношением j_e/j_h . Однако это отношение будет зависеть от напряжения на диэлектрике $|U|$, что затрудняет сравнение с экспериментальными данными, поскольку U не измеряется напрямую. В такой ситуации целесообразно выполнить расчет для нескольких разных $|U|$. Результаты моделирования и измерений максимального усиления сопоставлены на Рис. 4.24. В каком режиме – активном или насыщения – достигается наибольшее β для конкретного образца, зависит от того, что является более важным ухудшающим фактором: ток j_{dd} в насыщении или небольшая деградация в активном режиме.

Теоретическое значение усиления увеличивается с ростом напряжения на диэлектрике. Отчасти это связано с тем, что для относительно больших $|U|$ при туннелировании электронов из металла в зону проводимости кремния оказываются задействованными состояния с высокими энергиями. Как неоднократно констатировалось выше, для некоторых из таких состояний вероятность туннелирования близка к случаю прямого зонного полупроводника, из-за чего компонента j_e резко увеличивается. Другой причиной роста отношения j_e/j_h при повышении напряжения $|U|$ является спад дырочной компоненты $j_h(|U|)$ вследствие однозонного характера туннелирования. Увеличение j_e/j_h с толщиной фторида при фиксированном $|U|$ обусловлено более резким спадом j_h , по сравнению с j_e , при утолщении пленки – вследствие большей эффективной высоты барьера для туннелирования из валентной зоны Si.

Экспериментальные данные, приведенные для толщин слоя CaF₂ 3 и 5 ML, в целом соответствуют предсказанным тенденциям, но для 7 ML вопреки ожиданиям происходит уменьшение максимального усиления. Вероятно, увеличение толщины фторида способствует тому, что структура либо попадает в режим глубокого насыщения, либо ощутимо повреждается при попытке работать с ней в активном режиме. Уменьшение усиления может быть также связано с общим ухудшением качества пленок фторида с увеличением d_n [101].

Говоря о численных значениях усиления, нелишне подчеркнуть, что примерное соответствие между результатами моделирования и экспериментом достигнуто путем учета сохранения поперечной компоненты волнового вектора при расчете. В прямозонной модели кремния значения j_e/j_h оказались бы сильно переоценены из-за завышенных величин j_e . Не исключено, однако, что в наиболее тонких образцах (3 ML) из-за различных флуктуаций транспорт электронов происходит и без сохранения k_{\perp} . Этим могут объясняться весьма высокие значения β , измеренные для таких образцов: напряжение на диэлектрике в них, скорее всего, не превышает долей Вольта.

Следует также отметить, что в общем случае для МДП-структуры с заданным набором материалов не существует единого постоянного коэффициента усиления, поскольку величины j_e , j_h , j_{dd} , определяющие величину усиления, сильно зависят от прикладываемого напряжения смещения V и напряжения на диэлектрике U , не говоря уже о влиянии толщины диэлектрика d . В результате на основе рассчитанной величины туннельного отношения j_e/j_h удастся оценить лишь диапазон типичных значений β . При этом чаще всего на практике усиление туннельных МДП-транзисторов оказывается ниже,

чем теоретическое. Прежде всего это вызвано наличием паразитных утечек нетуннельной природы, которые более существенны для дырок, поскольку дырочный ток меньше электронного и намного чувствительнее к любым поправкам. В связи с этим теоретические оценки усиления надо интерпретировать как оценки сверху.

Небезынтересным представляется сравнение основных деталей поведения изученных в данной работе фототранзисторов Au/CaF₂/n-Si(111) и транзисторов с туннельным эмиттером на основе традиционной системы Al/SiO₂/n-Si(100). Примеры реализации таких транзисторов можно найти в публикациях [46,49,124], где тонкий слой SiO₂ (1.5-2.5 нм) создавался путем окисления подложки в сухой смеси кислорода и азота при температуре 700 °С.

Одной из особенностей, отличающих приборы с диоксидом кремния от структур с фторидом кальция, является появление S-образности ВАХ при обратном смещении. Она отражает бистабильность системы из-за положительной обратной связи за счет оже-генерации электронно-дырочных пар горячими электронами, инжектируемыми из металла [124]. Наличие подсветки при этом облегчает переключение и уменьшает размах S-сегмента. В структурах с CaF₂ на n-Si, как упоминалось выше, появление бистабильности также, теоретически, вполне возможно, но пока ее экспериментальное наблюдение не состоялось. При этом на прямой ветви ВАХ (режим обогащения) резкий рост тока в зависимости от напряжения характерен для обеих структур.

Из-за большей эффективной массы носителей в CaF₂ в сравнении с SiO₂ туннельные токи, протекающие через пленки одинаковой толщины, оказываются значительно выше в случае окисла. Ток j_e к тому же больше еще и из-за отсутствия большого поперечного волнового вектора при туннелировании электрона через слой SiO₂.

Обе МДП-структуры способны усиливать фототок. Если сравнивать зависимость величины отношения туннельных токов электронов и дырок от толщины диэлектрического слоя, то для приборов с SiO₂, как и для образцов с фторидом, теоретический расчет предсказывает рост j_e/j_h при утолщении пленки. Значения коэффициента усиления при сопоставимых плотностях тока для структур с CaF₂ в целом получаются несколько больше, но только если не берется в расчет ударная ионизация. При активации же механизма ионизации в структурах с SiO₂ усиление очень резко нарастает, поскольку оно теперь определяется не только отношением j_e/j_h , но и поставкой дырок за счет внутреннего источника.

Подытоживая, можно сказать, что исследованные детали поведения структур Au/CaF₂/n-Si(111) как фототранзисторов имеют много общего с соответствующими деталями функционирования хорошо изученной ранее системы с диоксидом кремния. Различия проистекают из неодинаковых энергетических зонных диаграмм, а также из того обстоятельства, что фторид кальция является кристаллическим диэлектриком, а значит, процессы туннельного переноса в нем более точно соответствуют теоретическим концепциям.

4.4.3. Фотодиодное поведение структур на основе p-Si

Аналогичным образом исследовались ВАХ обратносмещенных структур Au/CaF₂/p-Si(111) при воздействии внешнего излучения. Для этих структур также была обнаружена

фоточувствительность. Результаты для толщины слоя фторида $d_n = 3$ ML представлены на Рис. 4.25. В данном случае просто выбрано три значения интенсивности I_{ext} (без пропорциональности и без какой-либо «привязки» к интенсивностям при измерениях структур на n-Si).

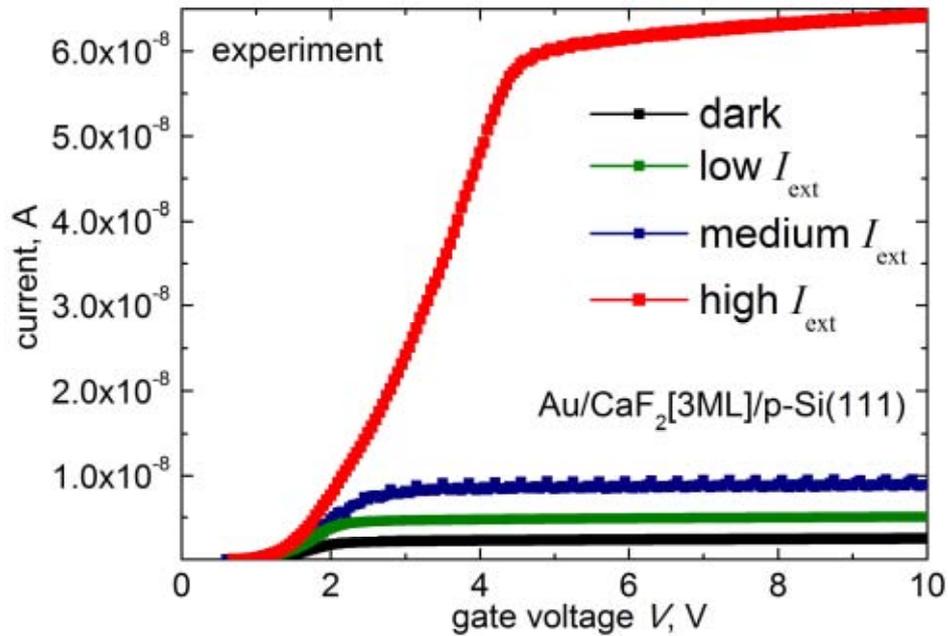


Рис. 4.25: Фоточувствительность обратносмещенной структуры Au/CaF₂[3ML]/p-Si(111).

В отличие от структур на n-Si, здесь неосновными носителями являются электроны, ток которых оказывается больше тока дырок. Поэтому, хотя дополнительная генерация излучением электронов в p-Si (как и дырок в случае n-Si) приводит к изменению напряжения на диэлектрике U , протекающий через структуру полный ток $j = j_e + j_h \sim j_e$ увеличивается лишь на величину фототока j_{ph} . Последний тривиально зависит от интенсивности излучения, но не усиливается. Иными словами, для обратносмещенных структур Au/CaF₂/p-Si(111) имеет место не фототранзисторное, а фотодиодное поведение. При этом варьирование толщины фторида d_n и деградация не влекут выраженных изменений фотоотклика в области полочки тока. Но на участке малых положительных смещений V фоточувствительность при увеличении d_n снижается, так как все более значительная доля генерируемых электронов уходит в толщу кремния и не участвует в туннелировании (имеем $j_e \ll j_{ph}$).

4.5. МДП-структура с CaF₂ как затворная секция полевого транзистора

Результаты измерений и моделирования, представленные в предыдущих разделах, были получены для двухэлектродных МДП-структур с фторидом. Однако туннельная МДП-структура может быть задействована и как затворная секция полевого транзистора, конфигурация которого недоступна для моделирования средствами лабораторных прототипов программ. Несмотря на то, что на данный момент экспериментальных данных для транзисторов с фторидом нет, расчет характеристик таких приборов с помощью промышленных симуляторов и их сравнение с аналогичными характеристиками стандартных элементов с диоксидом кремния представляет интерес.

4.5.1. Выходные характеристики транзистора с CaF_2 (расчет)

Основными характеристиками полевых транзисторов являются зависимости тока стока J_d от напряжения стока V_{ds} (для краткости, V_d) для различных напряжений затвора V_{gs} (V_g), называемые выходными характеристиками. При этом напряжения истока и подложки полагаются равными нулю.

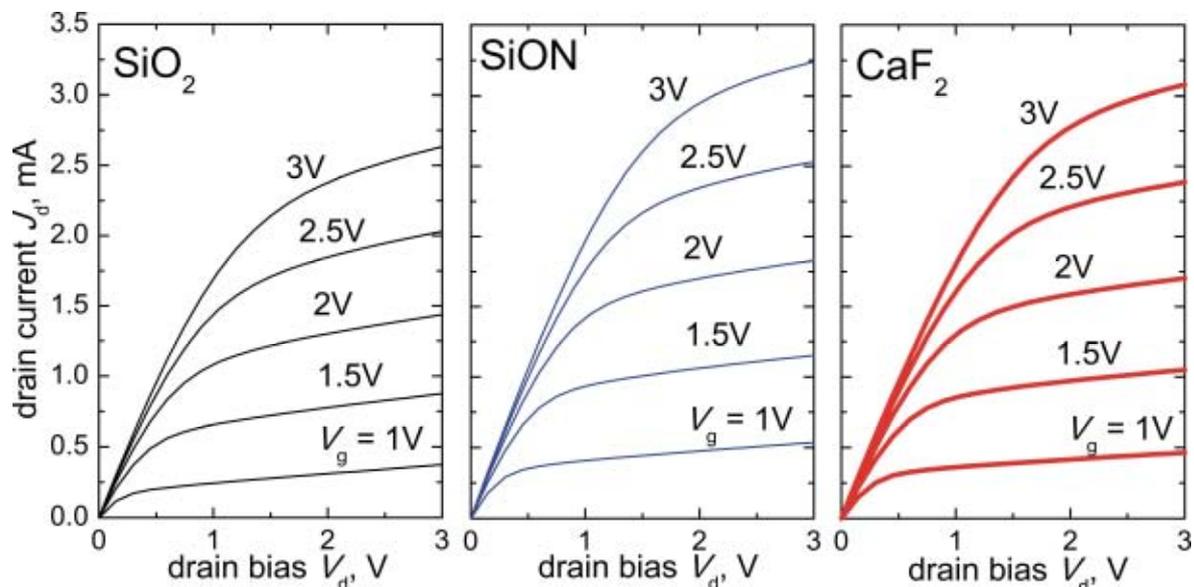


Рис. 4.26: Рассчитанные выходные характеристики полевого транзистора с фторидом кальция в сопоставлении с аналогичными результатами для транзисторов с SiO_2 и SiON той же архитектуры (длина канала $L_g = 65$ нм).

В настоящей работе рассматривались транзисторы (MISFET), архитектура которых соответствует шаблону приборов компании *imes* с SiON в качестве подзатворного диэлектрика; их конфигурация моделировалась с помощью Sentaurus Process [85]. Для вычислений выходных характеристик в диапазоне малых напряжений V_d , когда эффекты, связанные с разогревом в канале, слабы, применялся симулятор Minimos-NT. Уменьшение подвижности из-за рассеяния и квантовых эффектов на интерфейсе Si/CaF_2 описывалось с помощью модели Хенша [81,90], а для учета сравнительно высокой концентрации поверхностных состояний, полученной из анализа ВФХ, использовалась стандартная модель Minimos-NT [81] (см. Главу 3).

На Рис. 4.26 выходные характеристики транзисторов с CaF_2 в качестве подзатворного диэлектрика, сопоставлены с аналогичными характеристиками приборов с SiO_2 и SiON той же конфигурации. При этом для реально изготавливаемых транзисторов с SiO_2 и SiON параметры моделирования были выбраны так, чтобы максимально улучшить сходство с экспериментальными данными. Во всех трех случаях использовалась физическая толщина подзатворного диэлектрика $d = 2.5$ нм, считавшаяся однородной. Для фторида кальция она соответствует эквивалентной толщине EOT равной 1.2 нм.

В целом, характеристики транзисторов с CaF_2 выглядят аналогично тем, что были получены для MISFET с традиционными изоляторами SiO_2 и SiON . В частности, можно выделить линейный режим с резким ростом тока и режим стабилизации тока. При этом

крутизна характеристик $\partial J_d / \partial V_g$ во всех трех случаях сопоставима; для транзисторов с фторидом она даже несколько выше, чем для транзисторов с SiO₂.

4.5.2. Неравновесное туннелирование в МДП-транзисторе с CaF₂ (расчет)

При больших напряжениях V_d в канале полевого транзистора происходит разогрев носителей, вследствие чего туннельный ток утечки через подзатворный диэлектрик сильно отличается от равновесного тока, рассматривавшегося выше на примере МДП-диодов с CaF₂. Моделирование явлений, связанных с разогревом, крайне важно для оценки работоспособности гипотетических транзисторов с фторидом. Интерес в данном контексте представляет сравнение полученных значений токов утечки с аналогичными результатами для приборов с традиционными диэлектриками.

