

Al_2O_3 隧道结势垒参数与上电极金属的相关性*

马文淦 林趾荣 张桂根

中国科学技术大学近代物理系, 合肥, 230026

舒启清 郑克勤

重庆大学应用物理系, 重庆, 630000

1990 年 5 月 6 日收到

本文采用两种极端情况的梯形势垒模型对上电极分别为 Au, Ag 和 Cu 的三种 Al-Al₂O₃-M 隧道结势垒参数进行了研究。通过用上述模型对 77K 温度下结的伏安特性进行拟合计算表明: 这两种模型都能很好地解释实验结果; 所得到的势垒参数表现出与结上电极金属的原子半径、金属材料的脱出功以及 Al₂O₃ 绝缘介质的电子亲合势有关。

PACC: 7340R

一、引 言

电子在金属-绝缘层-金属 (M-I-M) 结构中的隧道贯穿行为与上电极金属材料性质的相关性, 一直是一个令人感兴趣的研究课题。例如, 改变上电极会影响超导隧道结的伏安特性^[1], 改变上电极会使许多有机物分子的非弹性电子隧道谱特征峰位置发生移动^[2], 改变上电极会使发光隧道结的发光频谱形状改变^[3]。不同上电极隧道结物理性质的差异性, 可以通过比较这些结的势垒参数的方法来研究。本文报道上电极分别为 Au, Ag 和 Cu 的三种 Al-Al₂O₃-M 隧道结的势垒参数测量结果。势垒参数的测定是用两种极端情况下的梯形势垒模型对结在 77K 温度下的伏安特性进行拟合实现的^[4,5]。

本文的研究表明: Al₂O₃ 隧道结的势垒高度与上电极金属材料、脱出功以及上电极金属和铝氧化物界面的电子亲合势均有关系。电子穿越不平整的金属表面所做的耗散功也使得势垒高度的理论值与计算值有偏离。同时, 这种金属表面的不平整也很好地说明了势垒宽度的计算值与实验的测量值出现较大差异的原因。

二、实 验

本文所研究的三种不同上电极金属的铝氧化物隧道结均采用真空沉积工艺制成。在

* 国家自然科学基金资助的课题。

三块经过洗涤、冲洗、干燥后的载波片上,于真空室中分别淀积一层 6mm 宽, 1000 Å 厚的 CaF_2 薄膜,然后再在原位镀上一层 700 Å 厚的 Al 膜。待试样冷却后向真空室充纯氧气,使 Al 膜在 $1 \times 10^{-4} \text{Torr}$ 气压下辉光放电 10min。然后,再将样品取出放到空气中,在 200°C 下烘烤 30min,再让其自然冷却。接着将样品放回真空室。在生成的 Al_2O_3 膜的两侧边缘镀上 200 Å 厚的 MgF_2 膜,形成一个 $2.5\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ 的条形窗口。最后在凹陷的条形窗口的垂直上方分别镀上 300—500 Å 厚的 Au, Ag 和 Cu 膜,便制成三种不同上

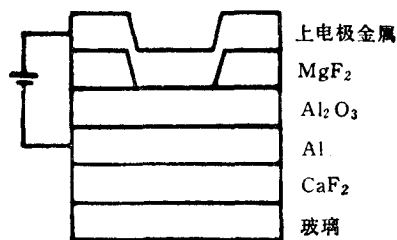


图1 隧道结的横截面结构示意图

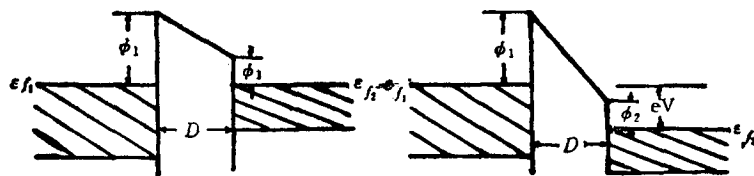
电极的铝氧化物隧道结。其结构示意图见图1。

用这种方法制成的隧道结的特点是耐压高。由于在制作过程中,对结边缘加 MgF_2 保护,尽管隧道结的结面积较大,漏电流却大大减小。此外,把结制作在 CaF_2 膜上,是为了在结界面上引起粗糙度,以便观测结的发光^[6]。

