

УДК 533.376
EDN: XVHWHI

PACS: 85.30.-z



Характеристики МОП-конденсаторов, сформированных осаджением слоев диэлектрика $ZrO_2:Y_2O_3$ на гетероструктурах $Ge/Si(001)$, выращенных методом HW CVD

А. М. Титова, Н. А. Алябина, С. А. Денисов, В. Ю. Чалков, В. Г. Шенгуров,
А. В. Нежданов, А. В. Здоровейщев, Е. А. Архипова, Ю. Н. Бузынин

Исследованы вольт-амперные характеристики (ВАХ) и вольт-фарадные характеристики (ВФХ) МОП-конденсаторов, сформированные последовательным осаджением тонких слоев затворного диэлектрика $ZrO_2:Y_2O_3$ и $Ti-Pd-Au$ затворного электрода на гетероэпитаксиальных структурах $Ge/Si(001)$, выращенные низкотемпературным ($T_s = 350$ °C) методом газофазного осаджения с пиролизом моногермана на «горячей нити» (англ. HotWireChemicalVaporDeposition (HWCVD)). Высокое структурное совершенство гетероструктур $Ge/Si(001)$ (плотность дислокаций, отождествленная с плотностью ямок травления, составляла $\sim 1 \times 10^5$ $см^{-2}$), и высокая гладкость поверхности слоя Ge ($rms = 0,37$ нм) давали предпосылку для последующего формирования МОП-конденсаторов с высокими электрическими параметрами. Использование тонких слоев $ZrO_2:Y_2O_3$ с 4-х процентным содержанием Y_2O_3 и прошедших дополнительный отжиг, позволяет снизить токи утечки до 5×10^{-5} $A/см^2$ при $V = -1$ В. Плотность поверхностных состояний на границе диэлектрик-полупроводник, определенная из ВФХ МОП-конденсатора, составляла 4×10^{12} $см^{-2} эВ^{-1}$, что открывает перспективы для использования таких гетероструктур при изготовлении МДП-транзисторов.

Ключевые слова: МОП-конденсатор, $Ge/Si(001)$, HW CVD.

DOI: 10.51368/1996-0948-2024-1-85-90

Введение

Одним из основных путей улучшения характеристик металл-окисел-полупроводник полевых транзисторов (англ. Metal-Oxide-

Semiconductor Field-Effect Transistors, MOSFETs) является использование новых материалов [1]. Высокая подвижность носителей заряда в Ge по сравнению с подвижностью их в Si , а также доступность диэлектриков с

Титова Анастасия Михайловна¹, м.н.с.

E-mail: asya_titova95@mail.ru

Алябина Наталья Алексеевна¹, вед. инженер.

Денисов Сергей Александрович¹, зав. лаб.

E-mail: denisov@nifti.unn.ru

Чалков Вадим Юрьевич¹, инженер.

E-mail: chalkov@nifti.unn.ru

Шенгуров Владимир Геннадьевич¹, в.н.с.

E-mail: shengurov@phys.unn.ru

Нежданов Алексей Владимирович¹, с.н.с.

E-mail: nezhdanov@phys.unn.ru

Здоровейщев Антон Владимирович¹, с.н.с.

E-mail: zdorovei@nifti.unn.ru

Архипова Екатерина Александровна², м.н.с.

E-mail: suroveginaka@ipmras.ru

Бузынин Юрий Николаевич², н.с.

¹Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского.

Россия, 603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп. 3.

²Институт физики микроструктур РАН.

Россия, 603950, Нижегородская обл., Кстовский район, д. Афоново, ул. Академическая, 7.

Статья поступила в редакцию 9.10.2023

Принята к публикации 2.11.2023

Шифр научной специальности: 1.3.11.

© Титова А. М., Алябина Н. А., Денисов С. А., Чалков В. Ю., Шенгуров В. Г., Нежданов А. В., Здоровейщев А. В., Архипова Е. А., Бузынин Ю. Н., 2024

высокой диэлектрической проницаемостью, таких как HfO_2 , ZrO_2 и других, делают германий перспективным материалом для его использования при изготовлении канальных МОП-транзисторов.

