## Проявление процесса денейтрализации подвижного заряда в SiO<sub>2</sub> при спектроскопии границы раздела кремний—окисел

© С.Г. Дмитриев, Ю.В. Маркин

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук, 141120 Фрязино, Россия

(Получена 16 марта 1998 г. Принята к печати 23 апреля 1998 г.)

Полное число подвижных ионов в пленке окисла в МОП структуре на основе Si определялось традиционными методами вольт-фарадных и динамических вольт-амперных характеристик. Определена доля ионов, находящихся в нейтральном состоянии у границы раздела Si–SiO<sub>2</sub>. При спектроскопии границы раздела обнаружен пик в эффективной плотности пограничных состояний. Показано, что число состояний в пике плотности соответствует количеству нейтрализованных частиц. Обсуждается механизм нейтрализации подвижного заряда ионов.

Подвижный заряд ионов  $(Q_m)$  в пленках SiO<sub>2</sub> на кремнии [1–3] является одной из основных причин нестабильности электрофизических характеристик МОП структур на Si и приборов на их основе [4], поэтому исследованиям кинетики дрейфа ионов уделяется довольно много внимания. Установлено, что  $Q_m$  обусловлен положительно заряженными ионами щелочных металлов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , которые при повышенных температурах ( $\sim 200 \div 300^{\circ}\text{C}$ ) в полях  $10^5 \div 10^6\,\text{B/cm}$  становятся подвижными [1,2].

Ряд исследований посвящен изучению влияния подвижных ионов на спектр пограничных состояний (ПС) на границе  $Si-SiO_2$  [5–8]. Показано, что в отличие от объема  $SiO_2$ , где  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  создают высокий относительно дна зоны проводимости Si донорный уровень [9], локализованные у границы раздела (ГР) ионы модифицируют спектр ПС в интервале энергий, который соответствует запрещенной зоне кремния.

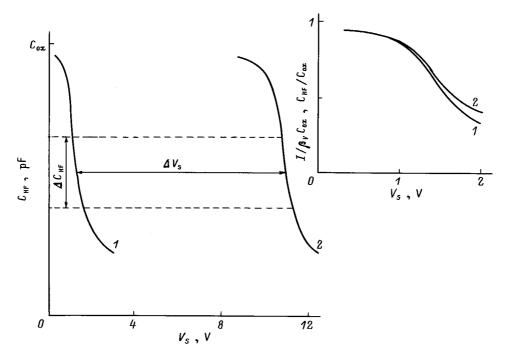
Еще одной особенностью поведения ионов вблизи ГР является их частичная нейтрализация, что особенно характерно для "хлорного" окисла [1,10], однако механизм такой пассивации в настоящее время окончательно не ясен [1]. Кроме того, отсутствует сопоставление числа частиц, находящихся в нейтральном состоянии, со степенью модификации спектра ПС.

При описании кинетики дрейфа заряда  $Q_m$  в рамках экспериментов по термостимулированной деполяризации [2,3,11–13] часто используется модель поверхностных ионных ловушек, ток эмиссии из которых дает дополнительный (а иногда и определяющий) вклад в наблюдаемые токи термостимулированной деполяризации. Однако сам механизм эмиссии и природа подобных граничных ловушек также не установлены.

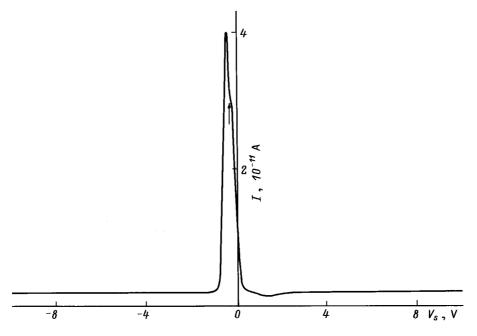
В [14] рассмотрена структура потенциала, индуцированного дипольными (или заряженными) "пятнами" на неоднородной ГР полупроводник—диэлектрик. Показано, что возникающие при этом потенциальные ямы могут служить эффективными ловушками для заряженных частиц, в особенности для положительных ионов в диэлектрике.