В качестве объектов для моделирования эффектов электронного разогрева рассматривались транзисторы с CaF₂ той же конфигурации *imes* с длиной канала $L_g = 65$ нм, что и в предыдущем параграфе. Для сравнения расчеты также проводились для аналогичных транзисторов с SiO₂ на подложках ориентации (100) со всеми основными параметрами, идентичными приборам с фторидом. В частности, использовалась одинаковая физическая толщина диэлектрика ($d = 2.5$ нм).

Как уже упоминалось в Главе 3, для учета эффектов разогрева в канале необходимо заменить в формулах для туннельного тока функции распределения Ферми на неравновесные функции распределения $\rho_{3D}^{-1}(E)\xi^{-1}(E) \cdot dn/dE$, которые зависят от координаты x вдоль интерфейса кремний/диэлектрик. Для вычисления dn/dE использовался детерминистический симулятор ViennaSHE [83], учитывающий такие механизмы обмена энергии, как рассеяние на ионизованных примесях, ударная ионизация, электрон-фононное рассеяние и электрон-электронное рассеяние (англ.: Electron-Electron Scattering, EES). При этом особое значение имеет точное вычисление высокоэнергетических хвостов неравновесных функций распределения. Для этого помимо учета EES важно достоверно знать профили легирования, и поэтому симулятор ViennaSHE, так же, как и Minimos-NT, был сконфигурирован с Sentaurus Process [85]. Отметим, что термин «функция распределения» используется и для f_s , и для dn/dE ; что именно имеется в виду, ясно из размерности.

Семейство неравновесных функций распределения, полученных с помощью ViennaSHE для приборов с CaF₂ и SiO₂ и напряжений $V_g = V_d = 1.8$ и 2.2 В, представлены на Рис. 4.27 (латеральная координата x соответствует стоку). Для сравнения в обоих случаях также даны аналогичные функции распределения, полученные без учета EES. Видно, что все неравновесные функции распределения существенно отличаются от известной функции $\rho_{3D}(E)f_{Fermi}(E)$ и демонстрируют наличие плато при средних энергиях и резкий спад при высоких энергиях (высокоэнергетические хвосты). При этом очевидно, что для транзисторов с CaF₂, как и в случае SiO₂, учет EES принципиален для корректного вычисления высокоэнергетических хвостов. Также видно, что в случае транзистора с CaF₂ характерные значения функций распределения оказываются больше, чем для структур с SiO₂, почти во всем рассматриваемом диапазоне по энергии. Это связано с тем, что диэлектрическая проницаемость CaF₂ (8.43) существенно выше, чем для SiO₂ (3.9), и поэтому поле в канале оказывается сильнее. В результате эффекты разогрева в канале транзистора с CaF₂ оказываются более существенными.

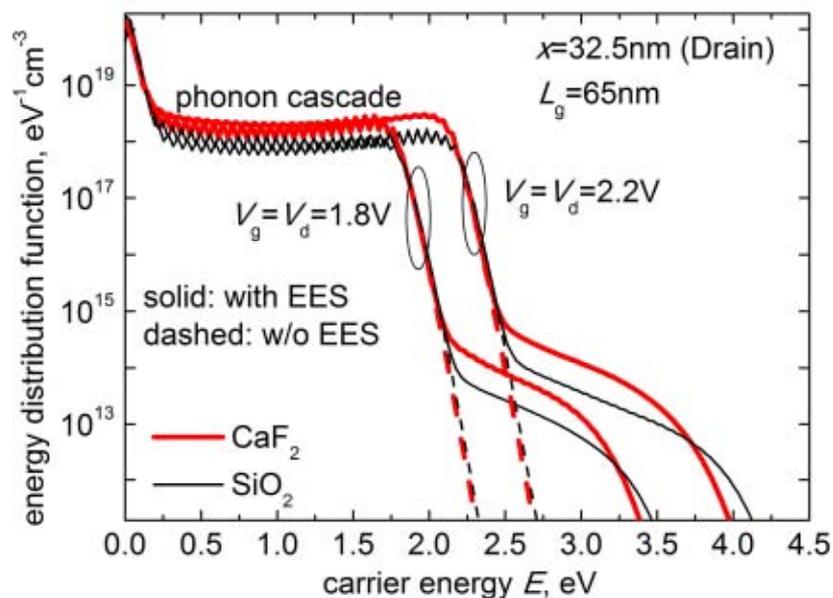


Рис. 4.27: Неравновесные функции распределения электронов вблизи стока, полученные для транзисторов с CaF₂ и SiO₂ аналогичной архитектуры.

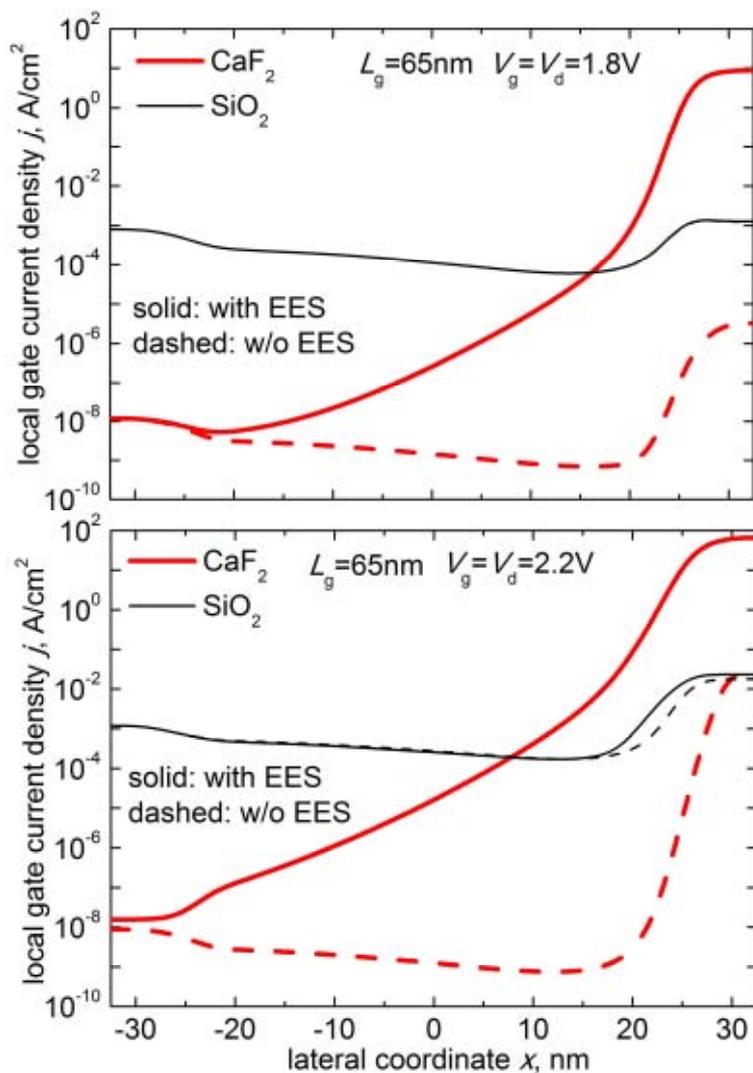


Рис. 4.28: Неравновесные туннельные токи, полученные для транзисторов с CaF₂ и SiO₂ аналогичной архитектуры (расчет). Сверху: $V_g = V_d = 1.8\text{ В}$; Снизу: $V_d = V_g = 2.2\text{ В}$.

На Рис. 4.28 сопоставлены токи неравновесных туннельных утечек, полученные для транзисторов с CaF_2 и SiO_2 при $V_g = V_d = 1.8$ и 2.2 В. Все зависимости от координаты вдоль канала x имеют схожую форму. Локальная плотность тока сначала спадает, что объясняется уменьшением локального напряжения на диэлектрике от истока к стоку, а потом резко возрастает вблизи стока, где эффекты разогрева сказываются намного сильнее, чем влияние напряжения на диэлектрике. При этом значения плотности тока вблизи истока, где разогрев не оказывает влияния, оказываются того же порядка, что и в предыдущих вычислениях для равновесного случая. Также было проверено, что ток j_h между валентной зоной кремния и электродом существенно меньше тока j_e между электродом и зоной проводимости кремния. Однако если в случае транзисторов с SiO_2 можно считать, что полный ток состоит из электронного тока: $j = j_e + j_h \approx j_e$, то в случае CaF_2 влияние поперечного волнового вектора на j_e и отсутствие такового для j_h делает дырочную компоненту не настолько пренебрежимой, и на достаточном удалении от стока она составляет порядка 10% от полного тока утечки.

Сравнение неравновесных туннельных утечек для транзисторов с CaF_2 и SiO_2 показывает, что в первом случае токи существенно ниже вблизи истока и в середине канала. Однако вблизи стока в транзисторах с CaF_2 неравновесное туннелирование проявляется сильнее. Такое поведение объясняется сосуществованием двух конкурирующих факторов. С одной стороны, вероятность туннелирования, вычисленная для фиксированной функции распределения, в случае CaF_2 оказывается ниже из-за больших диэлектрической проницаемости и эффективной массы по сравнению с SiO_2 , а также из-за наличия большой по величине поперечной компоненты k_\perp волнового вектора. С другой стороны, большая диэлектрическая проницаемость фторида приводит к более сильному электрическому полю в канале, и в результате разогрев сказывается значительно сильнее, чем в транзисторах с SiO_2 . При этом эффект неравновесного туннелирования в транзисторах с фторидом дополнительно усиливается еще и вследствие того, что барьер χ_e на границе CaF_2/Si ниже, чем на границе SiO_2/Si (причем при $E \sim \chi_e$ эффект k_\perp уже не столь заметно снижает вероятность прохождения). В результате при достаточно большом напряжении V_d электроны более активно инжектируются через барьер.

Таким образом продемонстрировано, что гипотетические транзисторы с фторидом кальция обладают важным достоинством по сравнению с аналогичными приборами с SiO_2 . Оно связано с малостью туннельных утечек через подзатворный диэлектрик в тех областях канала, где эффекты разогрева проявляются слабо. Однако при достаточно больших напряжениях V_d вблизи стока неравновесное туннелирование через фторид существенно сильнее, чем через SiO_2 . По этой причине полевые транзисторы с фторидом должны быть более работоспособны в диапазоне малых напряжений.

В данной Главе были представлены результаты электрических измерений основных (вольт-фарадных, вольт-амперных для обеих полярностей) характеристик МДП-структур с фторидом кальция и соответствующие данные моделирования, полученные с помощью как лабораторных программ, так и промышленных симуляторов. Изучались структуры $\text{Au}/\text{CaF}_2[3\text{-}7\text{ML}]/\text{Si}(111)$, выполненные на умеренно легированных подложках n- и p-

типов. Продемонстрировано, что в рассматриваемых структурах доминирует туннельный механизм переноса заряда с сохранением поперечной компоненты волнового вектора электрона. Отмечены особенности проявлений деградации тонких пленок CaF_2 – в частности, спад тока при отрицательном напряжении на металле. Дополнительно показано, что обратносмещенные структуры на n-Si способны усиливать возникающий в системе фототок, и проведена оценка усиления. Также впервые для структур с фторидом проведено сопоставление результатов моделирования с помощью промышленных симуляторов с экспериментальными данными и достигнуто удовлетворительное соответствие. Рассчитаны выходные характеристики гипотетических полевых транзисторов с фторидом и оценено влияние эффектов разогрева в канале на их работоспособность. Таким образом, сделан важный шаг как в экспериментальной диагностике рассматриваемых структур, так и в развитии методик моделирования.

Глава 5. Исследование электролюминесценции структур Au/CaF₂/p-Si(111)

Результаты электрических измерений, обсуждавшиеся в Главе 4, представляют собой стандартный набор данных, на котором базируется анализ процессов переноса заряда в МДП-структурах. В настоящей главе будут рассмотрены результаты оптической диагностики, позволяющей получить дополнительную информацию о наличии/отсутствии потерь электронами энергии при транспорте в слое диэлектрика – другими словами, об «упругости туннелирования». Такая диагностика, основанная на изучении инжекционной электролюминесценции МДП-структуры, для систем с CaF₂ была выполнена впервые.

5.1. Цели проведения измерений люминесценции туннельных МДП-структур

5.1.1. Исследование свойств МДП-инжекторов с тонкими диэлектриками

Как продемонстрировано в предыдущих главах, изучение транспорта носителей через диэлектрические слои может быть проведено с помощью математических моделей для различных режимов функционирования МДП-структур. Традиционная диагностика предполагает сопоставление ВАХ, полученных путем моделирования, с результатами эксперимента. Если в расчет «заложен» туннельный механизм переноса заряда, то согласие измеренных и вычисленных кривых автоматически позволяет говорить об упругом туннелировании через диэлектрик.

Однако чисто электрическая диагностика дает удовлетворительные результаты только для «хорошо параметризованных» систем, таких как SiO₂/Si, для которых имеются устоявшиеся и общепринятые значения параметров барьера. В то же время для систем с относительно новыми материалами, к которым относится и фторид кальция, степень надежности электрической диагностики ниже, так как основные диэлектрические параметры, используемые при моделировании ВАХ (эффективные массы, разрывы зон и др.), могут быть пока известны с недостаточной достоверностью, вследствие отсутствия накопленного опыта. Кроме того, необходимость учета флуктуаций толщины барьерного слоя, которые часто имеют место для новых материалов, также влияет на надежность электрических методик. К этому добавляется и некоторое недоверие к туннельным формулам, лишь упрощенно учитывающим детали зонной структуры диэлектрика. В результате возможно получение удовлетворительного согласия данных моделирования с измеренными ВАХ за счет введения спорных комбинаций параметров. Недостаточная надежность чисто электрической диагностики инжекционных свойств МДП-структур с новыми материалами делает желательным использование альтернативных – по возможности, независимых и простых в плане трактовки результатов – методов диагностики для подтверждения результатов.

В настоящей работе в качестве такого метода предлагается оптическая диагностика, основанная на анализе люминесценции структуры, возникающей в результате инжекции электронов из металлического электрода в кремний через слой диэлектрика. Суть ее заключается в сопоставлении измеренных характеристик люминесценции – в идеале, спектров – с соответствующими «опорными» характеристиками (см. Главу 1). Возможно и

проведение анализа более простых зависимостей интенсивности люминесценции от напряжения для разных энергий фотона на предмет положения порогов активации различных механизмов люминесценции (механизмы помечены стрелками на Рис. 1.10). При этом сам факт свечения МДП-диода с новым диэлектрическим материалом и, в особенности, соответствие положений порогов люминесценции оценочным значениям будут свидетельствовать об упругом характере туннелирования – аналогично тому, как об этом свидетельствует согласие измеренных электрических характеристик с расчетными кривыми, полученными на основе надежной модели. Важным плюсом является простота подхода, так как для определения пороговых напряжений в случае упругой инжекции электронов достаточно знать только положение уровня Ферми в толще кремния, которое задается уровнем легирования. Значения параметров барьеров напрямую не используются.