При этом возникает задача выращивания совершенных по структуре, с гладкой поверхностью эпитаксиальных субмикронных слоев Ge на Si(001) подложках. P-канальные эпитаксиальные структуры с высокой подвижностью носителей заряда на основе чистого Ge или SiGe с высоким содержанием Ge были продемонстрированы в работе [2]. Однако такие структуры могут быть выращены на неподходящих толстых (несколько микрометров) релаксированных градиентных слоях $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и не могут быть использованы для изготовления MOSFETs.

Ранее нами было продемонстрировано выращивание высококачественных релаксированных эпитаксиальных слоев Ge, как нелегированных, так и *in situ* легированных *p*-типа проводимости на Si(001) подложках методом газофазного осаждения с пиролизом моногермана на «горячей нити» (англ. Hot Wire Chemical Vapor Deposition (HW CVD)) [3, 4]. Эпитаксиальные слои Ge/Si(001) имели невысокую плотность прорастающих дислокаций ($\sim 10^5 \text{ см}^{-2}$) и были гладкими: по данным атомно-силовой микроскопии $r_{\text{ms}} = 0,37 \text{ нм}$.

С другой стороны нами также были продемонстрированы высокие электрические характеристики МОП-конденсаторов ультратонкими слоями диэлектрика ZrO_2 на Si(001), пригодными для MOSFETs [5].

Целью данной работы являлось исследование электрических параметров МОП-конденсаторов, состоящих из гетероструктур Ge/Si(001), выращенных методом HWCVD, и слоев диэлектрика $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$.

Методика эксперимента

Эпитаксиальные слои (ЭС) Ge выращивали на Si(001) подложках методом HW CVD в сверхвысоковакуумной установке по методике, описанной в [3]. В качестве подложек использовали пластины кремния, легированные атомами бора до концентрации $\sim 1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. После загрузки Si(001) подложки в установку, её отжигали при температуре $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в те-

чение 10 минут с целью десорбции окисного слоя с поверхности. Затем температуру подложки снижали до $\sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ и выращивали буферный слой кремния толщиной $\sim 0,1 \text{ мкм}$ для залечивания дефектов подложки. После этого температуру подложки снижали до $350 \text{ }^\circ\text{C}$, нагревали танталовую нить (Ta-нить) до $T_{\text{Ta}} = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$, напускали в камеру роста моногерман (GeH_4) до давления $6 \times 10^{-4} \text{ Торр}$, открывали заслонку и проводили рост слоя. Толщина выращенных слоев Ge/Si(001) составляла $0,12 \div 2,0 \text{ мкм}$. В ряде случаев ЭС Ge/Si(001) *in situ* легировали атомами галлия по методике, описанной в [4].

Перед осаждением слоя диэлектрика с поверхности слоя Ge/Si(001) удаляли слой природного окисла германия путем циклической обработки в растворе HF в деионизованной воде, взятом в соотношении 50:1. Осаждение слоев подзатворного high-k диэлектрика $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ на слои Ge/Si(001) проводили методом электронно-лучевого напыления со скоростью 2 \AA/с на установке AMOD 206 производства компании Angstrom Engineering (Канада). При этом дополнительного нагрева подложек не проводили. Толщина слоев диэлектрика составляла $10 \div 50 \text{ нм}$.

Формирование МОП-конденсаторов заключалось в осаждении на поверхность ЭС Ge/Si(001) слоя $\text{Zr}_2\text{O}_3:\text{Y}_2\text{O}_3$, на который затем через маску с окном $\varnothing = 500\text{--}600 \text{ мкм}$ тоже методом электронно-лучевого осаждения формировали металлический контакт Ti-Pd-Au. Для выявления влияния термообработки на параметры слоев диэлектрика нами проводился их отжиг при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$ или $600 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 30 минут. Толщину слоя диэлектрика определяли на спектроскопическом эллипсометре PhE-102.