В настоящей работе из экспериментального исследования токов термостимулированной деполяризации, динамических вольт-амперных характеристик (ДВАХ) [2], высокочастотных и квазистатических вольт-фарадных характеристик [2,9] определяется полное число ионов, смещающихся в процессе термополевой обработки к ГР Si–SiO<sub>2</sub>, и выявляется их доля, которая находится в нейтральном состоянии, по данным спектроскопии границы кремний–окисел анализируется влияние ионов на спектр ПС.

Эксперименты выполнялись на МОП структурах Al-SiO<sub>2</sub>-Si-Al, изготовленных окислением подложки *n*-Si (КЭФ-4.5) с ориентацией (100) в атмосфере сухого кислорода. Толщина слоя SiO<sub>2</sub> составляла 0.104 мкм, площадь структур  $S = 0.25 \cdot 10^{-2} \,\mathrm{cm}^2$ . Измерения проводились в диапазоне температур  $200 \leqslant T \leqslant 500 \,\mathrm{K}$ . Эксперимент ставился следующим образом. Вначале производилась деполяризующая термополевая обработка образца: при потенциале Si-подложки  $V_s = 7$  В структура нагревалась до  $T = 500 \,\mathrm{K}$  и при этой температуре выдерживалась в течение 30 мин. По окончании процесса деполяризации, индуцировавшего смещение  $Q_m$  к  $\Gamma P$ металл– $SiO_2$ , структура охлаждалась до  $T=300 \, \mathrm{K}$ , производилось синхронное измерение высокочастотных и квазистатических вольт-фарадных (ВФХ) характеристик (см. вставку на рис. 1). Далее процесс деполяризации осуществлялся вновь, после чего образец охлаждался до температуры  $T = 200 \, \mathrm{K}$ , при которой регистрировалась высокочастотная вольт-фарадная характеристика исследуемой структуры при изменении  $V_{\mathfrak{s}}$  по линейному во времени закону со скоростью  $\beta_V = 26 \,\mathrm{mB/c}$ . Затем структура нагревалась до температуры  $T = 500 \, \mathrm{K}$ , при которой образец выдерживался в течение 30 мин при поляризующем значении потенциала  $V_s = -10\,\mathrm{B}$ . Такой термополевой стресс индуцировал смещение подвижных положительно заряженных ионов к ГР Si–SiO<sub>2</sub>. По окончании поляризующего процесса с целью определения количества  $N_m$  перетекших к границе подвижных ионов структура без изменения величины  $V_s$  охлаждалась до  $T = 200 \, \text{K}$ , регистрировалась высокочастотная ВФХ, проводился нагрев до  $T = 500 \, \mathrm{K}$  и измерялись ДВАХ



**Рис. 1.** Высокочастотные вольт-фарадные характеристики, полученные до (1) и после (2) поляризующей обработки образца;  $C_{\text{ох}}=83\,\text{п\Phi},~\Delta V_s=9.57\,\text{B}.~$  На вставке — высокочастотная (1) и квазистатическая (2) вольт-фарадные характеристики до поляризации структуры;  $\beta_V=1.6\cdot 10^{-2}\,\text{B/c}.$ 

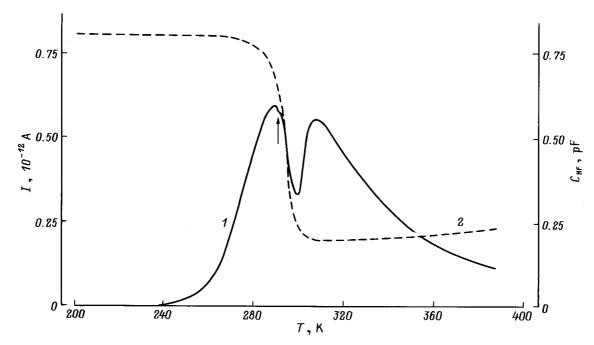


**Рис. 2.** Динамическая вольт-амперная характеристика структуры. Стрелкой отмечена особенность на токе  $I(V_s)$ .

 $I(V_s)$ . Далее процесс термополевой обработки, вызывающий повторное смещение ионов к ГР, повторялся вновь без изменения условий термополевого воздействия на исследуемую структуру, после чего образец охлаждался до  $T=200\,\mathrm{K}$ . При данной температуре на структуру подавалось постоянное деполяризующее напряжение смещения  $V_s=7\,\mathrm{B}$  и образец нагревался

со скоростью  $\beta_T=0.13$  K/с. В процессе нагрева регистрировались температурные зависимости тока термостимулированной деполяризации I(T) и высокочастотная ВФХ  $C_{HF}(T)$ .