Применительно к данной работе, когда электрическая диагностика уже произведена в полном объеме, изучение люминесценции необходимо просто для дополнительного подтверждения имеющихся данных и проверки упругости механизма туннелирования. Такое подтверждение полезно и для получения прямого доказательства наличия инжекции горячих электронов через фторид, тем более что при электрических измерениях не обнаруживалось эффектов, связанных с ударной ионизацией атомов Si инжектируемыми электронами, наблюдавшихся для образцов с SiO₂ и ожидавшихся исходя из общей теории туннельных МДП-структур. При этом бездиссипативность переноса дополнительно свидетельствовала бы о высоком качестве эпитаксиальных слоев фторида. Она крайне важна и для применения CaF₂ в качестве барьерных слоев в РТД, а также в биполярных МДП-приборах типа транзистора с туннельным МДП-эмиттером, где необходимы материалы, обладающие хорошими инжекционными свойствами.

5.1.2. Модель эмиссии фотонов кремниевой МДП-структурой

Приложение положительного напряжения к подложке МДП-структуры приводит к инжекции горячих электронов из металла в Si. Энергия инжекции, которой обладают электроны при попадании в кремний, зависит от механизма транспорта через диэлектрик, и в случае упругого туннелирования примерно соответствует энергии Ферми металла: $E_{inj} = E_{Fm}$ (то же, что и $E_{inj0} = E_{Fm} - E_{c0}$ в Главе 1, но без «привязки» к E_{c0}). Конечно, имеется определенное размытие, но степень моноэнергетичности инжекции высока, так как она, грубо, диктуется произведением вероятности туннельного прохождения (резко растущей с энергией) и функции заполнения (наоборот, резко спадающей). В случае же неупругого процесса энергия инжекции E_{inj} будет существенно ниже вследствие потерь, связанных с рассеянием на дефектах внутри диэлектрика или на интерфейсе. При этом естественно предвидеть и появление заметного распределения по энергии (тогда вообще нельзя ввести какую-либо одну величину E_{inj}). Доминирование упругого транспорта означает хорошие инжекционные свойства исследуемого материала. Отметим, что релаксационные процессы (фононное рассеяние и др.) в полупроводнике начинаются не непосредственно на интерфейсе, а на некоторой характерной глубине свободного пробега.

На Рис. 5.1 представлена зонная диаграмма структуры Au/CaF₂/p-Si(111) в режиме обогащения и схематично отображена эволюция энергии электронов в кремнии для случаев упругого и неупругого туннелирования. Как упоминалось в Главе 1, в толще

кремния инжектированные электроны участвуют в рекомбинационных (RR) и внутризонных (IB) излучательных переходах, которые могут быть прямыми или непрямыми (Рис. 1.10). Ширина области обогащения в несколько раз меньше длины свободного пробега (соответственно, 2-3 нм и ~ 5-10 нм), так что эмиссия фотонов происходит в квазинейтральной области Si. При этом следует учитывать, что электрон может потерять какую-то часть своей энергии на испускание фононов еще до излучательного перехода (если таковой вообще произойдет). Из-за этого спектр излучения не должен содержать линий, соответствующих E_{inj} . В случае упругого транспорта электронов энергия инжекции, если отсчитывать от края зоны проводимости кремния за пределами области обогащения, связана с напряжением как $q|V| - q\Phi_F$, где $q\Phi_F$ – глубина залегания уровня Ферми, определяемая легированием (N_A).

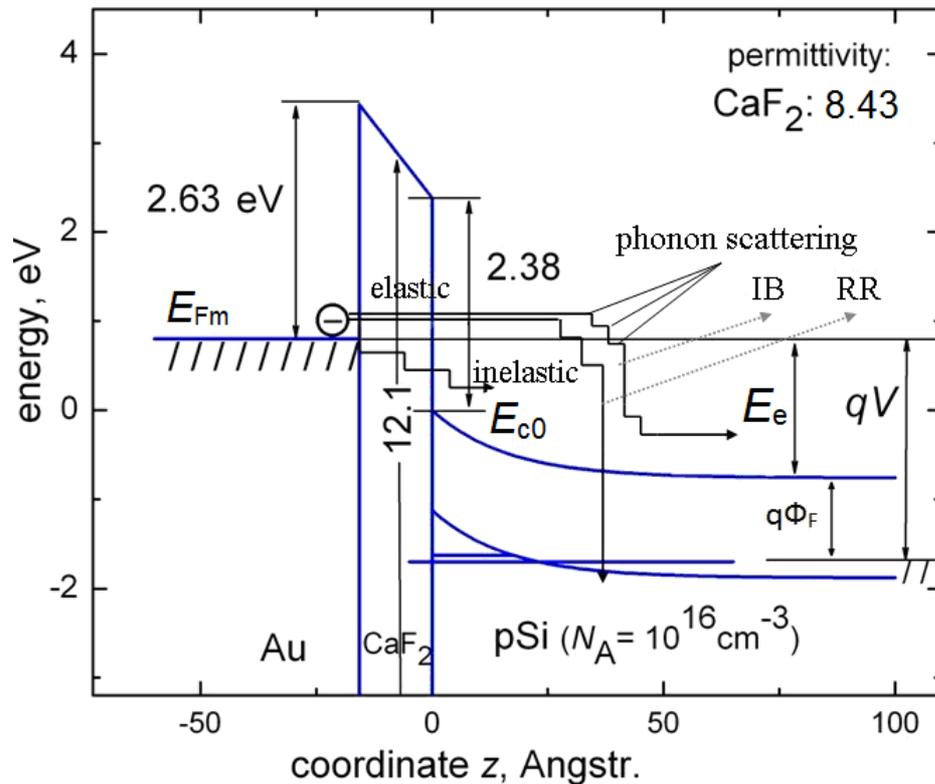


Fig. 5.1: Зонная диаграмма структуры Au/CaF₂/p-Si с указанием схемы инжекции электронов в подложку и возникновения излучательных переходов.

Если зафиксировать узкий спектральный интервал $\hbar\omega \dots \hbar\omega + \Delta\hbar\omega$ вблизи энергии фотона $\hbar\omega$, то при увеличении абсолютной величины приложенного напряжения V в этот интервал сначала начнут давать вклад рекомбинационные переходы. При этом, учитывая, что дырки наличествуют только у самого потолка валентной зоны, активация таких переходов произойдет при напряжении

$$q|V| = qV_{RR} = \hbar\omega + q\Phi_F - E_g \quad (\hbar\omega > E_g) \quad (5-1)$$

Далее, при напряжении активации

$$q|V| = qV_{IB} = \hbar\omega + q\Phi_F \quad (5-2)$$

добавятся непрямые внутризонные переходы, а при

$$q|V| = qV_{IB-d} = E_c|_{E_{dir}(E_c)=\hbar\omega} + q\Phi_F \quad (5-3)$$

прямые внутризонные переходы между двумя ветвями зоны проводимости. Здесь $E_{dir}(E_c)$ обозначает максимальную энергию прямого перехода из состояний k -пространства [52] с энергией $E_c = E_{inj} - E_{c\infty}$, где $E_{c\infty}$ – энергия края зоны проводимости в толще кремния. При этом функцию $E_{dir}(E_c)$ можно получить, анализируя зонную структуру Si [52]. Если выбранная энергия фотона $\hbar\omega < E_g$, то рекомбинационного вклада не будет. Для полноты добавим, что прямые переходы могут быть и в рамках RR механизма – если $\hbar\omega \sim 3.4$ эВ, а $q|V| \sim \hbar\omega + q\Phi_F - E_g$. Но у нас такие энергии не достигаются. У символа V везде стоит знак модуля, поскольку V – это, как и в предыдущих главах, напряжение на металле, а в рассматриваемых режимах оно отрицательно.

Вероятность всех оптических переходов ниже вероятности безызлучательной фононной релаксации электрона по зоне проводимости. По этой причине основная масса инжектируемых электронов не дает вклада в излучение. В итоге, интенсивность свечения явно недостаточна для оптоэлектронных применений, но может быть зарегистрирована и использована в диагностических целях.

В работе [51], цитировавшейся и в Главе 1, было показано, что в рамках модели упругого туннелирования можно методом Монте Карло исследовать поведение инжектированных в кремний носителей с учетом излучательных переходов, а значит, предсказать форму спектра и зависимостей интенсивности от напряжения. Спектральные характеристики излучения кремниевой МДП-структуры не должны зависеть от материала диэлектрика, за исключением крайне малых изменений, вносимых различием степени моноэнергетичности инжекции. Конечно, это утверждение предполагает, что механизм транспорта является туннельным.

По идее, следовательно, любая МДП-структура на Si должна испускать фотоны в соответствии с изложенной выше схемой. Однако до недавнего времени люминесценция наблюдалась только для структур с пленками диоксида кремния различных толщин. Интенсивность свечения была мала, но все-таки достаточна для полноценного измерения спектра с использованием монохроматора. В настоящей работе аналогичный метод диагностики применен к структурам на основе фторида кальция. При этом приходится считаться с тем, что интенсивность люминесценции еще значительно ниже, чем для структур с SiO₂, что связано с меньшими значениями туннельных токов при той же эквивалентной толщине слоя (EOT).

5.2. Выбор типа легирования тестовых образцов

Вообще говоря, МДП-структуры с CaF₂ на подложках n-типа имеют более широкие перспективы применения (РТД, сверхрешетки), чем их аналоги на p-материале. Такие структуры, как мы видели в Главе 4, интереснее и для электрических измерений, ввиду большего разнообразия свойств. Поэтому в работах по структурам на основе фторида кальция обычно использовались пластины n-Si [напр., 11,14, A3-A5] либо n-Ge [A5]. Однако МДП-структуры, выполненные на n-подложках, оказываются неудобными для

исследования люминесценции, которая имеет место только при отрицательном напряжении V на металле (положительном на подложке). В случае n-Si такая полярность соответствует режиму обеднения-инверсии, и поэтому оптические переходы происходят в области изгиба зон, что затрудняет интерпретацию результатов. По этой причине для оптических измерений нами использовались структуры Au/CaF₂/p-Si(111), в которых оптические переходы происходят в квазинейтральной области, как показано на Рис. 5.1. Повторим, что энергия инжекции E_e определяется не на границе фторид-кремний, а за пределами обогащенной области.

Выбор уровня легирования (концентрации акцепторов N_A) диктуется, с одной стороны, необходимостью иметь неплохую проводимость – поэтому N_A не должно быть слишком малым. С другой стороны, концентрация примесей не должна быть слишком велика, во избежание резкого усиления безызлучательных релаксационных процессов. С этих точек зрения, образцы с $N_A = 10^{16}$ см⁻³ вполне приемлемы.

Опыт выращивания пленок CaF₂ не свидетельствует о каких-либо систематических изменениях их кристаллического качества, ассоциируемых с легированием подложек (за исключением случаев предельно высоких значений N_A , N_D , не рассматриваемых в работе). Поэтому выбор только определенных подложек для оптических измерений никак не ограничивает общность выводов, которые могут быть сделаны относительно свойств полученных слоев фторида как барьера в МДП-инжекторе.

5.3. Определение спектрального состава излучения и обработка данных

5.3.1. Основные экспериментальные проблемы при детектировании

Центральная проблема, с которой приходится столкнуться при исследовании люминесценции кремниевых туннельных МДП-структур с любым диэлектриком, – низкая интенсивность свечения, что в сочетании с «очень широкополосным» спектром создает определенные трудности детектирования сигнала. Преодоление этих трудностей и стало наиболее сложным этапом в процессе выполнения измерений.

Исследования проводились на структурах Au/CaF₂/p-Si(111) при прямом смещении (отрицательное напряжение подается на золото), соответствующем режиму обогащения. Предпочтительно было работать с самыми тонкими МДП-структурами, как более «сильноточными». В ряде случаев оказалась весьма полезной предварительная формовка посредством кратковременной перегрузки образца подачей на электрод напряжения -5...-6 Вольт в течение нескольких секунд. Формовка, по-видимому, сводится к вовлечению в токоперенос наиболее тонких мест, где сначала была неидеальная адгезия золота, улучшаемая кратковременной подачей повышенного напряжения (при этом, конечно, и ток несколько увеличивается).

Первоначально наблюдалось только слабое свечение вдоль краев электрода, причем реально зарегистрировать его можно было лишь при напряжениях -4...-6 В, то есть уже после повреждения структуры, когда значение тока достигает ~ 0.3 мА (Рис. 5.2, сверху). Значительная часть излучения, исходящего из толщи кремния, поглощалась металлом, и не было понятно, локализованы ли источники свечения вдоль краев электрода или же равномерно распределены под всей его площадью.

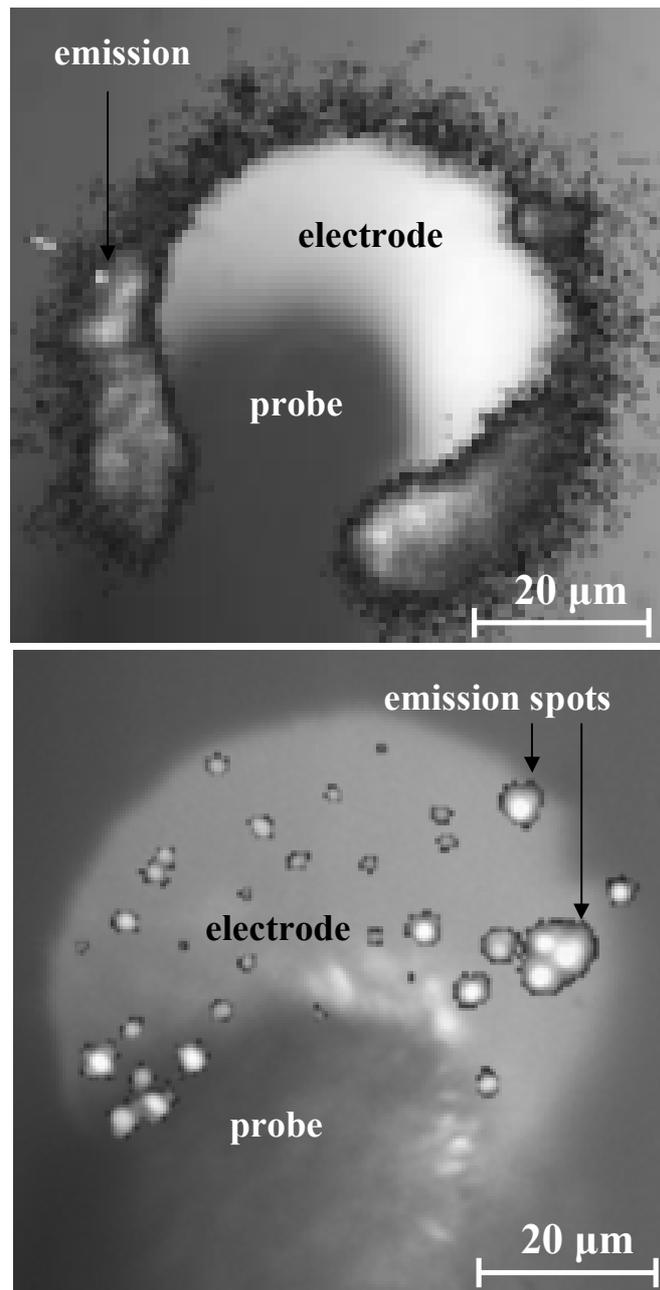


Рис. 5.2: Картина люминесценции МДП-структуры, наложенная на изображение электрода. Сверху: $V = -5$ В, $J = 0.3$ мА; Снизу: $V = -8$ В, $J = 0.8$ мА.