Исследование высокочастотных (1 МГц) вольт-фарадных характеристик (ВФХ) МОП-конденсаторов проводили на установке LCRE7-12, а их вольт-амперных характеристик (ВАХ) – на установке Nanometrics N5500PC.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Выращенные методом HW CVD при низкой температуре ($350 \text{ }^\circ\text{C}$), эпитаксиальные слои Ge на Si(001) подложке имели высокое

структурное совершенство: плотность прорастающих дислокаций, отождествленная с плотностью ямок травления, не превышала величины $1 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$ (рис. 2), что на полтора-два порядка величины ниже, чем в слоях Ge/Si(001), полученных другими методами [6]. Поверхность слоев Ge/Si(001) характеризовалась низкой среднеквадратичной шероховатостью поверхности ($< 1,0 \text{ нм}$).

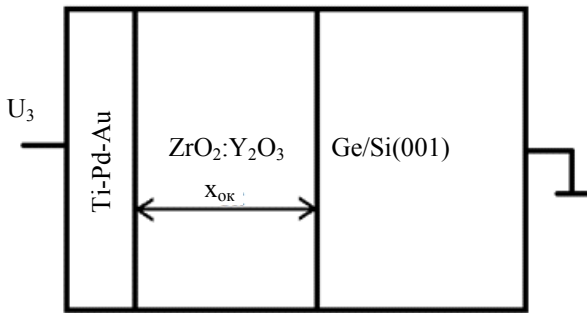


Рис. 1. Поперечный разрез МОП-конденсатора

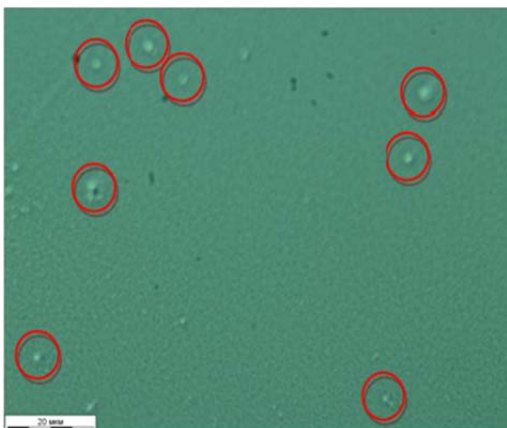


Рис. 2. Дислокационные ямки на поверхности гетерозитаксиального слоя Ge/Si после химического травления ($\times 1000$)

На наш взгляд это связано с особенностями роста методом HW CVD, в частности, с присутствием сурфактанта – атомарного водорода, образующегося при термическом распаде GeH_4 на горячей нити, который способствует слоевому росту и обеспечивает высокое структурное совершенство слоев Ge/Si(001).

Полученные слои Ge были p -типа проводимости, концентрация дырок в них составляла $(2 \div 4) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а их подвижность $\mu_p = 520 \div 605 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Высокая подвижность дырок связана, вероятно, с рекордно низкой плотностью прорастающих дислокаций. Наличие структурных дефектов в слоях

Ge/Si(001) приводит к акцепторным состояниям, находящимся вблизи края валентной зоны [7].

На рис. 3 приведены измеренные ВАХ и МОП-конденсаторов типа Ti-Pd-Au/ $(\text{ZrO}_2)_{0,96}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,04}/\text{Ge}/\text{Si}(001)$ до отжига и после их отжига при температурах $400 \text{ }^\circ\text{C}$ и $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Приведенные данные свидетельствуют о том, что отжиг слоев $(\text{ZrO}_2)_{0,96}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,04}$ приводит к улучшению их затворных характеристик. Так после отжига токи утечки диэлектрика, измеренные при напряжении на затворе -1 В , снижаются от величин выше $10^{-3} \text{ А}/\text{см}^2$ для неотожженных слоев до $5 \times 10^{-5} \text{ А}/\text{см}^2$ для слоев, отожженных при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Отметим, что такие значения токов утечки для слоев high- k диэлектрика на основе ZrO_2 были получены другими авторами. Так в работе [8] для МДП конденсатора типа $\text{ZrO}_2/\text{GeO}_x/\text{монокристаллический Ge}$ – токи утечки составляли $(1,3 \div 8,8) \times 10^{-5} \text{ А}/\text{см}^2$, но лишь при создании промежуточного слоя GeO_x . Для полученных нами слоев подзатворного диэлектрика $(\text{ZrO}_2)_{0,96}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,04}$, отожженных при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (4Z3), максимальное напряжения пробоя составляло $V = -16 \text{ В}$, что соответствует значению напряженности поля при пробое $E = 3,2 \times 10^6 \text{ В}/\text{см}$. Это значение близко к экспериментально измеренной диэлектрической прочности на пробой слоев YSZ с 3 мол. % иттрия, составляющей $1,4 \times 10^6 \text{ В}/\text{см}$ [9].