На рис. 1 приведены экспериментальные высокочастотные ВФХ структуры, полученные до (кривая 1) и после (кривая 2) поляризующей термополевой обработки,



**Рис. 3.** Температурные зависимости тока деполяризации (1) и высокочастотной емкости (2) структуры. Стрелкой отмечена особенность на токе I(T).

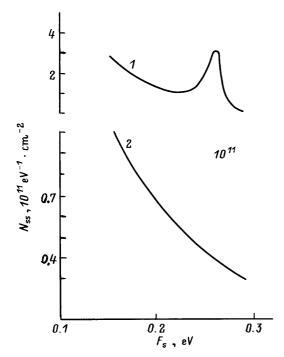
а на рис. 2 — динамическая вольт-амперная характеристика. Найденная по площади пика тока ДВАХ эффективная (приведенная к поверхности) концентрация подвижных ионов  $N_m$  составляет 2.24  $\cdot 10^{'12}$  см $^{-2}$ . В свою очередь сдвиг  $\Delta V_s$  высокочастотных вольт-фарадных характеристик дает величину концентрации  $N_m^* = 2 \cdot 10^{12} \, \text{см}^{-2}$  (с целью избежать влияния флуктуационного потенциала и иных эффектов, обусловленных смещением ионов к ГР [6],  $\Delta V_s$  находился в той области значений емкости  $\Delta C_{HF}$ , в которой характеристики, полученные до и после термополевой обработки, при наложении параллельным переносом вдоль оси  $V_s$  совпадают). Таким образом, параметр пассивации [1]  $P = (N_m - N_m^*)/N_m \approx 0.11$ , а число нейтральных частиц  $N_0 = 2.4 \cdot 10^{11} \,\mathrm{cm}^{-2}$ . При этом процесс денейтрализации отражается на пике тока ДВАХ в виде особенности (отмеченной стрелкой на рис. 2) на спадающей ветви  $I(V_s)$ , вид которой указывает на "включение" дополнительного канала тока ионов. Данный вывод проверялся следующим образом. Эксперимент, предшествующий измерениям токов термостимулированной деполяризации, осуществлялся вновь с целью повторного нахождения значений  $N_m$  и  $N_m^*$ . Если при первом измерении  $I(V_s)$  процесс денейтрализации не произошел, то новые значения  $N_m$  и  $N_m^*$  должны совпадать  $(N_m \approx N_m^*)$ , однако повторный цикл дал прежние величины концентраций.

На рис. 3 представлены зависимости I(T) (кривая I) и  $C_{HF}(T)$  (кривая 2). В области резкого изменения  $C_{HF}$  на пике тока возникает провал, обусловленный релаксацией области пространственного заряда (ОПЗ) полупроводника в процессе термостимулированного дрейфа ионов

от ГР Si–SiO $_2$  к металлу [15]. В начальной области провала I(T) наблюдается особенность (на рис. 3 указана стрелкой), которую можно интерпретировать как равновесную перезарядку некоторого уровня ПС на контакте полупроводник–диэлектрик в процессе постепенного увеличения обедняющего изгиба зон в Si.