Для проверки было проведено измерение оптического сигнала при совсем больших напряжениях (-8...-9 В). Такого рода измерения малоинтересны с диагностической точки зрения (испорченные приборы, неконтролируемые изменения свечения из-за дальнейшей деградации), но оказались полезными для получения представления о распределении источников свечения. Было обнаружено, что при больших $|U|$ излучение способно проникать через толщу электрода в отдельных локализованных точках (Рис. 5.2, снизу). Это позволяет заключить, что эмиссия фотонов происходит из локализованных источников излучения, распределенных под электродом. При меньших напряжениях удается зафиксировать только сигнал от источников, расположенных вдоль периметра электрода. Но из-за рассеяния на шероховатостях границы такой сигнал достаточно слаб, что затрудняет его анализ.

Чтобы окончательно убедиться в наличии светящихся мест под металлом, было произведено соскребание части золотого электрода с помощью вольфрамового зонда, используемого в установке для подачи напряжения. Повторение данной процедуры на различных электродах показало, что соскребание не оказывает существенного влияния на форму ВАХ. Оказалось, что таким способом можно «открыть окно» для излучения, не изменяя при этом свойств структуры. В этом контексте нелишне напомнить, что в свое время сообщалось о свечении из царапин и для МДП-структур Al/SiO₂/p-Si. Благодаря значительному числу источников свечения под электродом (Рис. 5.2, снизу), с большой вероятностью один или несколько из них расположены вблизи краев соскреба. В результате интенсивность оптического сигнала стала достаточной для детектирования даже при напряжениях порядка -1.2...-1.5 В, когда значения тока составляли всего несколько μA . По сути, при этом «эффективно» достигается увеличение длины периметра края при той же или чуть меньшей площади.

В результате, впервые для МДП-структур с фторидом кальция была обнаружена люминесценция прямосмещенной структуры Au/CaF₂/p-Si(111), связанная с инжекцией горячих электронов в кремний.

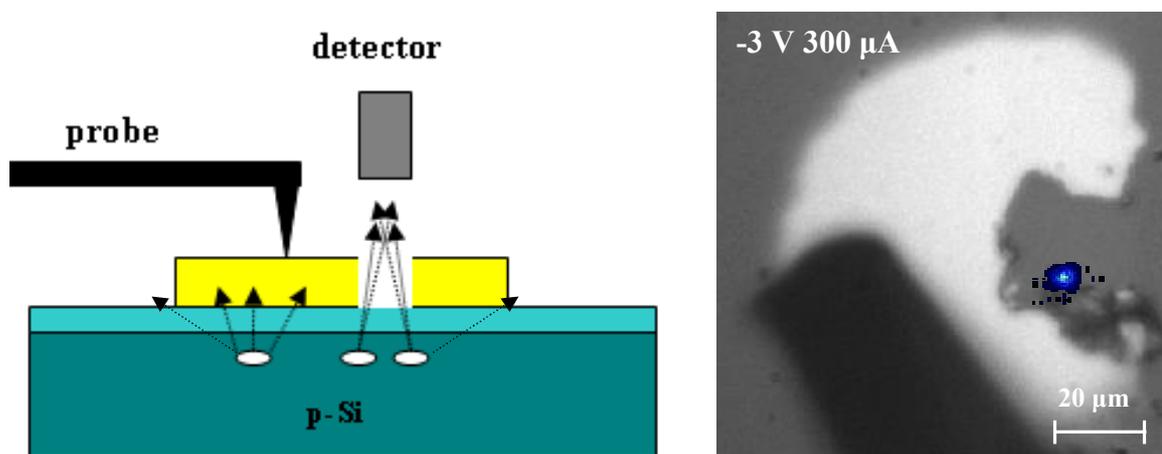


Рис. 5.3: Детектирование оптического сигнала. Слева: Общая схема. Справа: Обнаруженный источник излучения (синее пятно), наложенный на изображение электрода. Зонд приземлен на неповрежденную часть электрода.

Общая схема детектирования излучения, проникающего через электрод вблизи области соскреба, представлена на Рис. 5.3, слева, а пример реальной конфигурации наблюдения оптического сигнала – справа; зонд приземлен на неповрежденную часть поверхности электрода. На рисунке она соответствует светлой С-образной области. Видно, что источник свечения расположен недалеко от края соскреба.

Картины свечения, полученные с помощью детекторов (Рис. 5.2 и Рис. 5.3, справа), имеют пиксельную структуру (см. параграф 2.2.2) и позволяют определить интенсивность и примерное пространственное положение источника люминесценции. Но на их основе невозможно оценить реальный латеральный размер источников свечения. С этой целью источники люминесценции, расположенные вблизи границы области соскреба, исследовались с помощью ближнепольной оптической микроскопии (БОМ, англ.: SNOM). Эта методика [80] имеет чувствительность, достаточную для определения положения источника с точностью до нескольких нанометров. На Рис. 5.4 приведены пример

полученного изображения источника свечения (слева) и сечение, сделанное в наиболее яркой области (справа).

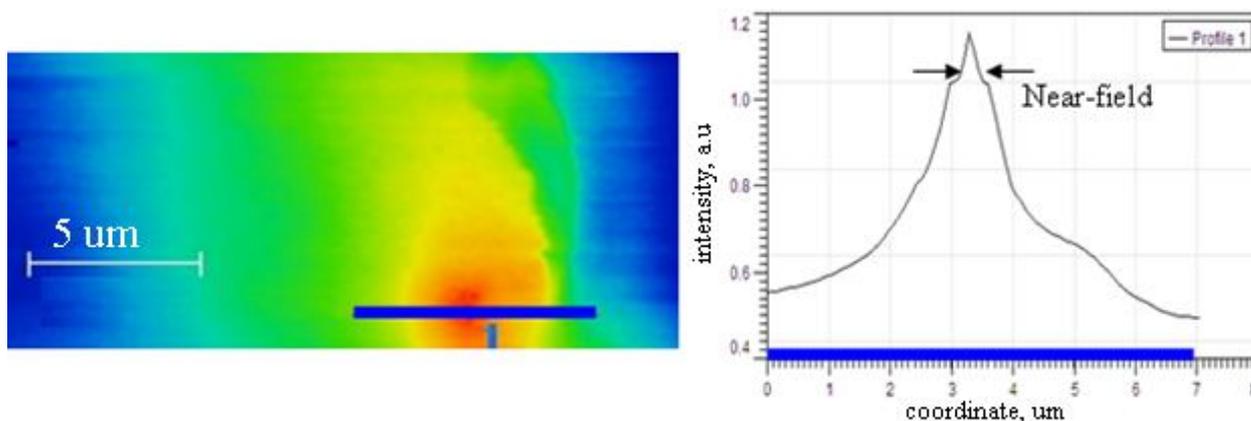


Рис. 5.4: Слева: Изображение источника свечения, полученное с помощью БОМ. Справа: Сечение, сделанное в наиболее яркой области (вдоль синей линии).

Сечение, представленное на Рис. 5.4, справа, содержит ближнепольную часть (показано стрелками) и дальнепольные хвосты. При этом разрешение в дальнепольной области, как и в оптической микроскопии, ограничено дифракционным лимитом, а в ближнепольной оно определяется радиусом апертуры зонда, который значительно меньше длины волны света (порядка нескольких нанометров). Поэтому латеральный размер источника свечения дается ближнепольной частью и составляет порядка ста нанометров. Такая сильная локализация источников люминесценции согласуется с результатами АСМ-измерений (см. параграф 2.1.2), демонстрирующими наличие флуктуаций толщины диэлектрика с корреляционной длиной как раз в том же диапазоне. Вероятно, источники свечения локализованы в местах с наименьшей толщиной слоя фторида, где инжекция электронов в подложку происходит наиболее интенсивно.

Значительная часть излучения приходится на видимый спектральный диапазон и может наблюдаться в оптический микроскоп. При смене полярности напряжения видимое излучение полностью исчезает.

После того как возможность надежно регистрировать люминесценцию структур Au/CaF₂/p-Si(111) в интересующем диапазоне напряжений была найдена, удалось провести измерения зависимости интенсивности оптического сигнала от напряжения на электроде. Однако использование монохроматора, которое могло бы обеспечить существенное удобство, оказалось нереальным, поскольку интенсивность сигнала все равно была слишком недостаточной.

Эксперимент проводился следующим образом. После нахождения стабильного источника излучения с помощью детектора измерялись картины люминесценции для напряжений V в диапазоне -1.5...-3.5 В с шагом 0.1 В; одновременно в каждой точке фиксировалось значение тока J , протекающего через структуру. Время интегрирования выбиралось постоянным (обычно несколько десятков секунд) для всей серии измерений, в зависимости от яркости исследуемого источника люминесценции (см. детали в Главе 2). Для каждого источника свечения измерения повторялись с длинноволновыми фильтрами с разными граничными значениями длины волны. При этом перед началом и после окончания измерений с тем или иным фильтром измерялась шумовая картина (англ.:

background, BG) детектора при нулевом напряжении; для этого использовалось то же время интегрирования. Примеры шумовой картины фильтра и картины люминесценции, полученные с длинноволновым фильтром с граничной длиной волны 700 нм, представлены на Рис. 5.5. Данные имеют пиксельную структуру, и латеральный размер картины измеряется в пикселях (размер пикселя – порядка $10 \times 10 \text{ нм}^2$). Каждой «точке» (пикселю) соответствует определенное значение интенсивности, измеряемое в относительных единицах. Наиболее яркие точки имеют белый цвет (на правом рисунке белые пятна соответствуют области люминесценции).

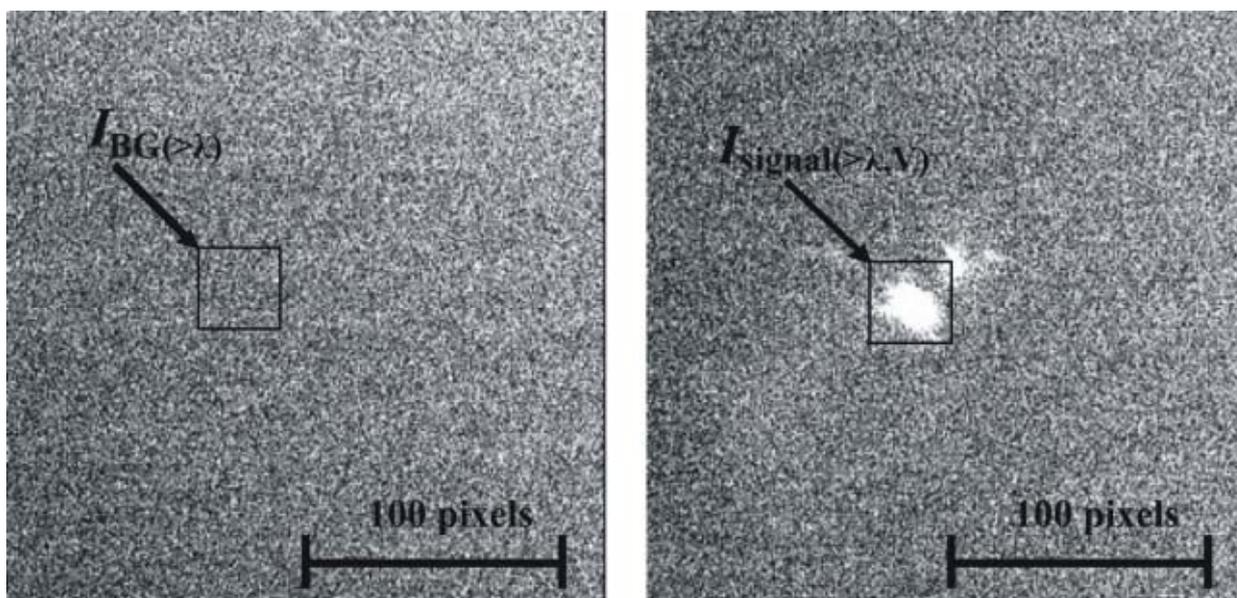


Рис. 5.5: Типичные выходные данные измерений люминесценции с длинноволновым фильтром ($\lambda = 700 \text{ нм}$). Слева: шумовая картина детектора ($V = 0 \text{ В}$, $J = 0 \text{ А}$);
Справа: картина люминесценции ($V = -2.1 \text{ В}$, $J = 3.3 \text{ мкА}$).

На полученной картине свечения выбиралась прямоугольная область размером несколько десятков пикселей, охватывающая наиболее яркую часть светящегося пятна (показано на Рис. 5.5). Затем с помощью программного обеспечения вычислялась суммарная интенсивность оптического сигнала внутри этой области $I_{\text{signal}(>\lambda,V)}$, соответствующая излучению с длиной волны больше граничного значения фильтра λ . Размер и положение области сохранялись постоянными для картин люминесценции, измеренных для одного и того же источника при разных напряжениях и с разными фильтрами. В результате для каждой граничной длины волны λ_i получались зависимости интенсивности сигнала от напряжения, то есть последовательность значений: $I_{\text{signal}(>\lambda_1,-1.5\text{В})} \dots I_{\text{signal}(>\lambda_1,-3.5\text{В})}$ для λ_1 ; $I_{\text{signal}(>\lambda_2,-1.5\text{В})} \dots I_{\text{signal}(>\lambda_2,-3.5\text{В})}$ для λ_2 и т.д. Аналогичные вычисления интенсивности внутри прямоугольной области того же размера производились и для шумовых картин (Рис. 5.5, слева), полученных до ($I_{\text{BG}(>\lambda)}$) и после ($I_{\text{BG}(>\lambda)}^1$) серии измерений с соответствующим фильтром. При этом небольшое различие между $I_{\text{BG}(>\lambda)}$ и $I_{\text{BG}(>\lambda)}^1$ связано с вероятностной природой шумов детектора. Затем полусумма интенсивностей шумовых сигналов $I_{\text{BG}(>\lambda)}$ и $I_{\text{BG}(>\lambda)}^1$, вычиталась из всех значений $I_{\text{signal}(>\lambda,V)}$, измеренных для данного фильтра. Это позволяло получить «чистый» сигнал фотонной эмиссии:

$$I^{>\lambda}(V) = I_{\text{signal}(>\lambda,V)} - \frac{I_{BG(>\lambda)} + I_{BG(>\lambda)}^1}{2} \quad (5-4)$$

Интенсивность оптического сигнала, соответствующая интересующей длине волны $\lambda = (\lambda_i + \lambda_j)/2$, вычислялась как разность ΔI между интенсивностями $I^{>\lambda_i}(V)$ и $I^{>\lambda_j}(V)$, измеренными с длинноволновыми фильтрами с граничными длинами волн λ_i и λ_j ($\lambda_i < \lambda_j$), разница между которыми не превышала 100 нм:

$$I^\lambda(V) = \Delta I = I^{>\lambda_i}(V) - I^{>\lambda_j}(V). \quad (5-5)$$

Выбор разности $\lambda_j - \lambda_i$ основан на компромиссе между повышением точности (требующим сужения интервала) и возможностью детектирования (нужен интервал пошире).

