Физика волновых процессов и радиотехнические системы

2021. T. 24, Nº 2. C. 68-72

DOI 10.18469/1810-3189.2021.24.2.68-72 УДК 53.097 Дата поступления 9 апреля 2021 Дата принятия 11 мая 2021

# Электрофизические свойства германиевых МДП-структур с фторидами редкоземельных элементов

Н.В. Сачук, М.Б. Шалимова

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева 443086, Россия, г. Самара, Московское шоссе, 34

Аннотация – Исследовались электрические свойства МДП-структур с фторидами редкоземельных элементов на подложках германия для анализа возможности использования данных материалов в качестве затворных диэлектриков устройств. Структуры изучаются также с точки зрения оценки деградации их электрофизических свойств под действием электрических полей ~10<sup>8</sup> В/м, которые действуют на диэлектрик в процессе электроформовки, поскольку МДП-структуры с фторидами редкоземельных элементов обладают свойством бистабильного переключения. Исследования вольт-амперных и вольт-емкостных характеристик показывают, что все структуры имеют примерно одинаковое значение плотности поверхностных состояний на границе раздела фторид редкоземельного элемента / Ge. Токи утечки в МДП-структурах с пленкой TmF<sub>3</sub> и SmF<sub>3</sub> меньше, чем в МДП-структурах с пленкой NdF<sub>3</sub> большей толщины. Также не наблюдается эффекта уменьшения плотности тока при использовании двойной пленочной структуры CeF<sub>3</sub>/DyF<sub>3</sub>. Наиболее перспективным материалом с малым током утечки при довольно высоком значении диэлектрической проницаемости в германиевых МДП-структурах является тонкопленочный фторид самария.

Ключевые слова – МДП-структура; фториды редкоземельных элементов; затворный диэлектрик; деградация диэлектрика.

#### Введение

В процессе изготовления полевых транзисторов на кремнии с традиционно используемым слоем диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>) в качестве затворного диэлектрика возникает проблема слишком большого тока утечки через затворный диэлектрик при уменьшении габаритов МДП-структуры. Так как эффективная толщина SiO<sub>2</sub> (диэлектрическая проницаемость k ~ 4) достигла пределов масштабирования, для материалов затвора широко применяются альтернативные материалы с большим диэлектрической значением проницаемости (high-k-диэлектрики) для уменьшения тока утечки затвора, ответственного за увеличение потребляемой мощности [1]. При этом емкость МДПструктуры остается неизменной, а физическая толщина слоя диэлектрика увеличивается, что способствует уменьшению сквозного тока утечки через диэлектрик.

Перспективными high-k диэлектриками считаются  $HfO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$  и лантаноиды. Было обнаружено, что фтор улучшает характеристики устройств и их надежность на подложках Ge. С помощью плазменной обработки  $CF_4$  фтор может быть включен до или после осаждения затворного диэлектрика [2; 3]. Было показано, что на границе раздела high-k/Ge и в затворном диэлектрике  $HfO_2$  фтор пассивирует кислородные вакансии и

интерфейсные ловушки, что приводит к уменьшению интерфейсных и объемных ловушек [4].

Германий становится более актуальным материалом для каналов полевых транзисторов, и одной из основных причин повышенного научного интереса к нему является в 4 раза большая дырочная и в 2 раза большая электронная подвижность носителей в объемном Ge по сравнению с подложками Si. В этой связи важной проблемой становится интеграция Ge в качестве альтернативного канального материала в технологию изготовления высокоскоростных МДП-устройств и сопутствующего high-k затворного диэлектрика в качестве материала затвора.

В настоящей работе изучаются электрические свойства МДП-структур с фторидами редкоземельных элементов на подложке Ge для оценки возможности использования данных материалов в качестве затворных диэлектриков устройств на основе МДП-структур. Данные структуры изучаются также с точки зрения оценки деградации их электрофизических свойств под действием электрических полей.

### 1. Детали эксперимента

Для создания МДП-структур в качестве подложек использовались монокристаллические пластины германия *n*-типа ориентации (111)



Рис. 1. ВАХ в исходном состоянии и после нескольких циклов электроформовки, номер цикла указан: a – структура Al/SmF<sub>3</sub>/nGe;  $\delta$  – структура Al/DyF<sub>3</sub>/nGe, BAX построена в двойных логарифмических координатах Fig. 1. I-V characteristics in the initial state and after several electroforming cycles, the cycle number is indicated: a – Al/SmF<sub>3</sub>/nGe structure; b – Al/DyF<sub>3</sub>/nGe structure, I-V characteristic plotted in double logarithmic coordinates