Для выделения из полного тока I(T) составляющей, связанной с перезарядкой ПС, воспользуемся процедурой, аналогичной обработке данных, получемых из синхронных измерений высокочастотной и квазистатической вольт-фарадных характеристик [9]. отсутствие инжекции подвижных ионов и иных зарядов из  $SiO_2$  в Si I(T) равен току, вытекающему из полупроводниковой обкладки МОП конденсатора:  $I(T) = -\beta_T S d(\sigma_v + \sigma_{ss})/dT = \beta_T S(C_v + C_{ss}) d\varphi_s/dT$ , где  $\sigma_{v}$  — приведенная к поверхности плотность заряда ОПЗ полупроводника,  $\sigma_{ss}$  — плотность электронного заряда на ПС,  $C_{v}=-d\sigma_{v}/d\varphi_{s}$  — низкочастотная емкость ОПЗ полупроводника,  $C_{ss} = -d\sigma_{ss}/d\varphi_s = q^2N_{ss}(F_s)$  емкость, связанная с равновесным опустошением ПС,  $\varphi_s$  — потенциал поверхности Si, q — элементарный заряд,  $N_{ss}(F_s)$  — плотность ПС с непрерывным распределением по энергии,  $F_s$  — уровень Ферми на поверхности полупроводника,  $F_s = F_0 - q\varphi_s$ ,  $F_0 = -kT \ln(N_d/N_c)$ , k постоянная Больцмана,  $N_d$  — концентрация легирующей примеси Si-подложки,  $N_c$  — эффективная плотность состояний в зоне проводимости полупроводника.

Располагая экспериментальной зависимостью  $C_{HF}(T)$  и действуя по алгоритму, изложенному в [9], находим  $C_{\nu}(T)$ ,  $\varphi_s(T)$ , численным дифференцированием производную  $d\varphi_s/dT$  и, тем самым, плотность  $\Pi C N_{ss}(F_s)$ .



**Рис. 4.** Энергетическая зависимость плотности пограничных электронных состояний, полученная до (2) и после (1) поляризующей термообработки образца.

На рис. 4 представлен спектр ПС  $N_{ss}(F_s)$ , полученный из зависимостей I(T) и  $C_{HF}(T)$  (кривая I) и  $N_{ss}(F_s)$ , найденный из обработки квазистатических и высокочастотных вольт-фарадных характеристик (кривая 2) по описанной выше процедуре с учетом замены  $\beta_T \to \beta_V$ ,  $T o V_s$ . Видно, что наличие ионов у ГР Si–SiO $_2$  существенно модифицирует спектр ПС: помимо увеличения плотности состояний на хвосте спектра, обусловленного как проявлением флуктуационного потенциала [16], так и иными эффектами [6,7], наблюдается появление пика, локализованного в области энергий  $F_s \approx 260\,\mathrm{m}$  ЭВ. При этом число состояний в пике  $N_s \approx 3 \cdot 10^{11} \, {\rm cm}^{-2}$ , что с точностью 25% совпадает с количеством нейтральных частиц  $N_0$ . Подобная "генерация" пика в плотности ПС наблюдалась в [8], однако экспериментов по выявлению числа нейтрализованных подвижных ионов и сопоставления с данными по спектроскопии ГР Si-SiO2 не проводилось.

Таким образом, по результатам работы можно сделать вывод, что находящиеся у  $\Gamma P$  Si-SiO2 подвижные ионы частично нейтрализуются посредством захвата электронов из полупроводниковой обкладки МОП структуры. В процессе стимулированного температурой или электрическим полем дрейфа заряда  $Q_m$  к металлическому электроду происходит процесс денейтрализации этой части ионов, который проявляется в виде особенностей на зависимостях I(T) и  $I(V_s)$ . При этом спектроскопия  $\Gamma P$ , осуществляемая обработкой синхронно измеренных I(T) и  $C_{HF}(T)$ , обнаруживает моноэнергетический пик в эффективной плотности  $\Pi C$ , число состояний в ко-

тором примерно соответствует количеству нейтральных частиц. Этот свидетельствует в пользу того, что кинетика процесса денейтрализации описывается единой энергией активации. Иными словами, нейтрализация части подвижного ионного заряда осуществляется изначально захватом ионов на граничные ловушки (т. е. локализацией ионов у  $\Gamma P \text{ Si-SiO}_2$ ) с дальнейшим захватом на них электронов из полупроводника.

Для более полного изучения механизма нейтрализации подвижных ионов на  $\Gamma P$  полупроводник—диэлектрик необходимо из полного тока I(T) (или  $I(V_s)$ ) выделить компоненту, обусловленную процессом денейтрализации частиц. Решению этого вопроса будет посвящена наша следующая работа, в которой мы рассмотрим эмиссию ионов из поверхностных ионных ловушек.