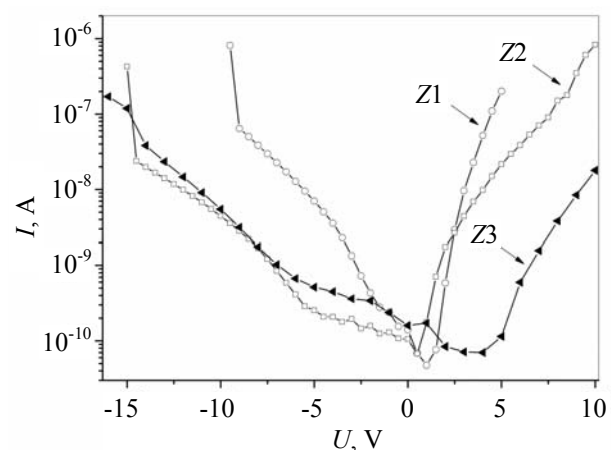


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики МОП-конденсатора с подзатворным диэлектриком $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ (4 %): 4Z1 – без отжига; 4Z2 – отжиг при $400 \text{ }^\circ\text{C}$; 4Z3 – отжиг при $600 \text{ }^\circ\text{C}$

Оценки показали, что аморфные слои $(\text{ZrO}_2)_{0,96}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,04}$ толщиной 10 нм имеют

низкие значения диэлектрической проницаемости ($k = 2,6 \div 3,8$). Для более толстых слоев (толщиной 50 нм) значение k достигает величины 8,8. Отжиг таких слоев на воздухе при 400 °С приводит к возникновению в слое поликристаллической фазы и повышению диэлектрической проницаемости до значений $k = 17,7$. Наиболее высокое значение $k = 20,9$ для слоев $(\text{ZrO}_2)_{0,96}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,04}$ толщиной 50 нм достигается при отжиге при 600 °С. Важно отметить, что повышение диэлектрической проницаемости диэлектрика позволяет увеличить его толщину, что необходимо для снижения токов утечки.

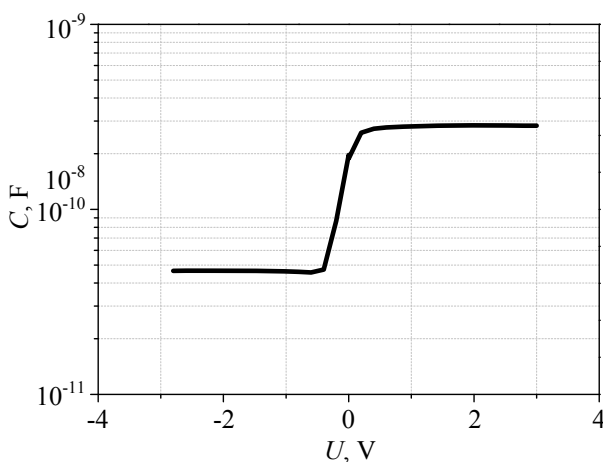


Рис. 4. Вольт-фарадная характеристика МОП-конденсатора со структурой $p\text{-Ge-ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$