с удельным сопротивлением 2 Ом · см. Фторидные пленки редкоземельного элемента (РЗЭ) получались методом термического распыления в вакууме порошкообразного трифторида РЗЭ на подогретые до ~300 °С подложки германия. Толщины 0,2-0,3 мкм являются наиболее оптимальным для изучения процессов деградации в МДП-структуре при электрической перегрузке (электроформовке). Далее на фторид РЗЭ наносились алюминиевые контакты диаметром 0,5-0,7 мм. На подложках Ge пленки РЗЭ имели поликристаллическую структуру и стехиометрический состав. Впоследствии с помощью атомно-силового микроскопа исследовалась поверхностная морфология пленок фторидов РЗЭ, показавшая, что во всех случаях пленка представляет собой совокупность отдельных кристаллов размера ~60-120 нм, ориентированных в преимущественном направлении.

Проводился комплексный мониторинг изменения свойств германиевых МДП-структур с данными диэлектриками в условиях повышенных электрических полей. Деградация электрофизических свойств германиевых МДП-структур с пленками SmF<sub>3</sub>, DyF<sub>3</sub>, NdF<sub>3</sub> и TmF<sub>3</sub> исследовалась методом электроформовки, в процессе которой на структуры действовали электрические поля порядка  $10^8$  В/м.

Процесс электроформовки состоит в том, что под действием электрического поля в диэлектрике создается канал проводимости. Однако это состояние не является необратимым, и при приложении напряжения обратной полярности имелась возможность переключения исследуемой структуры в диэлектрическое состояние. МДП-структуры с пленками фторидов РЗЭ обладают свойством бистабильного переключения [5], т. е. после каждого цикла электроформовки структура возвращается в диэлектрическое состояние, однако с новыми электрофизическими свойствами (ток утечки, эффективный заряд, плотность поверхностных состояний).

Изменение свойств МДП-структуры после нескольких циклов переходов из высокоомного в низкоомное состояние можно рассматривать как деградацию электрических свойств затворного диэлектрика и границы раздела диэлектрик - полупроводник.

## 2. Экспериментальные вольтамперные характеристики

В настоящей работе представлены вольтамперные характеристики (ВАХ) структур Al/ SmF<sub>3</sub>/nGe, Al/DyF<sub>3</sub>/nGe, Al/NdF<sub>3</sub>/nGe и Al/TmF<sub>3</sub>/ nGe, а также двойной пленочной структуры Al/ CeF<sub>3</sub>/DyF<sub>3</sub>/nGe; в высокоомном состоянии все они практически симметричны при обеих полярностях приложенного напряжения. ВАХ структуры Al/SmF<sub>3</sub>/nGe показана на рис. 1, *а* в исходном высокоомном состоянии и после нескольких циклов переключения.

На рис. 1, б представлена прямая ветвь ВАХ, для структуры Al/DyF<sub>3</sub>/nGe построенная в двойных логарифмических координатах в исходном высокоомном состоянии и после электрической перегрузки. Зависимость тока от напряжения имеет степенной характер, так как достаточно хорошо спрямляется в двойных логарифмических координатах. Аналогичные степенные зависимости наблюдались в работе [6] для кремниевых МДПструктур с оксидами редкоземельных элементов. Аналитическая зависимость плотности тока j от напряжения U описывается формулой

$$j = eG \frac{U^{\gamma}}{d^{2\gamma - 1}},\tag{1}$$

где *е* – элементарный заряд; *G* – некая постоянная, зависящая от свойств изолятора (диэлектри-



Рис. 2. Вольт-фарадные характеристики структуры Al/DyF<sub>3</sub>/ nGe в исходном состоянии (0) и восстановленной после электроформовки (1)

Fig. 2. Capacitance-voltage characteristics of the Al/DyF\_3/nGe structure in the initial state (0) and restored after electroforming (1)

ческой проницаемости, подвижности носителей заряда, эффективной плотности состояний в зоне проводимости, концентрации ловушек вблизи дна зоны проводимости); *d* – толщина диэлектрика; *γ* – показатель степени.

При увеличении числа циклов электрической перегрузки наблюдается увеличение тока через затворную структуру для всех исследованных структур. Напряженность электрического поля при электроформовке (0,5-4 MB/см) недостаточна для того, чтобы привести к повреждению горячими носителями объемного диэлектрика (6 MB/см). Таким образом, в эксперименте механизм проводимости определяется электрическими свойствами диэлектрика рядом с границей раздела. Например, теми, что связаны с существованием ловушек и их энергетических уровней. Другая причина в том, что полной гомогенизации пленки не происходит при обратном переключении в высокоомное состояние. Другими словами, на месте канала проводимости остаются либо локальные включения с высокой проводимостью, либо канал проводимости конечной длины. Это приводит к изменению толщины слоя диэлектрика *d* в формуле (1), при этом ток растет. Значения плотности тока при напряжении 6 В для исследованных пленок фторидов РЗЭ представлены в таблице.