В качестве модели таких ловушек в [14] рассматривались поверхностно-зарядовые образования. Характерной особенностью подобных ловушек является наличие у них дальнодействующих кулоновского и(или) дипольного потенциалов, что приводит к полевой зависимости темпа эмиссии захваченых на них частиц пропорциально  $\exp(\alpha \mathcal{E}^{\gamma}/kT)$ , где  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности, вид которого зависит от природы и параметров пятен [14],  $\mathcal{E}$  — внешнее электрическое поле,  $1/2 < \gamma < 2/3$ . В случае заряженных "круглых" пятен ( $\gamma = 1/2$ ) величина  $\alpha > \alpha_0 = q^{3/2} \left[ (\varkappa_2 - \varkappa_1)/\varkappa_1 (\varkappa_1 + \varkappa_2) \right]^{1/2} (\varkappa_1, \varkappa_2$  — диэлектрические проницаемости контактирующих сред), когда происходит снижение высоты барьера из-за сил изображения [17,18] (нормальный эффект Шоттки).

## Список литературы

- [1] А.П. Барабон, В.В. Балавинов, П.П. Коноров. Электроника слоев  $SiO_2$  на кремнии (Л., ЛГУ, 1988).
- [2] В.Н. Вертопрахов, Б.М. Кучумов, Е.Г. Сальман. *Строение и свойства структур* Si–SiO<sub>2</sub>–M (Новосибирск, Наука, 1981).
- [3] Ю.А. Гороховатский, Г.А. Бордовский. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков (М., Наука, 1991).
- [4] B.R. Singh, K. Singh. Microelectronics and Reliability, **15**, 385 (1976).
- [5] Т. Андо, А. Фаулер, Ф. Стерн. Электронные свойства двумерных систем (М., Мир, 1985).
- [6] E. Rosencher, R. Coppard. J. Appl. Phys., 55, 971 (1984).
- [7] M.W. Hillen, D.G. Hemmes. Sol. St. Electron., **24**, 773 (1981).
- [8] J.G. Hwu, J.Z. Hwang, Y.L. Chiou. Thin Sol. Films., 125, 17 (1985).
- [9] В.В. Батавин, Ю.А. Концевой, Ю.В. Федорович. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур (М., Радио и связь, 1985).
- [10] T. Hino, K. Yamashita, J. Appl. Phys., **50**, 4879 (1979).
- [11] T.W. Hickmott. J. Appl. Phys., 46, 2583 (1975).
- [12] P.K. Nauta, M.W. Hillen. J. Appl. Phys., 49, 2862 (1978).
- [13] M.R. Boudry, J.P. Stagg. J. Appl. Phys., **50**, 942 (1979).
- [14] С.Г. Дмитриев, Ю.В. Маркин. ФТП, **30**, 1231 (1996).
- [15] А.Г. Ждан, Ю.В. Маркин. ФТП, **28**, 756 (1994).

- [16] В.А. Гергель, Р.А. Сурис. ЖЭТФ, 84, 719 (1983).
- [17] J.P. Stagg, M.R. Boudry. J. Appl. Phys., 52, 885 (1981).
- [18] G. Greeuw, J.F. Verwey. Sol. St. Electron., 28, 509 (1985).

Редактор Л.В. Шаронова

## Deneutralization process of SiO<sub>2</sub> mobile charge in spectroscopy of silicon—oxide interface

S.G. Dmitriev, Yu.V. Markin

Institute of Radio Engineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, 141120 Fryazino, Russia

**Abstract** The total number of mobile iones in oxide film was determined by traditional methods of capacitance-voltage and triangular-voltage-sweep measurements. The fraction of ions relating to a neutral state near the Si–SiO<sub>2</sub> interface was determined. The peak of the effective interface state density was found. The number of states in this peak was shown to correspond to the number of neutralised particles. The mechanism of mobile ion charge neutralization is discussed.

E-mail: abel@ms.ire.rssi.ru