隧道结的伏安特性测量是在液氮中 (77K 温度下) 进行,上电极偏置为正。在测量过程中,在采集数据前,在液氮中对结反复加偏压,实行老化处理,直到测得的伏安特性可复现为止。

三、势垒模型

采用梯形势垒模型。这种模型使描写我们制作的隧道结样品的势垒既简单,又能反映 M-I-M 隧道结的基本特性。它假定上下电极的金属被一层很薄的绝缘层分开,绝缘层间隙构成一个梯形势垒,其参数由势垒宽度 D 和两界面上的势垒高度 ϕ_1, ϕ_2 描述,见图2。



(a) 未加偏压时 (b) 上电极(右面金属)正偏置电压时
图2 梯形有效势垒模型示意图 $\epsilon_{f_2}, \epsilon_{f_1}$ 分别为上、下电极金属的费密能级

当在上下电极间加上偏压 V 后 (上电极为正), 两边金属的费密能级顶端被分开 eV 能量,隧道电流则流过势垒。

利用上述模型,就可以从理论上计算出隧道结的伏安特性。利用界面特性处于两种极端情况的模型进行了计算与比较。

第一种极端模型是认为势垒在界面上是连续、缓慢变化的,即隧道结的能带结构与电子波长相比变化缓慢。这样就可以在边界上也采用 WKB 近似计算得出结果。设 $D(E_x)$ 表示具有能量 E_x 的电子穿越势垒的概率,则在偏压 V 下流过势垒的电流密度为^[7]

$$j = \frac{4\pi m^* e}{h^3} \int_0^{E_m} dE_x \cdot D(E_x) \int_0^\infty [f(E) - f(E + eV)] dE, \quad (1)$$

这里 $f(E)$ 为费密-狄喇克函数; $E = E_x + E_r$ 为电子总能量, E_x, E_r 分别为电子在左界面法线方向和切面上运动的动能. (1)式中各量均取 CGS 单位.

对任意形状的势垒 $u(x)$, 由 WKB 近似计算的结果, 有

$$D(E_x) = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m^*(u(x) - E_x)} dx \right\}. \quad (2)$$

取左边金属(下电极)的导带底部为能量零点 ($E = 0$) (参见图 2), 则

$$u(x) = \phi_1 - \frac{(x-a)}{D} (\phi_1 - \phi_2 + eV) + \varepsilon_{f_1}, \quad (3)$$

V 为施加的偏压 a, b 为经典转折点. 若取 a 为坐标原点, 即 $a = 0$, 则

$$b = \begin{cases} D & \text{当 } E_x < \phi_2 + \varepsilon_{f_1} - eV; \\ \frac{\phi_1 + \varepsilon_{f_1} - E_x}{\phi_1 + V - \phi_2} D & \text{当 } E_x \geq \phi_2 + \varepsilon_{f_1} - eV. \end{cases} \quad (4)$$

令 $k = -\frac{4}{3} \frac{D \sqrt{2m^*}}{\hbar}$, 它为常数因数, 将(3), (4)式代入(2)式后积分得

$$D(E_x) = \begin{cases} \exp \left\{ k \frac{(\phi_1 + \varepsilon_{f_1} - E_x)^{3/2} - (\phi_2 + \varepsilon_{f_1} - eV - E_x)^{3/2}}{\phi_1 - \phi_2 + eV} \right\} & \text{当 } E_x < \phi_2 + \varepsilon_{f_1} - V; \\ \exp \left\{ k \frac{(\phi_1 + \varepsilon_{f_1} - E_x)^{3/2}}{\phi_1 - \phi_2 + eV} \right\} & \text{当 } E_x \geq \phi_2 + \varepsilon_{f_1} - V. \end{cases} \quad (5)$$