## 3. Экспериментальные вольтфарадные характеристики

Электрически активные поверхностные состояния и зарядовое состояние МДП-структур можно оценить с помощью вольт-емкостных характеристик (C-U). На рис. 2 показаны C-U характеристики на частоте 1 МГц структуры Al/DyF<sub>3</sub>/nGe в исходном состоянии (0) и после электрической перегрузки (1). На изменение напряжения плоских зон и увеличение плотности поверхностных состояний указывает растяжение вольт-фарадных характеристик по оси напряжений.

Распределение энергетической плотности поверхностных состояний *D<sub>it</sub>* в запрещенной зоне германия рассчитывалось из зависимости поверхностного потенциала от напряжения *U* по формуле

$$D_{it} = \frac{C_D}{e^2} \left( \frac{dU}{d\phi_S} - 1 \right) + \frac{C_s}{e^2},\tag{2}$$

где  $C_D$  – емкость изолятора; e – элементарный заряд;  $C_s$  – емкость области пространственного заряда;  $\phi_S$  – величина поверхностного потенциала. Данный метод дает U-образный вид энергетического распределения  $D_{it}$  в запрещенной зоне германия для исследованных структур. В настоящей работе за значение плотности поверхностных состояний принималось значение в минимуме распределения. Рассчитанные значения также представлены в таблице.

**Таблица.** Значения толщины диэлектрика  $d_{ox}$ , диэлектрической проницаемости k, плотности тока J при 6 В, энергетической плотности поверхностных состояний  $D_{it}$  для германиевых МДП-структур **Table**. Values of dielectric thickness  $d_{ox}$ , dielectric constant k, current density J at 6 V, energy density of surface states  $D_{it}$  for germanium MIS structures

Пленка фторида РЗЭ	d <sub>ох</sub> , нм	k	В исходном состоянии		Восстановлена после электроформовки	
			$J, 10^{-10}$ A/cm <sup>2</sup>	$D_{it}, 10^{12}$ $3B^{-1}cm^{-2}$	<i>J</i> , 10 <sup>-10</sup> A/cm <sup>2</sup>	D <sub>it</sub> , 10 <sup>12</sup> эВ <sup>-1</sup> см <sup>-2</sup>
TmF <sub>3</sub>	306	6	2,94	1,55	3,20	3,43
NdF <sub>3</sub>	800	12	4,67	1,44	4,61	1,67
SmF <sub>3</sub>	210	11-11,5	2,41	1,77	3,73	2,28
DyF <sub>3</sub>	300	8,5	3,63	0,88	3,53	1,35
DyF <sub>3</sub> -CeF <sub>3</sub>	-	-	3,91	1,32	3,06	1,84

#### Заключение

Исследования показали, что все структуры имеют примерно одинаковое значение плотности поверхностных состояний на границе раздела фторид РЗЭ/германий. В то же время в МДПструктурах с более тонкой пленкой фторида тулия и фторида самария токи утечки меньше, чем в МДП-структурах большей толщины с пленкой фторида неодима. Также при использовании двойной пленочной структуры фторида диспрозия и фторида церия эффекта уменьшения плотности тока не наблюдается. У TmF<sub>3</sub> и DyF<sub>3</sub> меньшее значение диэлектрической проницаемости. Таким образом, для уменьшения тока утечки наиболее перспективным материалом при сравнительно высоком значении диэлектрической проницаемости в германиевых МДП-структурах является фторид самария.

#### Список литературы

- Stathis J.H. Reliability limits for the gate insulator in CMOS technology // IBM J Res Dev. 2002. Vol. 46, No. 2.3. P. 265-286. DOI: https://doi.org/10.1147/rd.462.0265
- Effective passivation and high-performance metal-oxide-semiconductor devices using ultra-high-vacuum deposited high-κ dielectrics on Ge without interfacial layers / L.K. Chu [et al.] // Solid-State Electronics. 2010. Vol. 54, No. 9. P. 965-971. DOI: https:// doi.org/10.1016/j.sse.2010.04.034
- A study on fluorine incorporation in Ge p-MOS capacitors with HfTiON dielectric / C.X. Li [et al.] // Microelectronic Engineering. 2009. Vol. 86, No. 7–9. P. 1596–1598. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mee.2009.03.022
- High-k gate stack on germanium substrate with fluorine incorporation / R. Xie [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92, No. 16. P. 163505. DOI: https://doi.org/10.1063/1.2913048
- 5. Germanno R.V. Germanium: Properties, Production and Applications. New York: Nova Science Publishers, 2012. 324 p.
- 6. Шалимова М.Б., Сачук Н.В. Деградация электрофизических характеристик МОП-структур с оксидами эрбия, гадолиния, диспрозия под действием электрического поля // ФТП. 2015. Т. 49, № 8. С. 1071–1077. URL: http://journals.ioffe.ru/articles/42088