Получаемые значения I^λ можно обозначить и как $I^{h\omega}$, где энергия фотона составляет $h\omega = 2\pi\hbar c/\lambda$ (см. конец Главы 2). В конечном итоге, строились зависимости интенсивности оптического сигнала от напряжения $I^{h\omega}(V)$ (или, после деления на соответствующие токи, $I^{h\omega}(V)/J(V)$). Результаты будут представлены ниже.

5.3.2. Свечение за счет «термализованной» рекомбинации зона-зона

Одним из основных механизмов люминесценции, присутствующим при любом напряжении в структуре любого качества, является рекомбинация термализованных электронов с испусканием фотона и фонона [126-127]. Очевидно, что интенсивность свечения, связанного с такими излучательными переходами, должна быть максимальной для энергии фотона, чуть меньшей, чем ширина запрещенной зоны кремния (1.12 эВ). Хотя данное явление тривиально и не связано с инжекцией горячих носителей в подложку, его наличие было проверено ради «стыковки» наших сравнительно новых исследований с хорошо известным фундаментальным фактом. Для этого были измерены зависимости интенсивности люминесценции от длины волны λ в диапазоне от 1050 до 1350 нм (использовались длинноволновые фильтры 1000, 1100, 1200, 1300 и 1400 нм). Результаты, а именно значения $\Delta I/\Delta[h\omega]$, построенные в зависимости от энергии фотона, сопоставлены с опорной формой пика из статьи [127] на Рис. 5.6.

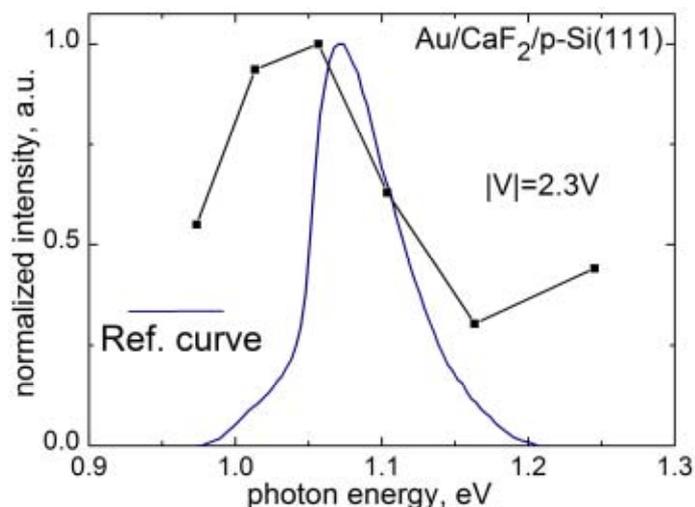


Рис. 5.6: Свечение за счет термализованных электронов в МДП-структуре с CaF₂.

И для $|V| = 2.3$ В (Рис. 5.6), и для других (не показанных на рисунке) напряжений пик интенсивности наблюдается при энергии фотона порядка 1.05 эВ. Наличие этого пика подтверждает присутствие рекомбинационных излучательных переходов с участием термализованных электронов. Однако имеет место небольшой сдвиг пика влево, что, скорее всего, связано с наличием хвостов плотности состояний в запрещенной зоне кремния. Это означает, что ширина запрещенной зоны кремния, использованного при изготовлении подложек, несколько меньше общеизвестного значения. Высота пика в общем случае зависит от уровня легирования кремния. В нашем случае она не слишком велика, поскольку используются умеренно легированные подложки ($N_A = 10^{16}$ см⁻³).

Хотя IB переходы с участием горячих электронов вполне возможны и в спектральной области $\hbar\omega \sim 1.0-1.2$ эВ, основную роль в формировании пика играет не инжекция горячих носителей, а эффект термализации вне зависимости от того, были ли электроны введены в кремний изначально горячими или нет. Наличие рекомбинационного пика следует учитывать при выборе диапазонов для оптических измерений по энергии фотона, так как, «накладываясь» на более интересный эффект, он ощутимо осложняет интерпретацию результатов.

5.3.3. Измерения интенсивности излучения для различных длин волн

Зависимости интенсивности оптического сигнала от напряжения, измеренные для разных энергий фотона $\hbar\omega$ (точнее, для интервалов $\hbar\omega \dots \hbar\omega + \Delta\hbar\omega$), анализировались на предмет наличия порогов различных механизмов люминесценции и соответствия их напряжений оценочным значениям. Эти значения вычислялись с помощью формул (5-1) – (5-3), с учетом того, что уровню легирования подложки $N_A = 10^{16}$ см⁻³ отвечает $q\Phi_F \approx 0.95$ эВ. При этом оценка положения порогов внутризонных прямых переходов по формуле (5-3) проводилась с использованием для зависимости $E_{dir}(E_e)$ приближения

$$E_{dir}(E_e) = E_e - \frac{1}{2\alpha_e} \left(\sqrt{1 + 4\alpha_e \left(-\sqrt{E_e(1 + \alpha_e E_e)} + \frac{2\sqrt{2}\pi\Delta\hbar}{a\sqrt{m_l}} \right)^2} - 1 \right), \quad (5-6)$$

где $\Delta = 0.15$ – параметр зонной структуры кремния, $m_l = 0.92m_0$ – продольная масса электрона в кремнии, $a = 0.543$ нм – постоянная решетки кремния, $\alpha_e = -0.09$ эВ⁻¹ – подгоночный параметр. Адекватность данного приближения была ранее проверена в [52]. Значения пороговых напряжений для некоторых энергий фотона см. в Таблице 5.1.

Таблица 5.1: Ожидаемые значения пороговых напряжений для разных механизмов люминесценции ($N_A = 10^{16}$ см⁻³).

| λ , нм | $\hbar\omega$, эВ | V_{RR} , В | V_{IB} , В | V_{IB-d} , В |
|----------------|--------------------|--------------|--------------|----------------|
| 600 | 2.07 | 1.90 | 3.02 | 3.53 |
| 750 | 1.65 | 1.48 | 2.60 | 2.94 |
| 975 | 1.27 | 1.10 | 2.22 | 2.51 |
| 1350 | 0.92 | – | 1.87 | 1.92 |

На Рис. 5.7 представлены зависимости интенсивности, измеренные для случая $\hbar\omega > E_g$ с помощью двух пар длинноволновых фильтров: с граничными длинами волн 550 нм и 650 нм и 700 нм и 800 нм. В первом случае $\lambda = 600$ нм, что соответствует энергии фотона $\hbar\omega = 2.07$ эВ, а во втором $\lambda = 750$ нм и энергия фотона $\hbar\omega = 1.65$ эВ.

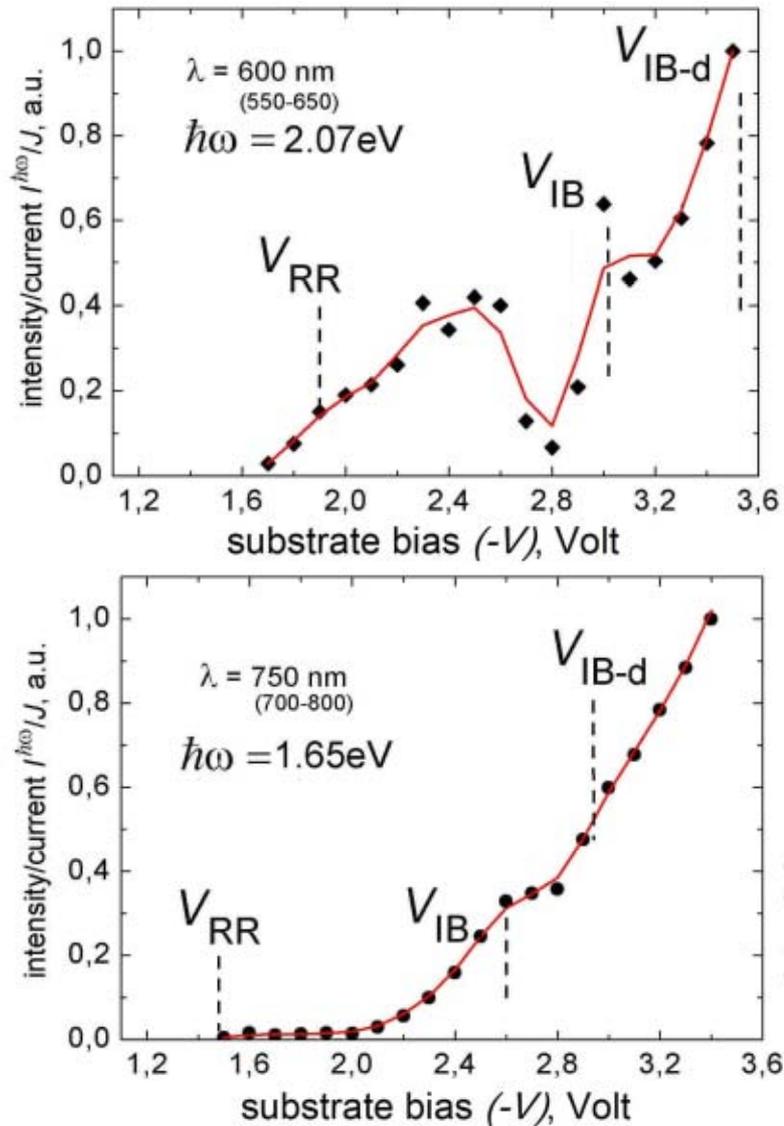


Рис. 5.7: Зависимости интенсивности люминесценции структур Au/CaF₂/p-Si(111) от напряжения для $\hbar\omega > E_g$. Маркеры соответствуют оценочным положениям порогов.

Результаты показывают наличие как рекомбинационных (RR), так и внутризонных (IB) механизмов люминесценции. Например, кривая 700-800 нм демонстрирует пороговые напряжения $V_{RR} \approx 1.5$ В и $V_{IB} \approx 2.6$ В, что очень близко к оценочным значениям из Таблицы 5.1, помеченным на графиках маркерами. Аналогичные особенности демонстрирует кривая для $\hbar\omega = 2.07$ эВ, хотя в этом случае значения пороговых напряжений оказываются несколько меньшими, чем ожидалось. Это связано с тем, что интервал по энергии между граничными λ_1 и λ_2 в данном случае шире (для пары фильтров 550 нм и 650 нм $\Delta\hbar\omega_{550-650} \approx 0.35$ эВ, а для 700 нм и 800 нм $\Delta\hbar\omega_{700-800} \approx 0.22$ эВ). Помимо этого, на обеих характеристиках различимы пороги, соответствующие прямым внутризонным переходам (IB-d), причем для $\hbar\omega = 1.65$ эВ напряжение порога V_{IB-d} очень

близко к своему теоретическому значению. Для кривой, соответствующей $\hbar\omega = 2.07$ эВ, порог прямого внутризонного перехода V_{IB-d} , как это было и с V_{IB} , появляется несколько раньше, чем дает оценочное значение $V_{IB-d} = 3.53$ В, что опять-таки связано с большой шириной интервала по энергии. Вообще, при «недостаточно узком» интервале пороги могут лучше соответствовать не средней по интервалу, а максимальной длине волны (минимальной энергии фотона).

Аналогичные результаты были получены и для случая $\hbar\omega < E_g$. Для этого использовалась пара фильтров с граничными длинами волн 1300 нм и 1400 нм. Зависимость интенсивности от напряжения, соответствующая энергии фотона $\hbar\omega = 0.92$ эВ ($\lambda = 1350$ нм), представлена на Рис. 5.8.

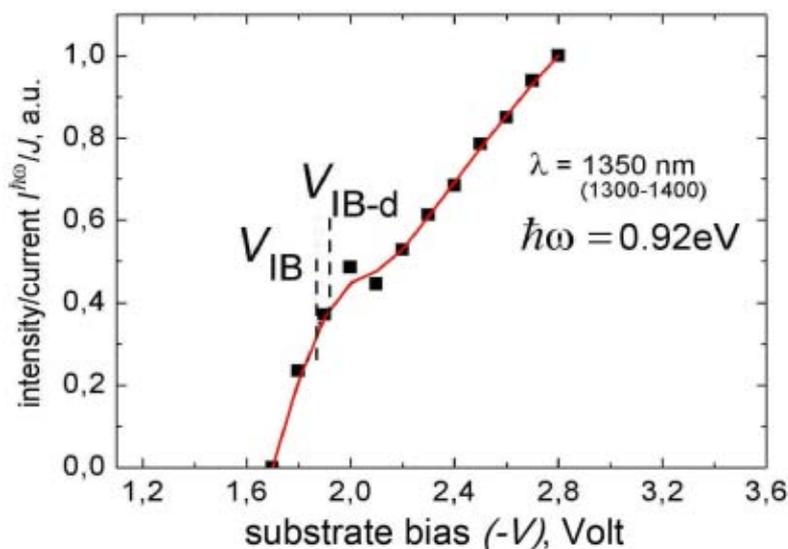


Рис. 5.8: Зависимость интенсивности люминесценции структур Au/CaF₂/p-Si(111) от напряжения для $\hbar\omega < E_g$.

Очевидно, что в случае $\hbar\omega < E_g$ люминесценция структуры не может быть результатом рекомбинационных излучательных переходов. Поэтому на кривой для $\hbar\omega = 0.92$ эВ присутствуют пороги только для внутризонных непрямых ($V_{IB} \approx 1.85$ В) и прямых переходов ($V_{IB-d} \approx 1.95$ В). Их положения соответствуют оценочным значениям, что подтверждает доминирование упругого бездиссипативного транспорта электронов через слой фторида. «Непрямой» и «прямой» пороги в этом случае близки друг к другу даже теоретически, но, тем не менее, можно говорить об их различии.