当 $T \rightarrow 0\text{K}$ 时, (1)式简化为

$$j = \frac{4\pi m^* e}{h^3} \left\{ eV \int_0^{\varepsilon_{f_1} - eV} D(E_x) dE_x + \int_{\varepsilon_{f_1} - eV}^{\varepsilon_{f_1}} (\varepsilon_{f_1} - E_x) D(E_x) dE_x \right\}. \quad (6)$$

第二种极端模型是认为势垒在界面上呈不连续的阶跃变化, 利用此边界条件可以得到电流密度为^[8]

$$j = \frac{2e}{h} \sum_{\xi} \int_{-\infty}^{+\infty} (\text{prefactor}) D(E_x) [f(E) - f(E + eV)] dE_x, \quad (7)$$

式中

$$\begin{aligned} \text{prefactor} = 16 \cdot & \frac{(E_x - \Delta\varepsilon_f)^{1/2}}{E_x^{1/2}} \left[\left(\frac{\phi_2 - E_x}{\phi_1 - E_x} \right)^{1/2} + \frac{[(\phi_2 - E_x)(\phi_1 - E_x)]^{1/2}}{E_x} \right] \\ & + \frac{E_x - \Delta\varepsilon_f}{[(\phi_2 - E_x)(\phi_1 - E_x)]^{1/2} + \left(\frac{\phi_1 - E_x}{\phi_2 - E_x} \right)^{1/2} \left(\frac{E_x - \Delta\varepsilon_f}{E_x} \right)}. \end{aligned} \quad (8)$$

且 $\Delta\varepsilon_f = \varepsilon_{f_2} - \varepsilon_{f_1}$ 为上、下电极金属的费密能级差. 这里 ϕ_1, ϕ_2 的值系在未加偏压时从左端金属导带底部到势垒顶部的高度, 即 $\phi_1 = \phi_1 + \varepsilon_{f_1}, \phi_2 = \phi_2 + \varepsilon_{f_1}$.

在上述公式中, m^* 为电子在势垒中的有效质量. 实际上, 在拟合实验曲线的计算中, 只能确定 ϕ_1, ϕ_2 及 $D\sqrt{m^*/m_e}$ 的值 (m_e 为自由电子质量). 取 $m^* = 0.2m_e$. 这样取值基于两方面的原因: 首先, 由此得到的 D 值与实验上用其它方法测到的势垒宽度值

不相矛盾。第二, m^* 的取值对不同上电极隧道结势垒参数的相对特性的讨论没有实质影响。

四、结 果

分别利用两种极端模型(5)–(8)式拟合实验结果, 计算出的结果列在表 1, 表 2 中。利用模型(1)拟合的 $\ln(I)$ - V 曲线见图 3, 图 4, 图 5。由于隧道结的伏安曲线呈指数变化, 当偏压在 0–4V 范围内变化时, 对应电流值由 10^{-1} mA 上升到数十毫安左右, 因而定义拟合的均方误差为

$$\sigma = \left\{ \sum_{i=1}^N \left[\frac{(\text{IFIT}_i - I_i)^2}{I_i^2 N} \right]^{1/2} \right\},$$

式中 IFIT 为理论计算电流值, I 为实验测量值, N 为拟合点数。计算时取各种金属的费密能级分别为 $\varepsilon_{\text{FAI}} = 11.63 \text{ eV}$, $\varepsilon_{\text{FAu}} = 5.51 \text{ eV}$, $\varepsilon_{\text{FAg}} = 5.48 \text{ eV}$, $\varepsilon_{\text{FCu}} = 7.00 \text{ eV}^{[9]}$ 。

表 1 平缓梯形势垒模型 ($m^* = 0.2m_e$)

上电极	$D(\text{\AA})$	$D\sqrt{m^*/m_e}(\text{\AA})$	$\phi_1(\text{eV})$	$\phi_2(\text{eV})$	root-mean-square
Au	24.43	10.93	2.65	1.05	0.10168
Ag	25.31	11.32	2.90	0.85	0.06439
Cu	11.99	5.36	2.85	3.10	0.06317