## References

- 1. Stathis J.H. Reliability limits for the gate insulator in CMOS technology. *IBM J Res Dev*, 2002, vol. 46, no. 2.3, pp. 265–286. DOI: https://doi.org/10.1147/rd.462.0265
- Chu L.K. et al. Effective passivation and high-performance metal-oxide-semiconductor devices using ultra-high-vacuum deposited high-κ dielectrics on Ge without interfacial layers. Solid-State Electronics, 2010, vol. 54, no. 9, pp. 965–971. DOI: https://doi.org/10.1016/ j.sse.2010.04.034
- 3. Li C.X. et al. A study on fluorine incorporation in Ge p-MOS capacitors with HfTiON dielectric. *Microelectronic Engineering*, 2009, vol. 86, no. 7, pp. 1596–1598. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mee.2009.03.022
- Xie R. et al. High-k gate stack on germanium substrate with fluorine incorporation. Appl. Phys. Lett., 2008, vol. 92, no. 16, pp. 163505. DOI: https://doi.org/10.1063/1.2913048
- 5. Germanno R.V. Germanium: Properties, Production and Applications. New York: Nova Science Publishers, 2012, 324 p.
- Shalimova M.B., Sachuk N.V. Degradation of the electrophysical characteristics of MOS structures with oxides of erbium, gadolinium, dysprosium under the action of an electric field. FTP, 2015, vol. 49, no. 8, pp. 1071–1077. URL: http://journals.ioffe.ru/articles/42088 (In Russ.)

## Physics of Wave Processes and Radio Systems

2021, vol. 24, no. 2, pp. 68-72

DOI 10.18469/1810-3189.2021.24.2.68-72

Received 9 April 2021 Accepted 11 May 2021

# Electrophysical characteristics of germanium MIS structures with rare-earth element fluorides

Natalia V. Sachuk, Margarita B. Shalimova

Samara National Research University 34, Moskovskoye shosse, Samara, 443086, Russia Abstract – The electrical properties of MIS structures with rare-earth element fluorides on germanium substrates were studied to analyze the possibility of using these materials as gate dielectrics of devices. The structures are also studied from the point of view of assessing the degradation of their electrophysical properties under the action of electric fields of ~10<sup>8</sup> V/m, which act on the dielectric during electroforming, since the MIS structures with rare-earth element fluorides have the property of bistable switching. Studies of the I-V and C-V characteristics show that all structures have approximately the same value of the density of surface states at the rare-earth element / Ge fluoride interface. The leakage currents in the MIS structures with  $TmF_3$  and  $SmF_3$  film are less than in the MIS structures with  $NdF_3$  film of greater thickness. There is also no effect of reducing the current density when using the double film structure  $CeF_3/DyF_3$ . The most promising material with a low leakage current at a fairly high value of the dielectric constant in germanium MIS structures is thin-film samarium fluoride.

Keywords - MIS structure; rare-earth element fluorides; gate dielectric; dielectric degradation.

## Информация об авторах

## Information about the Authors

Сачук Наталья Васильевна, ведущий специалист отдела аспирантуры и докторантуры Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, г. Самара, Россия.

Область научных интересов: диэлектрические материалы на основе редкоземельных элементов, деградация электрофизических характеристик бистабильных МДП-структур.

*E-mail*: serebroxx@yandex.ru

Шалимова Маргарита Борисовна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела и неравновесных систем Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, г. Самара, Россия.

Область научных интересов: МДП-структуры, бистабильные структуры, деградация диэлектриков в экстремальных условиях, диэлектрические материалы на основе редкоземельных элементов, просветление и пассивация поверхности полупроводников.

*E-mail*: shamb1347@gmail.com

Natalia V. Sachuk, leading specialist of the Department of Postgraduate and Doctoral Studies, Samara National Research University, Samara, Russia.

*Research interests*: Dielectric materials based on rare-earth elements, the degradation of electrophysical characteristics of bistable silicon MIS structures.

E-mail: serebroxx@yandex.ru

Margarita B. Shalimova, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, associate professor of the Department of Solid State Physics and Non-Equilibrium Systems, Samara National Research University, Samara, Russia.

Research interests: MIS structures, bistable structures, dielectric degradation in extreme conditions, dielectric materials based on rare-earth elements, enlightenment and passivation of the surface of semiconductors.

E-mail: shamb1347@gmail.com