Плотность поверхностных состояний была определена нами по методу Берглунда из экспериментальных ВФХ. Типичная ВФХ МОП-конденсатора, приведена на рис. 4. Плотность поверхностных состояний определяли из решения уравнения Пуассона по сле-

дующей формуле
$$N_{ss} = \frac{\epsilon_{ox} \epsilon_0}{qd_{ox}} \left[\frac{C/C_{ox}}{1 - C/C_{ox}} - \frac{C_{sc}}{C_{ox}} \right]$$

[10]. Заряд поверхностных состояний был рассчитан по формуле $Q_{SS} = -qN_{SS}V_{FB}$, где ϵ_{ox} – диэлектрическая проницаемость диэлектрика, d_{ox} – толщина диэлектрика, C – емкость МДП конденсатора, представляющая собой последовательное соединение емкостей полупроводника и диэлектрика, C_{SC} – емкость области пространственного заряда (ОПЗ), C_{ox} – емкость диэлектрика, определенная из экспериментальной ВФХ, V_{FB} – напряжение плоских

зон, которое было определено из экспериментальных ВФХ, как напряжение на затворе МДП-структуры, соответствующее значению поверхностного потенциала в полупроводнике, равному нулю.

Наиболее низкое значение плотности поверхностных состояний $N_{ss} \sim 4 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ на границе раздела слой Ge – слой диэлектрика достигнуто в случае использования слоя $\text{Zr}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$ с содержанием Y_2O_3 , равным 4 % после отжига на воздухе при температуре 600 °С. Это значение сравнимо с величиной $N_{ss} = 6,3 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$, определенной для МДП-конденсатора на подложке монокристаллического германия следующего состава: затвор- $\text{ZrO}_2(5 \text{ нм})\text{-Al}_2\text{O}_3(0,7 \text{ нм})\text{-GeO}_x$ -подложка Ge [11] и удовлетворяет приборным требованиям для Ge МДПТ [12].

Заключение

Для исследования электрических свойств МОП-конденсаторов гетероэпитаксиальные слои Ge на Si (001) подложке были выращены низкотемпературным (350 °С) методом NW CVD. Слои характеризовались высоким структурным совершенством (плотность пронизывающих дислокаций составляла $\sim 1 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$) и низкой среднеквадратичной поверхностной шероховатостью ($\text{rms} < 1,0 \text{ нм}$) выращены. Слои были p -типа проводимости с концентрацией дырок $(2 \div 4) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью носителей заряда $520 \div 605 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

В качестве диэлектрика в МОП-конденсаторе использовались слои $(\text{ZrO}_2)_{0,96}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,04}$ толщиной 50 нм, осажденные на гетероструктурах Ge/Si(100) методом электронно-лучевого напыления с последующим отжигом. Слои, прошедшие пост-ростовой отжиг при температуре 600 °С, характеризовались максимальным значением диэлектрической проницаемости (20,9) и минимальными токами утечки $5 \times 10^{-5} \text{ А/см}^2$ при напряжении -1 В. Плотность поверхностных состояний на границе Ge- $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ составляли $4 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$, что соответствует приборным требованиям.

Полученные в работе результаты по исследованию электрических свойств МОП-конденсаторов на основе гетероструктур Ge/Si(001), выращенных методом NW CVD со

слоем high-k диэлектрика $ZrO_2:Y_2O_3$, перспективны для создания германиевых МДП-транзисторов.