Следует отметить, что атрибуция и оценка положений порогов люминесценции возможны только для энергий фотона, отстоящих достаточно далеко от максимума рекомбинационного пика, представленного на Рис. 5.6. Для энергий, близких к пику (особенно слегка превышающих E_g), форма измеренных кривых несколько искажена, а пороги уширены и слабо различимы. Это объясняется существенным вкладом в интенсивность со стороны рекомбинационных переходов термализованных электронов. Пример таких результатов, полученных с помощью пары фильтров с граничными длинами волн 900 нм и 1050 нм ($\lambda = 975$ нм, $\hbar\omega = 1.27$ эВ), приведен на Рис. 5.9. Видно, что кривая выглядит более хаотично, чем три предыдущие, и о соответствии помеченных

маркерами ожидаемых положений порогов каким-либо особенностям можно говорить лишь с большой натяжкой.

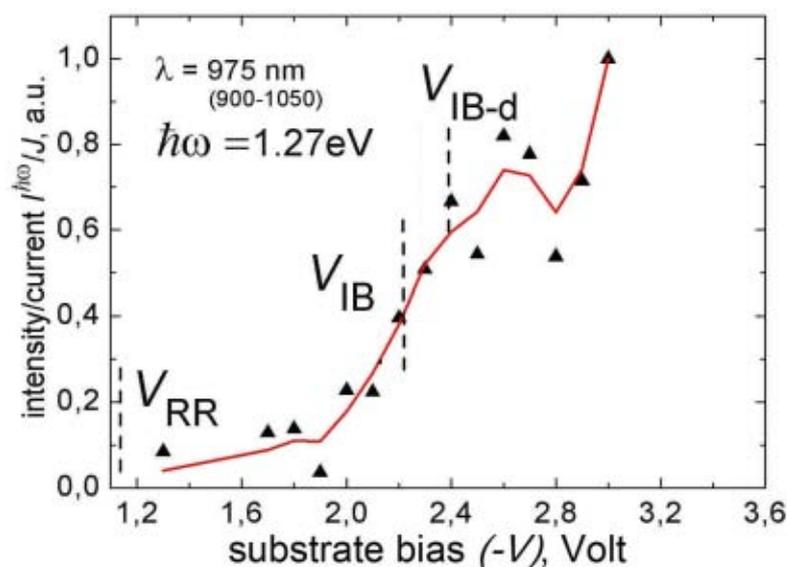


Рис. 5.9: Зависимость интенсивности люминесценции структур Au/CaF₂/p-Si(111) от напряжения для энергий фотона вблизи ширины зоны кремния.

В целом результаты, полученные для разных энергий фотона, демонстрируют наличие порогов, соответствующих различным механизмам люминесценции. Близость пороговых напряжений оценочным значениям позволяет сделать вывод об упругости переноса заряда через слои фторида кальция, что означает хорошие транспортно-инжекционные свойства диэлектрического материала.

Этот результат и сам факт обнаружения люминесценции МДП-структуры с CaF₂ важны не только как демонстрация нового свойства образцов с фторидом, но и в плане подтверждения состоятельности самой модели электролюминесценции кремниевой МДП-системы. Важно, что такое подтверждение появилось теперь не только для случая SiO₂, но и для структуры с совсем другим диэлектрическим материалом. Рассмотренный механизм люминесценции дополняет ранее известные варианты возбуждения свечения в кремнии горячими электронами (см. [128]).

5.4. Люминесценция деградировавшей МДП-структуры с CaF₂

Нами было продемонстрировано, что после электрической перегрузки структуры приложением большого напряжения интенсивность люминесценции сильно ослабевает. Для этого сначала измерялась зависимость интенсивности от напряжения для практически свежей структуры, затем на нее в течение 1 минуты подавалось напряжение $V = -10$ В ($J = 5$ мА), и измерения интенсивности повторялись снова. Результаты измерений для свежей (англ: fresh) и поврежденной (damaged) МДП-структуры, соответствующие энергии фотона $\hbar\omega = 1.65$ эВ, представлены на Рис. 5.10.

Видно, что после деградации интенсивность свечения становится существенно меньше. При этом пороги люминесценции уширяются и сдвигаются в сторону больших напряжений $|V|$.

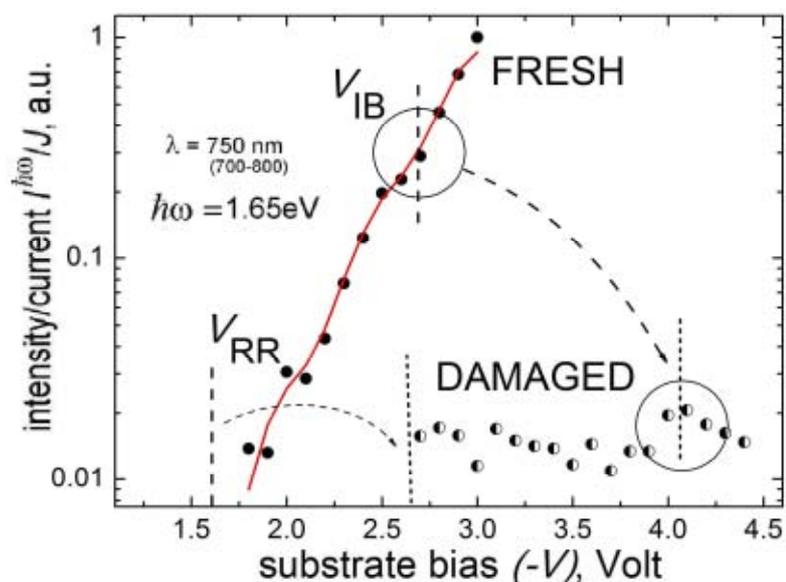


Рис. 5.10: Зависимость интенсивности люминесценции от напряжения для свежей и деградировавшей структуры Au/CaF₂/p-Si(111).

Это связано с потерей энергии электронами при их туннелировании через поврежденный слой диэлектрика, а также размытием потока инжектируемых носителей по энергии вследствие неупругого рассеяния на появившихся дефектах. При еще более сильной перегрузке структуры, когда вероятность упругого туннелирования совсем мала, остается только рекомбинационное свечение термализованных электронов. Аналогичный эффект наблюдался ранее для структур Al/SiO₂/p-Si [54].

В данной главе впервые продемонстрирована возможность наблюдения и изучения люминесценции, в том числе видимой, МДП-структур с фторидом кальция с номинальной толщиной 3-7 монослоев. Эффект связан с инжекцией горячих (до 2-2.5 эВ) электронов из металла в кремний (111) через диэлектрик. Отработана экспериментальная методика детектирования слабого оптического сигнала при малых (1-3 В) напряжениях и токах (от нескольких μA). На зависимостях интенсивности свечения структур Au/CaF₂/p-Si(111) в узких спектральных интервалах, выбранных в диапазонах $\hbar\omega > E_g$ или $\hbar\omega < E_g$, от напряжения отмечались пороги активации внутризонных переходов, а для $\hbar\omega > E_g$ еще и рекомбинационных, соответствовавшие своим теоретическим положениям. Показано, что изучение люминесценции может служить способом диагностики механизма транспорта электронов через тонкий диэлектрический слой, в дополнение к более стандартной электрической диагностике. Так же, как и результаты электрических измерений, результаты оптических исследований свидетельствуют, что перенос электронов через изучаемые пленки CaF₂ является бездиссипативным, то есть «упругим». Это позволяет сделать вывод о хороших инжекционных свойствах МДП-структур с выращенными слоями фторида.

Заключение

Перечислим основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационного исследования:

- 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 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.
- 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.
- 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 CaF_2 .
- Проведено сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования, выполненного в предположении туннельного механизма транспорта носителей через слой CaF_2 . Расчеты, учитывающие сохранение большой по величине для $\text{Si}(111)$ поперечной компоненты волнового вектора электрона k_{\perp} , дают хорошее согласие с экспериментом. Тем самым доказано, что сквозной перенос заряда в рассматриваемых структурах является туннельным и происходит с сохранением k_{\perp} , как и должно быть.
- 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 SiO_2 , связано с асимметрией барьера для электронов и дырок.

- 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.

Проведенная 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 следует оценить как более скромный, но, тем не менее, значительный.

Сформулированные результаты подводят итог определенного этапа исследования тонких МДП-структур на основе фторида и происходящих в них процессов. Интересным продолжением работы могло бы стать дальнейшее совершенствование технологии роста с целью повышения поля пробоя и временного ресурса получаемых пленок CaF_2 . Это позволило бы изучать туннельный перенос заряда в диапазоне более высоких напряжений и плотностей токов, когда должны проявиться новые детали зонной структуры. Не исключено также, что удалось бы обнаружить пока не наблюдавшийся эффект бистабильности структур с CaF_2 на $\text{n-Si}(111)$ при обратном смещении. В прикладном плане, вполне вероятны технологическая реализация структур металл/ CaF_2/Si с дополнительными контактами и переход от фототранзисторов к обычным биполярным транзисторам, а также изготовление полевых транзисторов с фторидом кальция в качестве подзатворного диэлектрика. Перспективным направлением остаются, конечно, и попытки получения резонансно-туннельных структур $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$ и CaF_2/Si , для которых любое повышение надежности туннельно-тонких слоев фторида кальция имеет первостепенное значение.

Автор благодарит за поддержку и помощь в трудных ситуациях своего научного руководителя М.И. Векслера и заведующего лабораторией Сильноточной электроники академика РАН И.В. Грехова, а также коллег из группы эпитаксиальных диэлектриков ФТИ РАН, Института Микроэлектроники при Техническом университете г. Вены, Global TCAD Solutions и Singapore Institute of Manufacturing Technology. Отдельное спасибо Н.С. Соколову, С.М. Сутуруину и В.В. Федорову (ФТИ), С.Э. Тягинову, Т. Grasser'у, М. Bin'e (TU Wien) и М. Karner'у (Global TCAD Solutions), Z. Ying'у и Д.В. Исакову (SimTech) за содействие на различных этапах работы.

Список публикаций

Журнальные статьи:

- [A1] 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) [English translation: Illarionov Yu.Yu., Vexler M.I., Suturin S.M., Fedorov V.V., Sokolov N.S. Characteristics of thin calcium fluoride barrier layers for field-effect transistors and functional electronics devices. Tech. Phys. Lett., v. 36, No. 5, pp. 404-407 (2010)].
- [A2] Векслер М.И., Илларионов Ю.Ю., Сутурин С.М., Федоров В.В., Соколов Н.С. Туннелирование электронов с сохранением поперечного волнового вектора в системе Au/CaF₂/Si(111). ФТТ, т. 52, вып. 11, стр. 2205-2210 (2010) [English translation: Vexler M.I., Illarionov Yu.Yu., Suturin S.M., Fedorov V.V., Sokolov N.S. Tunneling of electrons with conservation of the transverse wave vector in the Au/CaF₂/Si(111) system. Physics of the Solid State, v. 52, No. 11, pp. 2357-2363 (2010)].
- [A3] Vexler M.I., Illarionov Yu.Yu., Suturin S.M., Fedorov V.V., Sokolov N.S. The phototransistor action of a reverse-biased Au/CaF₂[3-7ML]/n-Si(111) structure. Semicond. Sci. Technol., v. 25, Paper No. 095007 [6 pages] (2010).
- [A4] Vexler M.I., Illarionov Yu.Yu., Suturin S.M., Fedorov V.V., Sokolov N.S. Au/CaF₂/nSi(111) tunnel emitter phototransistor. Solid-State Electron., v. 63, No. 1, pp. 19-21 (2011).
- [A5] 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).
- [A6] 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).
- [A7] 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) [English translation: Vexler M.I., Tyaginov S.E., Illarionov Yu.Yu., Yew Kwang Sing, Ang Diing Shenp, Fedorov V.V., Isakov D.V. A general simulation procedure for the electrical characteristics of Metal-Insulator-Semiconductor tunnel structures. Semiconductors, v. 47, No. 5, pp. 686-694 (2013)].
- [A8] 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) [English translation: Illarionov Yu.Yu., Vexler M.I., Isakov D., Fedorov V.V., Yew Kwang Sing. Analysis of the electroluminescence features of silicon metal-insulator-semiconductor structures as a tool for diagnostics of the injection properties of a dielectric layer. Tech. Phys. Lett., v. 39, No. 10, pp. 878-882 (2013)].

- [A9] Illarionov Yu.Yu., Vexler M.I., Fedorov V.V., Suturin S.M., Sokolov N.S. Light emission from the Au/CaF₂/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).
- [A10] Illarionov Yu.Yu., Vexler M.I., Fedorov V.V., Suturin S.M., Sokolov N.S. Electrical and optical characterization of Au/CaF₂/p-Si(111) tunnel-injection diodes. J. Appl. Phys., v. 115, 223706 (2014).
- [A11] 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, pp. 733-738 (2014).
- [A12] Векслер М.И., Илларионов Ю.Ю., Тягинов С.Э., Grasser T. Адаптация модели туннелирования в системе металл/CaF₂/Si(111) к использованию в симуляторах МДП-приборов. ФТП, т. 49, вып. 2, стр. 266-270 (2015).
- [A13] Illarionov Yu.Yu., Vexler M.I., Karner M., Tyaginov S.E., Cervenka J., Grasser T. TCAD simulation of tunneling leakage current in CaF₂/Si(111) MIS structures. Current Applied Physics, принята к печати (2015).

Опубликованные тезисы докладов:

- [A14] Илларионов Ю.Ю., Сутурин С.М., Векслер М.И. Туннелирование и фототранзисторный эффект в системе Au/CaF₂/nSi(111). Тезисы докладов 11-й Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и нано-электронике, Санкт-Петербург, стр. 17 (2009).
- [A15] Илларионов Ю.Ю., Сутурин С.М., Векслер М.И. Изучение фототранзисторного эффекта и процессов туннелирования в МДП-структурах Au/CaF₂/nSi(111). XXXVIII международная научно-практическая конференция «Неделя науки СПбГПУ»: материалы докладов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, стр. 151-154 (2010).
- [A16] 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).
- [A17] 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 “17th Conference on Insulating Films on Semiconductors (INFOS)”, Grenoble, France (2011).

- [A18] 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 43rd IEEE Semiconductor Interface Specialists Conference (SISC), Paper No. P.28 [2 pages], San Diego, USA (2012).
- [A19] Векслер М.И., Илларионов Ю.Ю., Сутурин С.М., Федоров В.В., Соколов Н.С. Туннельный перенос заряда в системе Au/CaF₂/Si(111). Тезисы докладов XI Российской конференции по физике полупроводников, стр. 74, Санкт-Петербург (2013).
- [A20] 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 CaF₂ и HfO₂/SiO₂ на кремнии. Тезисы докладов XI Российской конференции по физике полупроводников, стр. 229, Санкт-Петербург (2013).
- [A21] 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).
- [A22] 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).