表 2 阶跃梯形势垒模型 ($m^* = 0.2m_e$)

上电极	$D(\text{\AA})$	$D\sqrt{m^*/m_e}(\text{\AA})$	$\phi_1(\text{eV})$	$\phi_2(\text{eV})$	root-mean-square
Au	27.29	12.20	3.25	0.95	0.08546
Ag	28.00	12.52	3.40	0.90	0.08934
Cu	10.69	4.78	2.95	3.30	0.05219

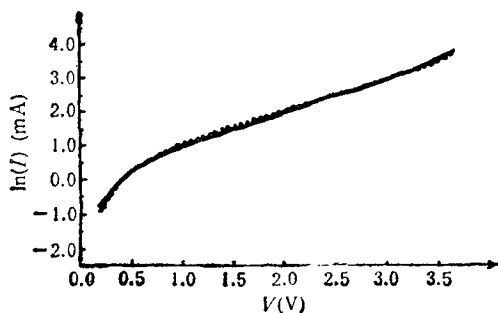


图 3 利用平缓梯形模型拟合 Al-AlO_x-Cu 隧道结的 $\ln(I)$ - V 曲线 实线为理论拟合; 虚线为实验结果

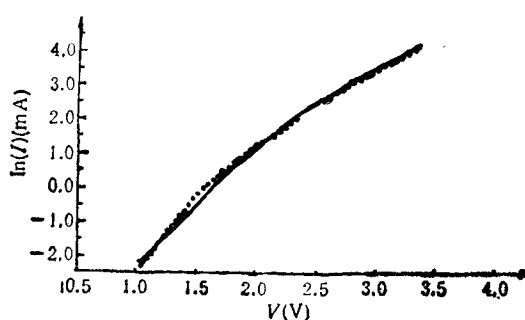


图 4 利用平缓梯形模型拟合 Al-AlO_x-Ag 隧道结的 $\ln(I)$ - V 曲线 实线为理论拟合; 虚线为实验结果

从表 1, 表 2 可以看出, 两种模型计算所得的势垒参数差别不大。利用阶跃模型计算出的 Al-Al₂O₃-Ag 和 Al-Al₂O₃-Au 隧道结的 ϕ_1 值比用平缓梯形势垒模型得到的值要

高些,其余势垒参数则与模型的选取变化很小.两种极端模型计算结果都表现出 Au 和 Ag 为上电极的结势垒参数很接近,但与 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cu}$ 结相差较大;三种不同上电极的隧道结的 ϕ_1 值基本一致.

还采用了确定梯形势垒高度的 Guandlach-Hölzl 方法来验证拟合计算得到的 ϕ_2 值.该方法实质上是利用平缓梯形势垒模型,通过确定结的 logarithmic conductance (简缩写 LC) 曲线的极大值位置来得到 ϕ_2 ^[10].实验测得的三种结的 $d(\ln I)/dV-V$ 曲线绘在图 6 上,图 6 中上电极为 Ag, Au, Cu 的结的 LC 曲线的极大值分别在 1.3, 1.5 和 3.55V 处.由此可确定这三种结的 ϕ_2 分别为 $1.3\text{V} - 0.45\text{V} = 0.85\text{V}$, $1.5\text{V} - 0.45\text{V} = 1.05\text{V}$ 和 $3.55\text{V} - 0.45\text{V} = 3.10\text{V}$.这与本文用模型(1)拟合得到的 ϕ_2 值相同.