Работа выполнена при поддержке
Российского научного фонда (№ 22-22-00866).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zaima S. / Japan J. Appl. Phys. 2013. Vol. 16. № 4. P. 10–15.
2. Ismail K. / Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 64. № 23. P. 3124–3126.
3. Matveev S. A. / J. Phys.: Conf. Ser. 2014. Vol. 541. P. 1–5.
4. Shengurov V. G. / Materials Science and Engineering B. 2020. Vol. 259. P. 114579.
5. Buzynin A. N. / Advances in Optoelectronics. 2012. P. 1–23.
6. Buzynin Y. / AIP ADVANCES. 2017. Vol. 7. № 3. P. 015304–015304-6.
7. Oh J. / IEEE Photonics Technol. Lett. 2004. Vol. 16. № 2. P. 581–583.
8. Patila V. S. / Materials Science in Semiconductor Processing. 2016. Vol. 56. P. 277–281.
9. Jongprateep O. / J. Nat. Sci. 2008. Vol. 42. P. 373–377.
10. Пасынков В. В., Чиркин Л. К. Полупроводниковые приборы: учебник для вузов. – М.: Высш. шк., 1987.
11. Liu H. / Nanoscale Research Letters. 2019. Vol. 14. P. 1–7.
12. Goley P. S. / Challenges and Opportunities Materials. 2014. Vol. 7. P. 2301–2339.

PACS: 85.30.-z

Characteristics of MOSFET capacitors formed by deposition of $ZrO_2:Y_2O_3$ dielectric layers on Ge/Si(001) heterostructures grown by HW CVD

A. M. Titova¹, N. A. Alyabina¹, S. A. Denisov¹, V. Yu. Chalkov¹, V. G. Shengurov¹,
A. V. Nezhdanov¹, A. V. Zdoroveishchev¹, E. A. Arkhipova² and Yu. N. Buzynin²

¹Lobachevskii State University of Nizhnii Novgorod
23 Gagarin Ave., Nizhnii Novgorod, 603950, Russia
E-mail asya_titova95@mail.ru

²Institute of Microstructure Physics of the Russian Academy of Sciences
7 Academic st., Afonino, 603087, Russia

Received 9.10.2023; accepted 2.11.2023

In this article, we report for the first time on the volt-ampere characteristics and volt-farad characteristics of MOSFET capacitors formed by sequential deposition of thin layers of the gate dielectric $ZrO_2:Y_2O_3$ and Ti-Pd-Au of the gate electrode on Ge/Si(001) heteroepitaxial structures grown by the low-temperature method ($T_s = 350$ °C) by gas-phase deposition with pyrolysis of monogermane on a "hot wire" (Eng. Hot Wire Chemical Vapor Deposition (HW CVD)). The high structural perfection of Ge/Si(001) heterostructures (the dislocation density identified with the etching pit density was $\sim 1 \times 10^5$ cm⁻², and the high smoothness of the Ge layer surface (rms = 0.37 nm)) provided a prerequisite for the subsequent formation of MOSFETs. The use of thin layers of $ZrO_2:Y_2O_3$ with a 4 % Y_2O_3 content and additional annealing allows to reduce leakage currents to 5×10^{-5} A/cm² at $V = -1$ V. The density of surface states at the dielectric-semiconductor interface determined from the VFC of the MOSFET ca-

pacitor was $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, which opens up prospects for the use of such heterostructures in the manufacture of TIR transistors.

Keywords: MOSFET capacitor, Ge/Si(001), HW CVD.

REFERENCES

1. Zaima S., Japan J. Appl. Phys. **16** (4), 10–15 (2013).
2. Ismail K., Appl. Phys. Lett. **64** (23), 3124–3126 (1994).
3. Matveev S. A., J. Phys.: Conf. Ser. **541**, 1–5 (2014).
4. Shengurov V. G., Materials Science and Engineering B. **259**, 114579 (2020).
5. Buzynin A. N., Advances in Optoelectronics. 1–23 (2012).
6. Buzynin Y., AIP ADVANCES. **3**, 015304–015304-6 (2017).
7. Oh J., IEEE Photonics Technol. Lett. **16** (2), 581–583 (2004).
8. Patila V. S., Materials Science in Semiconductor Processing **56**, 277–281 (2016).
9. Jongprateep O., J. Nat. Sci. **42**, 373–377 (2008).
10. Pasyukov V. V. and Chirkin L. K., Semiconductor devices: Textbook for universities, Moscow, Higher School, 1987.
11. Liu H., Nanoscale Research Letters **14**, 1–7 (2019).
12. Goley P. S., Challenges and Opportunities Materials **7**, 2301–2339 (2014).