Литература

- [1] W. Hayes, *Crystals with the Fluorite Structure: Electronic, Vibrational, and Defect Properties*, Clarendon, Oxford (1974).
- [2] M. Sugiyama, M. Oshima, MBE growth of fluorides, *Microelectron. J.*, v. 27, pp. 361-382 (1996).
- [3] M.T. Bohr, R.S. Chau, T. Ghani, K. Mistry, The high-k solution, *IEEE Spectrum*, v. 44, No. 10, pp. 29-35 (2007).
- [4] E. Miranda, J. Molina, Y. Kim, H. Iwai, Effects of high-field electrical stress on the conduction properties of ultrathin La_2O_3 films, *Appl. Phys. Lett.*, v. 86, No. 23, 232104, pp. 1-3 (2005).
- [5] T.P. Smith, P.J. Stiles, J.M. Phillips, W.M. Augustyniak, Fabrication of metal-epitaxial insulator-semiconductor field-effect transistors using molecular beam epitaxy of CaF_2 on Si, *Appl. Phys. Lett.*, v. 45, No. 8, pp. 907-909 (1984).
- [6] M. Watanabe, Y. Iketani, M. Asada, Epitaxial Growth and electrical characteristics of $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2$ resonant tunneling diode structures grown on Si(111) 1^0 -off substrate, *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 39, No. 10A, pp. L964-L967 (2000).
- [7] M. Watanabe, T. Funayama, T. Teraji, N. Sakamaki, $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$ double-barrier resonant tunneling diode with high room-temperature peak-to-valley ratio, *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 39, No. 7B, pp. L716-L719 (2000).
- [8] N.S. Sokolov, N.L. Yakovlev, J. Almeida, Photoluminescence of Eu^{2+} and Sm^{2+} ions in CaF_2 pseudomorphic layers grown by MBE on Si(111), *Solid State Commun.*, v. 76, No. 7, pp. 883-885 (1990).
- [9] J. Schowalter, R.W. Fathauer, Molecular beam epitaxy growth and applications of epitaxial fluoride films, *J. Vac. Sci. Technol. A*, v. 4, No. 3, pp. 1026-1032 (1986).
- [10] С.М. Сутурин, «Эпитаксиальные фториды кальция и кадмия на Si(111) и Si(001): рост и свойства низкоразмерных гетероструктур», Кандидатская диссертация, ФТИ им. Иоффе, 2002.
- [11] M.I. Vexler, N.S. Sokolov, S.M. Suturen, A.G. Bانشchikov, S.E. Tyaginov, T. Grasser, Electrical characterization and modeling of the $\text{Au}/\text{CaF}_2/n\text{Si}(111)$ structures with high-quality tunnel-thin fluoride layer, *J. Appl. Phys.*, v. 105, 083716, pp. 1-6 (2009).
- [12] N.S. Sokolov, A.K. Kaveev, A.V., Krupin, S.E. Tyaginov, M.I. Vexler, S. Ikeda, K. Tsutsui, K. Saiki, High insulating quality CaF_2 pseudomorphic films on Si(111), *J. Appl. Phys. Lett.*, v. 90, No. 14, 142909, pp. 1-3 (2007).
- [13] Ph. Avouris, R. Wolkow, Scanning tunneling microscopy of insulators: CaF_2 epitaxy on Si(111), *J. Appl. Phys. Lett.*, v. 55, No. 11, pp. 1074-1076 (1989).
- [14] С.М. Сутурин, А.Г. Баншиков, Н.С. Соколов, С.Э. Тягинов, М.И. Векслер, Статические вольт-амперные характеристики туннельных МДП-структур $\text{Au}/\text{CaF}_2/n\text{-Si}(111)$, *ФТП*, т. 42, в. 11, стр. 1333-1338 (2008).

- [15] A. Ishizaka, Y. Shiraki., Low temperature surface cleaning of silicon and its application to silicon MBE, *J. Electrochem. Soc.*, v. 133, No. 4, pp. 666-671 (1986).
- [16] S. Watanabe, T. Sugisaki, Y. Turiumi, M. Maeda, K. Tsutsui, Fabrication of fluoride resonant tunneling diodes on V-grooved Si(100) substrates, *in Proc. Solid State Devices and Materials (SSDM)*, pp. 160-162 (2005).
- [17] T. Kanazawa, A. Morosawa, M. Watanabe, M. Asada, High peak-to-valley current ratio of CdF₂/CaF₂ resonant tunneling diode grown on Si(100) substrates by nanoarea local epitaxy *in Proc. Solid State Devices and Materials (SSDM)*, pp.162-164 (2005).
- [18] M.I. Vexler, S.E. Tyaginov, A.F. Shulekin, Determination of the hole effective mass in thin silicon dioxide film by means of an analysis of characteristics of a MOS tunnel emitter transistor, *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 17, No. 50, pp. 8057-8068 (2005).
- [19] Y. Hou, M. Li, H. Yu, D. Kwong, Modeling of tunneling currents through HfO₂ and (HfO₂)_x(Al₂O₃)_{sub 1-x/} gate stacks, *IEEE Electron Dev. Lett.*, v. 24, No. 2, pp. 96-98 (2003).
- [20] J. Robertson, *J. Vac. Sci. Technol. B.*, Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices, v. 18, No. 3, pp. 1785-1791 (2000).
- [21] F. Capasso, K. Mohammed, A.Y. Cho, Resonant tunneling through double barriers, perpendicular quantum transport phenomena in superlattices, and their device applications, *IEEE J. Quant. Electron.*, v. QE-22, No. 9, pp. 1853-1869 (1986).
- [22] F. Capasso, S. Sen, F. Beltram, *High-Speed Semiconductor Devices*, ed. by S.M. Sze., N.Y., Wiley (1990).
- [23] N.S. Sokolov, S.V. Gastev, A.Yu. Khilko, S.M. Suturin, I.N. Yassievich, J.M. Langer, A. Kozanezcki, Tunneling-assisted autoionization of the localized impurities in nanostructures, *Phys. Rev. B*, v. 59, R2525 (1999).
- [24] S.M. Suturin, S.A. Basun, S.V. Gastev, J.M. Langer, R.S. Meltzer, N.S. Sokolov, Optical detection of electron transfer through interfaces in CaF₂:Eu–CdF₂ SLs, *Appl. Surf. Sci.*, v. 162-163, pp. 474-478 (2000).
- [25] С.В. Гастев, С.Э. Иванова, Н.С. Соколов, С.М. Сутурин, Е.М. Лангер, Фотолюминесценция и туннельный перенос заряда в сверхрешетках CaF₂: RE²⁺-CdF₂ на Si(111), *ФТТ*, т. 44, вып. 8, стр. 1385-1389 (2002).
- [26] L. Pasquali, B.P. Doyle, F. Borgatti, A. Giglia, N. Mahne, M. Pedrio, S. Nannarone, A.K. Kaveev, A. Balaney, B.B. Krichevtsov, S.M. Suturin, N.S. Sokolov, Cobalt on calcium fluoride: Initial stages of growth and magnetic properties, *Surf. Sci.*, v. 600, No. 8, pp. 4170-4175 (2006).
- [27] Б.Б. Кричевцов, А.Л. Кавеев, А. Баланев, Н.С. Соколов, J. Camarero, R. Miranda, Магнитные и магнитооптические свойства эпитаксиальных пленок кобальта, выращенных на гофрированной поверхности CaF₂/Si, *ФТТ*, т. 49, вып. 8, стр. 1410-1420 (2007).
- [28] N. Yakovlev, A. Kaveev, N.S. Sokolov, B.B. Krichevtsov, A. Huan, Novel magnetic nanostructures: Epitaxial cobalt films and wires in transparent fluoride matrix, *Current Appl. Phys.*, v. 6, pp. 575-578 (2006).

- [29] N.S. Sokolov, S.M. Sutorin, B.B. Krichevtsov, V.G. Dubrovskii, S.V. Gastev, N.V. Sibirev, D.A. Baranov, V.V. Fedorov, A.A. Sitnikova, A.V. Nashchekin, V.I. Sakharov, I.T. Serenkov, T. Shimada, T. Yanase, M. Tabuchi, Cobalt epitaxial nanoparticles on CaF₂/Si(111): Growth process, morphology, crystal structure, and magnetic properties, *Phys. Rev. B*, v. 87, 125407 (2013).
- [30] J. Y. Veullen, J. Derrien, P. A. Badoz, E. Rosencher, C. d'Anterrosches, Co/Si(111) interface: Formation of an initial CoSi₂ phase at room temperature, *Appl. Phys. Lett.*, v. 51, No. 18, pp. 1448-1450 (1987).
- [31] R.T. Tung, F. Schrey, Molecular beam epitaxy growth of CoSi₂ at room temperature, *Appl. Phys. Lett.*, v. 54, No. 9, pp. 852-854 (1989).
- [32] R.T. Tung, F. Schrey, Growth of single crystal CoSi₂ layers at room temperature, *J. Cryst. Growth*, v. 95, No. 1, pp. 455-460 (1989).
- [33] P.J. Dobson, J.H. Neave, B.A. Joyce, J. Zhang, Current understanding and applications of the RHEED intensity oscillation technique, *J. Cryst. Growth*, v. 81, No. 1-4, pp. 1-8 (1987).
- [34] E. Bauer, J. Van der Merwe, Structure and growth of crystalline superlattices: From monolayer to superlattice, *Phys. Rev. B*, v. 33, p. 3657 (1986).
- [35] С. Зи, *Физика полупроводниковых приборов*, М.: Мир (1984).
- [36] В.В. Голубев, С.А. Сухотин, МДП-структуры и их применение (Учебное пособие), СПбГТУ, СПб (1993).
- [37] W.E. Dahlke, S.M. Sze, Tunneling in metal-oxide-silicon structures, *Solid-State Electron.*, v. 10, No. 8, pp. 865-873 (1967).
- [38] J. Sune, P. Olivo, B. Ricco, Quantum-mechanical modeling of accumulation layers in MOS structure, *IEEE Trans. Electron Dev.*, v. 39, No. 7, pp. 1732-1739 (1992).
- [39] W.E. Drummond, J.L. Moll, Hot carriers in Si and Ge radiation detectors, *J. Appl. Phys.*, v. 42, No. 13, pp. 5556-5562 (1971).
- [40] M. A. Green, J. Shewchun, Current multiplication in metal-insulator-semiconductor (MIS) tunnel diodes, *Solid-State Electron.*, v. 17, No. 4, pp. 349-365 (1974).
- [41] M.A. Green, F.D. King, J. Shewchun, Minority carrier MIS tunnel diodes and their application to electron- and photo-voltaic energy conversion—I. Theory, *Solid-State Electron.*, v. 17, No. 6, pp. 551-561 (1974).
- [42] J. Shewchun, M.A. Green, F.D. King, Minority carrier MIS tunnel diodes and their application to electron- and photo-voltaic energy conversion—II. Experiment, *Solid-State Electron.*, v. 17, No. 6, pp. 563-572 (1974).
- [43] J.G. Simmons, G.W. Taylor, *Solid-State Electron.*, Concepts of gain at an oxide-semiconductor interface and their application to the TETRAN - a tunnel emitter transistor - and to the MIS switching device, v. 29, No. 3, pp. 287-303 (1986).
- [44] M.K. Moravvej-Farshi, M.A. Green, Operational silicon bipolar inversion-channel field-effect transistor (BICFET), *IEEE Electron Device Lett.*, v. EDL-7, No. 5, pp. 513-515 (1986).

- [45] E. Aderstedt, I. Medugorac, P. Lundgren, High-gain MOS tunnel emitter transistors, *Solid-State Electron.*, v. 46, No. 4, pp. 497-500 (2002).
- [46] I.V. Grekhov, A.F. Shulekin, M.I. Vexler, Auger transistor - new insight into the performance of a tunnel MOS emitter transistor, *Solid-State Electron.*, v. 38, No. 8, pp. 1533-1541 (1995).
- [47] И.В. Грехов, М.И. Векслер, П.А. Иванов, Т.П. Самсонова, А.Ф. Шулекин, Эффект усиления фототока в МОП-структурах Au/SiO₂/n-6H-SiC с туннельно-тонким диэлектриком, *ФТП*, т. 32, вып. 9, стр. 1145-1148 (1998).
- [48] М.И. Векслер, И.В. Грехов, А.Ф. Шулекин, Роль эффекта ударной ионизации в формировании обратных вольт-амперных характеристик туннельных структур Al/SiO₂/n-Si, *ФТП*, т. 34, вып. 7, стр. 803-808 (2000).
- [49] С.Э. Тягинов, М.И. Векслер, А.Ф. Шулекин, И.В. Грехов, Влияние неоднородности толщины диэлектрика на переключение туннельной МОП структуры Al/SiO₂/n-Si при обратном смещении, *ФТП*, т. 40, вып. 3, стр. 314-318 (2005).
- [50] C. Chang, C. Hu, R.W. Brodersen, Quantum Yield of Electron Impact Ionization in Silicon, *J. Appl. Phys.*, v. 57, No. 2, pp. 302-309 (1985).
- [51] P.D. Yoder, M.I. Vexler, A.F. Shulekin, N. Asli, S.V. Gastev, I.V. Grekhov, P. Seegebrecht, S.E. Tyaginov, H. Zimmermann, Luminescence spectra of an Al/SiO₂/p-Si tunnel metal-oxide-semiconductor structure, *J. Appl. Phys.*, v. 98, Paper No. 083511 [12 pages] (2005).
- [52] N. Asli, M.I. Vexler, A.F. Shulekin, P.D. Yoder, I.V. Grekhov and P. Seegebrecht, Threshold energies in the light emission characteristics of silicon MOS tunnel diodes, *Microelect. Reliability*, v. 41, No. 7, pp. 1071-1076 (2001).
- [53] А.П. Барабан, В.В. Булавинов, П.П. Коноров, Электроника слоев SiO₂ на кремнии, Л., изд.-во ЛГУ (1988).
- [54] N. Asli, A.F. Shulekin, P.D. Yoder, M.I. Vexler, I.V. Grekhov, P. Seegebrecht, Impact of oxide damage on the light emission properties of MOS tunnel structures, *Solid-State Electronics*, v. 48, No. 5, pp. 731-737 (2004).
- [55] N. Asli, S.V. Gastev, I.V. Grekhov, P. Seegebrecht, A.F. Shulekin, S.E. Tyaginov, M.I. Vexler, H. Zimmermann, Al/SiO₂(2.0-2.5 nm)/p-Si tunnel junction as a light emitter, *Microelect. Eng.*, v. 38, No. 1-4, pp. 79-82 (1999).
- [56] International Technology Roadmap for Semiconductors, San Jose, Semiconductor Industry Association (2001).
- [57] M. Bina, K. Rupp, S. Tyaginov, O. Triebel, T. Grasser, Modeling of hot carrier degradation using a spherical harmonics expansion of the bipolar Boltzmann transport equation, in *Proc. International Electron Devices Meeting (IEDM)*, pp. 713-716 (2012).
- [58] S. Tyaginov, M. Bina, J. Franco, D. Osintsev, O. Triebel, B. Kaczer, Physical modeling of hot-carrier degradation for short- and long-channel MOSFETs, T. Grasser, in *Proc. International Reliability Physics Symposium (IRPS)*, XT.16.1-16.8 (2014).