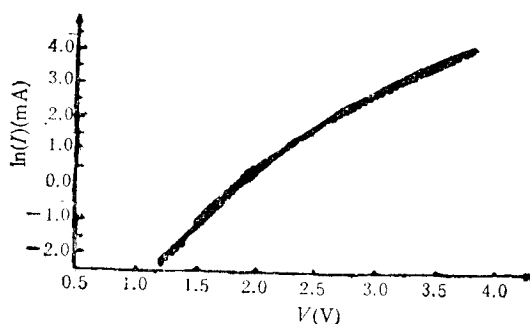


图 5 利用平缓梯形模型拟合 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Au}$ 隧道结的 $\ln(I)-V$ 曲线 实线为理论拟合;虚线为实验结果

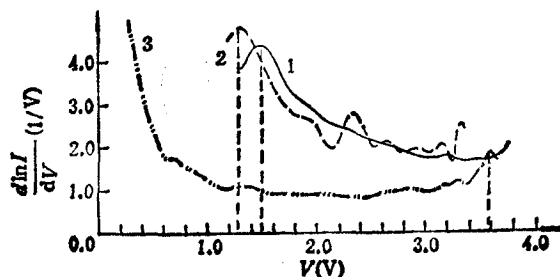


图 6 三种隧道结的 LC 曲线
1 为 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Au}$; 2 为 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ag}$; 3 为 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cu}$

五、讨 论

1. 上电极金属的原子半径对势垒参数的影响

原子半径越小的金属在制作过程中对绝缘层的渗透能力越强.这种渗透引起了两方面的效果:一方面使势垒宽度小于结的几何宽度,渗透越深,势垒宽度越小;另一方面使势垒的微观界面模糊,势函数的变化相对于电子波长趋于平缓.在 Cu, Ag, Au 三种金属中,Ag 和 Au 的原子半径相同,均为 1.34Å ,它们在 Al_2O_3 表面沉积时扩散渗透能力应比半径为 1.28Å 的 Cu 原子差些. Chang 等人已观察到 Cu 薄膜淀积在其它材料表面上时易于向外扩散并发生氧化^[11].因此 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cu}$ 隧道结的势垒宽度比 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Au}$ 和 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ag}$ 隧道结小.而后两者的势垒宽度则几乎相同.从表 1 和表 2 可以看出,仅从两种极端情况模型的拟合计算误差的比较,很难判断这三种结中,哪一种模型更能反映某个结的界面特性.不过可以从 Cu 的势垒宽度大大低于 Al_2O_3 层的几何厚度

($34.2 \pm 2.5 \text{ \AA}$), 而 Au, Ag 为上电极的势垒宽度与 Al_2O_3 层几何厚度相当这一事实推断: 由于 Cu 原子渗透能力强, 因而平缓梯形势垒模型可以更好地反映 Al- Al_2O_3 -Cu 的势垒特性; 而对 Au 和 Ag 为上电极的结则更适合用阶跃梯形势垒来描述。

比较 Au, Ag, Cu 三种隧道结的势垒高度, 可以发现 Al_2O_3 -Cu 界面的势垒高度最高, Al_2O_3 -Ag 和 Al_2O_3 -Au 界面的势垒高度则基本相同(即 $\phi_{2\text{Cu}} > \phi_{2\text{Ag}} \approx \phi_{2\text{Au}}$). 这可以从两方面来解释: 一是 Cu 原子半径较小, 渗透较深, 导致了界面的微观不平整. 于是电子在界面上的漫射会造成在穿越过程中 E_x 的能量损失, 从而使得理论拟合的参数 ϕ_2 值增大. 二是 Cu 原子易于与界面附近的 Al_2O_3 悬挂键结合发生氧化, 这种电子转移将改变界面的空间电荷分布, 使势垒高度增加^[11].

2. 金属功函数及绝缘层的电子亲合势对势垒高度的影响

许多研究表明, 势垒高度基本反映了作为势垒层绝缘材料的内在特性^[9], 而势垒宽度则与样品氧化层几何尺寸有关. 用同一材料做成的不同样品, 其隧道结的势垒宽度一般不同, 而势垒高度在相同制作工艺条件下基本保持一致. 我们研究的三种样品中 ϕ_1 基本相同, 这就是因为 Al_2O_3 是在相同的工艺条件下, 在 Al 膜表面自然生长的, 而 ϕ_1 表征的正是 Al 与 Al_2O_3 界面的微观特性.