- [59] S. Tyaginov, I. Starkov, H. Enichlmair, J. Park, C. Jungemann, T. Grasser, Physics-Based Hot-Carrier Degradation Models, *ECS Transactions* (2011).
- [60] S. Tyaginov, I. Starkov, H. Enichlmair, C. Jungemann, J.M. Park, E. Seebacher, R. Orto, H. Ceric, T. Grasser, An analytical approach for physical modeling of hot-carrier induced degradation, *Microelect. Reliability*, v. 51, pp. 1525-1529 (2011).
- [61] A. Acovic, G.L. Rosa, Y. Sun, A review of hot-carrier degradation mechanisms in MOSFETs, *Microelect. Reliability*, v. 36, pp. 845–869 (1996).
- [62] Y. Liu, *Study of oxide breakdown, hot carrier and NBTI effect on MOS device and circuit reliability*, Ph.D. thesis, University of Central Florida, Orlando, Florida (2005).
- [63] G. Groeseneken, R. Bellens, G.V. den Bosch, Hot carrier degradation in submicrometer MOSFETs: from uniform injection toward the real operating conditions, *Semicond. Sci. Technol.*, v. 10, pp. 1208–1220 (1995).
- [64] C. Hu, Lucky electron model for channel hot electron emission, in Proc. International Electron Devices Meeting (IEDM), pp. 22–25 (1979).
- [65] K. Hess, A. Haggag, W. McMahon, K. Cheng, J. Lee, J. Lyding, The physics of determining chip reliability, *Circuits and Devices Mag.*, pp. 33–38 (2001).
- [66] А.И. Гусев, Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии, М.: Физматлит (2007).
- [67] Б.С. Данилин, Вакуумное нанесение тонких пленок, М.: Энергия (1967).
- [68] М.А. Herman, H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy: fundamentals and current status*, Springer-Verlag (1996).
- [69] М. Henini, *Molecular Beam Epitaxy: from research to mass production*, Newnes (2012).
- [70] Y. Cao, K. Wang, G. Li, T. Kosel, H. Xing, D. Jena, MBE growth of high conductivity single and multiple AlN/GaN heterojunctions, *J. Cryst. Growth*, v. 323, No. 1, pp. 529-533.
- [71] A. Zado, K. Lischka, D.J. As, Electrical properties of MBE grown Si₃N₄-cubic GaN MIS structures, *Phys. Status Solidi*, C 9, No. 3–4, pp. 1088–1091 (2012).
- [72] Y. Huo, H. Lin, R. Chen, Y. Rong, T.I. Kamins, J.S. Harris, MBE growth of tensile-strained Ge quantum wells and quantum dots, *Frontiers of Optoelectronics*, v. 5, No. 1, pp. 112-116 (2012).
- [73] M. Hong, Y.K. Chen, M.C. Wu, J.M. Vandenberg, S.N.G. Chu, J.P. Mannaerts, M.A. Chin, Periodic index separate confinement heterostructure InGaAs/AlGaAs quantum well lasers grown by temperature modulation molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, v. 61, No. 1, pp. 43-45 (1992).
- [74] О. Кендзиро, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма, Введение в физику поверхности, М.: Наука [перевод с английского] (2006).
- [75] П.Я. Уфимцев, Основы физической теории дифракции, М.: Бином, Лаборатория знаний (2009).
- [76] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская, Основы кристаллофизики, М.: Наука (1979).

- [77] S.N. Magonov, M.-H. Whangbo, Surface analysis with STM and AFM: experimental and theoretical aspects of image analysis (1996).
- [78] Ю.С. Бараш, Силы Ван-дер-Ваальса, М.: Наука (1988).
- [79] П.А. Дементьев, М.С. Дунаевский, Ю.Б. Самсоненко, Г.Э. Цырлин, А.Н. Титков, Вольт-амперные характеристики легированных кремнием нитевидных нанокристаллов GaAs с защитным покрытием AlGaAs, заращённых нелегированным слоем GaAs, ФТП, т. 44, вып. 5, стр. 636-641 (2010).
- [80] J.W.P. Hsu, Near-field scanning optical microscopy studies of electronic and photonic materials and devices, *Materials Science and Engineering*, No. 33, pp. 1-50 (2001).
- [81] Institute for Microelectronic, TU Wien, MINIMOS-NT Device and Circuit Simulator.
- [82] C. Jungemann, B. Meinerzhagen, *Hierarchical Device Simulation: the Monte Carlo perspective*, Springer, Wien/New York (2003).
- [83] K. Rupp, T. Grasser, A. Jungel, On the feasibility of spherical harmonics expansions of the Boltzmann transport equation for three-dimensional device geometries, in *Proc. International Electron Devices Meeting (IEDM)*, pp. 34.1.1-34.1.4 (2011).
- [84] O. Madelung, *Introduction to Solid State Theory*, Springer Series in Solid-State Sciences, Springer (1996).
- [85] Synopsis, Sentaurus Process, Advanced Simulator for Process Technologies.
- [86] H. Brand, Thermoelektrizität und Hydrodynamik, *Dissertation*, Technische Universität Wien (1994).
- [87] R. Fowler, L. Nordheim, Electron emission in intense electric fields, *Proc. Roy. Soc. A*, v. 119, pp. 173-181 (1928).
- [88] K. F. Schuegraf, C. Hu, Hole injection SiO₂ breakdown model for very low voltage lifetime extrapolation, *IEEE Trans. Electron Dev.*, v. 41, pp. 761-767 (1994).
- [89] R. Tsu, L. Esaki, Tunneling in a finite superlattice, *Appl. Phys. Lett.*, v. 22, No. 11, pp. 562-564 (1973).
- [90] S. Selberherr, W. Haensch, M. Seavey, J. Slotboom, The evolution of the MINIMOS mobility model, *Solid State Electron.*, v. 33, No. 11, pp. 1425-1436 (1990).
- [91] M. Bina, O. Triebel, B. Schwarz, M. Karner, B. Kaczer, T. Grasser, Simulation of reliability on nanoscale devices, in *Proc. International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD)*, pp. 109-112 (2012).
- [92] Yu.Yu. Illarionov, M. Bina, S. Tyaginov, T. Grasser, An analytical approach for the determination of the lateral trap position in ultra-scaled MOSFETs, *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 53, 04EC22, pp. 1-4 (2014).
- [93] Yu.Yu. Illarionov, M. Bina, S.E. Tyaginov, K. Rott, H. Reisinger, B. Kaczer, T. Grasser, A reliable method for the extraction of the lateral position of defects in ultra-scaled MOSFETs, in *Proc. International Reliability Physics Symposium (IRPS)*, XT.13.1-13.6 (2014).

- [94] H. Kosina, M. Nedjalkov, S. Selberherr, Theory of the Monte Carlo Method for semiconductor device simulation, *IEEE Trans. on Electr. Dev.*, v. 47, No. 10, pp. 1898-1908 (2000).
- [95] B. Meinerzhagen, A. Pham, S.-M. Hong, C. Jungemann, Solving Boltzmann transport equation without Monte-Carlo algorithms – new methods for industrial TCAD applications, in *Proc. International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD)*, pp. 293–296 (2010).
- [96] C. Jungemann, A. Pham, B. Meinerzhagen, C. Ringhofer, M. Bollhofer, Stable discretization of the Boltzmann equation based on spherical harmonics, box integration, and a maximum entropy dissipation principle, *J. Appl. Phys.*, v. 100, No. 2, pp. 024502-024513 (2006).
- [97] K. Rupp, A. Jungel, T. Grasser, Matrix compression for spherical harmonics expansions of the Boltzmann transport equation for semiconductors, *J. Comput. Phys.*, v. 229, No. 23, pp. 8750-8765 (2010).
- [98] K. Rupp, C. Jungemann, M. Bina, A. Jungel, T. Grasser, Bipolar spherical harmonics expansions of the Boltzmann transport equation, in *Proc. International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD)*, pp. 19-22 (2012).
- [99] K. Rupp, P.W. Lagger, T. Grasser, A. Jungel, Inclusion of carrier-carrier-scattering into arbitrary-order spherical harmonics expansions of the Boltzmann transport equation, in *Proc. International Workshop on Computational Electronics*, pp. 1-4 (2012).
- [100] C. Lin, N. Goldsman, I. D. Mayergoyz, C. Chang, A transient solution of the Boltzmann equation exposes energy overshoot in semiconductor devices, *J. Appl. Phys.*, v. 86, No. 1, pp. 468-475 (1999).
- [101] Х.К. Альварес, М.И. Векслер, И.В. Грехов, Н.С. Соколов, А.Ф. Шулекин, Электрофизические характеристики структур Au/CaF₂/n-Si< 111> с супертонкими (менее 20 нм) слоями CaF₂, выращенными методом молекулярно-лучевой эпитаксии, *ФТП*, т. 30, вып. 7, стр. 1328-1334 (1996).
- [102] S. Watanabe, M. Maeda, T. Sugisaki, K. Tsutsui, Fluoride resonant tunneling diodes on Si substrates improved by additional thermal oxidation process, *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 44 (4B), pp. 2637-2641 (2005).
- [103] B. Majkusiak, A. Strojwas, Influence of oxide thickness nonuniformities on the tunnel current-voltage and capacitance-voltage characteristics of the metal-oxide-semiconductor system, *J. Appl. Phys.*, v. 74, pp. 5638-5647 (1993).
- [104] S. E. Tyaginov, M. Vexler, A. El Hdiy, K. Gacem, V. Zaporozhchenko, Electrical methods for estimating the correlation length of insulator thickness fluctuations in MIS tunnel structures, in *Proc. Workshop on Dielectrics in Microelectronics (WODIM)*, pp. 227-228 (2008).
- [105] 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).

- [106] L.J. Schowalter, R.W. Fathauer, F.A. Ponce, G. Anderson, S. Hashimoto, Electrical properties and structural defects in epitaxial CaF₂ on Si, *MRS Proceedings*, v. 67, p. 125 (1986).
- [107] I.V. Grekhov, A.F. Shulekin, M.I. Vexler, Degradation of tunnel-thin silicon dioxide films, *IEEE Trans. Electron Dev.*, v. ED-44, No. 44, pp. 2307-2308 (1997).
- [108] И.В. Грехов, А.Ф. Шулекин, М.И. Векслер, Деградация туннельных МОП структур при высокой плотности тока, *ФТП*, т. 32, вып. 6, стр. 743-747 (1998).
- [109] E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, Boston (1985).
- [110] P. Palestri, N. Barin, D. Brunel, C. Busseret, A. Campera, P.A. Childs, F. Driussi, C. Fiegna, G. Fiori, R. Gusmeroli, G. Iannaccone, M. Karner, H. Kosina, A.L. Lacaita, E. Langer, B. Majkusiak, C. Monzio Compagnoni, A. Poncet, E. Sangiorgi, L. Selmi, A.S. Spinelli, J. Walczak, Comparison of Modeling Approaches for the Capacitance–Voltage and Current–Voltage Characteristics of Advanced Gate Stacks, *IEEE Trans. Electron Dev.*, v. 54, No. 1, pp. 106-114 (2007).
- [111] M.I. Vexler, A simple quantum model for the MOS structure in accumulation mode, *Solid-State Electronics*, v.47, No. 8, pp. 1283-1287 (2003).
- [112] Т. Андо, А. Фаулер, Ф. Стерн, *Электронные свойства двумерных систем*, М.: Мир (1985).
- [113] A.F. Shulekin, M.I. Vexler, H. Zimmermann, Quantization effects in hole inversion layers of tunnel MOS emitter transistors on Si (100) and (111) substrates at T = 300 K, *Semicond. Sci. Technol.*, v. 14, No. 5, pp. 470-477 (1999).
- [114] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Квантовая механика (нерелятивистская теория)*, М.: Наука (1989).
- [115] S.E. Tyaginov, M.I. Vexler, A.F. Shulekin, I.V. Grekhov, Effect of the spatial distribution of SiO₂ thickness on the switching behavior of bistable MOS tunnel structures, *Microelectron. Eng.*, v. 83, No. 2, pp. 376-380 (2006).
- [116] В. Феллер, *Введение в теорию вероятностей и ее приложения*, М.: Мир (1984).
- [117] М.И. Векслер, С.Э. Тягинов, А.Ф. Шулекин, И.В. Грехов, Вольт-амперные характеристики туннельных МОП диодов Al/SiO₂/p-Si с пространственно неоднородной толщиной диэлектрика, *ФТП*, т. 40, вып. 9, стр. 1137-1143 (2006).
- [118] A. Schenk, *Advanced physical models for Silicon device simulations*, Springer, Wien/New York (1998).
- [119] L.F. Register, E. Rosenbaum, K. Yang, Analytic model for direct tunneling current in polycrystalline silicon-gate metal–oxide–semiconductor devices, *Appl. Phys. Lett.*, v. 74, No. 3, pp. 457-459 (1999).
- [120] M. Depas, B. Vermeire, P.W. Mertens, R.L. Van Meirhaeghe, M.M. Heyns, Determination of tunnelling parameters in ultra-thin oxide layer poly-Si/SiO₂/Si structures, *Solid-State Electron.*, v. 38, No. 8, pp. 1465-1471 (1995).
- [121] S. Selberherr, *Analysis and Simulation of Semiconductor Devices*, Springer-Verlag (1984).

- [122] W.K. Henson, K.Z. Ahmed, E.M. Vogel, J.R. Hauser, J.J. Wortman, R.D. Venables, M. Xu, D. Venables, Estimating oxide thickness of tunnel oxides down to 1.4 nm using conventional capacitance-voltage measurements on MOS capacitors, *IEEE Electron Device Lett.*, v. 20, No. 4, pp. 179-181 (1999).
- [123] А.К. Захаров, И.Г. Неизвестный, В.Н. Овсяк, *Свойства структур металл-диэлектрик-полупроводник*, под ред. А.В. Ржанова, М.: Наука (1976).
- [124] S.K. Lai, P.V. Dressendorfer, T.P. Ma, R.C. Barker, Optically induced bistable states in metal/tunnel - oxide/semiconductor (MTOS) junctions, *Appl. Phys. Lett.*, v. 38, No. 1, pp. 41-44 (1981).
- [125] А.Ф. Шулекин, С.Э. Тягинов, R. Khilil, A. El Hdiy, М.И. Векслер, Мягкий пробой как причина спада тока в туннельной МОП структуре, *ФТП*, т.38, вып.6, стр. 753-756 (2004).
- [126] N.A. Sobolev, Light-emitting structures with near-band edge luminescence for Si optoelectronics, *Solid-State Phenomena*, v. 131-133, pp. 601-606 (2008).
- [127] N.A. Sobolev, Si- and SiGe-based LEDs, in: *Advances in Light Emitting Materials*, edited by B. Monemar, Trans Tech Publications, pp. 79–100 (2008).
- [128] J. Bude, N. Sano, A. Yoshii, Hot carrier luminescence in Si, *Phys. Rev. B*, v. 45, No. 11, pp. 5848-5856 (1992).