金属氧化物隧道结的势垒高度与相应电极金属的功函数、绝缘层的电子亲合势有如下简单关系^[12]:

$$\phi_1 = W_B - \phi_{\text{Baff}}, \quad \phi_2 = W_T - \phi_{\text{Taff}}.$$

这里 W_T, W_B 分别为上、下电极金属的脱出功; $\phi_{\text{Taff}}, \phi_{\text{Baff}}$ 分别为绝缘层与上、下电极金属界面上的电子亲合势. 它主要取决于绝缘层的材料, 同时界面上的微观物理状态对它也有一定影响. Au, Ag, Cu 的功函数分别为 5.1, 5.0, 4.7 eV^[12]. 由于电子亲合势的影响使得我们计算得到的三种结的界面势垒高度均小于相应电极金属的功函数值.

从以上结果及讨论可以看出: 用同样工艺、相同材料制作的结的势垒高度实际上是相同的. 例如, 利用加热氧化工艺制作的 Al- Al_2O_3 -M 隧道结的 ϕ_1 值为 2.65—2.90 V (利用模型(1)). 势垒宽度除与生长绝缘层的几何厚度有关外, 还与上电极金属材料有明显相关性. 本文研究的三种样品, 由椭圆仪测得的平均几何厚度均为 $34.2 \pm 0.5 \text{ \AA}$, 但它们的势垒宽度差别很大. 其中 Al- Al_2O_3 -Cu 的势垒宽度仅为 Al- Al_2O_3 -Ag, Al- Al_2O_3 -Au 隧道结的一半左右. 这明显显示出势垒宽度与上电极金属原子大小相关. 因此, 我们对隧道结伏-安特性的测量, 实际上就是对结界面金属及绝缘材料内在特性的测量. 对势垒高度与金属功函数、绝缘层介质的电子亲合势的相关性还需通过更精细的实验来研究.

[1] I. Giaener, Tunneling Phenomena in Solids, edited by E. Burstein and S. Lundquist, Plenum Press, New York, (1969), p. 255.

[2] A. Bayman and P. K. Hansma, Phys. Rev., B25 (1981), 2449.

[3] P. Dawson, D. G. Walmsley, H. A. Quinn and A. J. L. Ferguson, Phys. Rev., B30 (1984), 3164.

[4] D. McBride, G. Rochlin and P. K. Hansma, J. Appl. Phys., 45 (1984), 2305.

[5] S. Basavaiah, J. M. Eldridge and J. Matisge, J. Appl. Phys., 45 (1974), 457.

[6] Q. Q. Shu, W. J. Wen and S. J. Xu, J. Appl. Phys., 65 (1989), 373.

[7] C. B. Duke, Tunneling in Solids, Academic, New York, (1969), p. 57.

- [8] W. F. Brinkman *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **41** (1970), 1915.
- [9] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* John Wiley & Sons, New York, (1986), p. 134.
- [10] K. H. Gundlach and J. Hölzi, *Sur. Sci.*, **27** (1971), 125.
- [11] Chin-An Chang, D. S. Yee and R. Petkie, *Appl. Phys. Lett.*, **54** (1989), 2545.
- [12] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor devices*, John Wiley & Sons, New York, (1981), p. 395.

CORRELATION BETWEEN BARRIER PARAMETERS OF Al_2O_3 TUNNEL JUNCTION AND TOP ELECTRODE METAL

MA WEN-GAN LIN ZHI-RONG ZHANG GUI-GEN

Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

SHU QI-QING ZHENG KE-QIN

Department of Applied Physics, Chongqing University, Chongqing, 630000

(Received 6 May 1990)

ABSTRACT

Models of trapezoidal barrier in two extreme cases are used in this paper to study barrier parameters of $\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{-M}$ tunnel junctions, the top electrodes of which are Au, Ag and Cu, respectively. From the fitting calculation of V - I characteristics of the above junctions at 77 K, we find that both models can explain the experimental results very well, and the barrier parameters correlate with the atom radius of top electrode metal, the work function of top electrode metal material and the electron affinity to isolater medium Al_2O_3 , respectively.

PACC: 7340R