

О природе термополевой асимметрии процессов ионной поляризации / деполяризации окисла Si-MOП структур

© Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева

Институт радиотехники и электроники,
141120 Фрязино, Россия

(Получена 20 декабря 1999 г. Принята к печати 28 декабря 1999 г.)

На основе представлений о существенной роли поверхностной нейтрализации положительных ионов на границах окисного слоя в процессах ионного транспорта в диэлектрическом промежутке МОП структур анализируется природа резкой асимметрии температурных и временных характеристик объемно-зарядовой ионной поляризации/деполяризации изолятора. Нейтрализация ионов происходит вследствие туннельного захвата электронов из полупроводникового и металлического контактов. Полученные в широком диапазоне изменения потенциала затвора V_g экспериментальные данные по термостимулированной и изотермической поляризации окисла Si-MOП структур последовательно подтверждают модель асимметрии, учитывающую более высокую степень нейтрализации ионов и более сильную их связь с электронами у поверхности металла (затвора), чем у поверхности полупроводника. Переходные процессы при поляризации обнаруживают три стадии. Первая из них связана с транспортом не нейтрализованных (свободных) ионов; на начальных этапах термостимулированной и изотермической поляризации при $V_g = \text{const}$ ионы перемещаются в окисле в пролетном режиме. На второй стадии имеет место переход от режима дрейфа свободных ионов к режимам гиперболической и (или) экспоненциальной кинетики релаксации, когда ток практически перестает зависеть от поля, температуры и скоростей полевой или температурной развертки и становится однозначной функцией реального времени. Закон релаксации определяется при этом темпом туннельной ионизации нейтральных ассоциатов ион + электрон и (или) их диффузией и термораспадом в объеме диэлектрика.

Факты резкой асимметрии процессов объемно-зарядовой ионной поляризации и деполяризации подзатворного окисла Si-MOП структур широко известны [1–6], однако до сих пор они не получили адекватной интерпретации. Установление физической природы таких различий между тем чрезвычайно важно как с познавательной точки зрения, так и с точки зрения практических задач МДП электроники, требующих существенного снижения уровня ионных загрязнений диэлектрика для ее продвижения в субмикронную область [7–11]. При прочих равных условиях поляризация SiO₂ протекает гораздо медленнее, чем деполяризация, и начинается уже при деполяризующих потенциалах затвора $V_{gd} < 0$. Эти обстоятельства отчетливо проявляются как на изотермических динамических вольт-амперных характеристиках (ВАХ) поляризации и деполяризации [1–3,5] (рис. 1), так и в термостимулированном режиме — при близких по модулю значениях V_g поляризационные токи наблюдаются при значительно более высоких температурах, чем токи деполяризации [4,6] (рис. 2).

Покажем, что анализ полевых и температурных характеристик термостимулированной и изотермической поляризации и деполяризации изолирующего слоя МДП структур позволяет прояснить причину их асимметрии.

Исследовалась система Al-SiO₂-n-Si(100), идентичная изучавшимся в работах [5,6,12]. Методика и алгоритмы экспериментов, а также измерительная схема подробно описаны в работе [13]. Полностью деполяризованная при повышенной температуре ($T \simeq 423$ К) напряжением $V_{gd} = -10$ В структура охлаждалась до 295 К, потенциал полевого электрода скачком изменялся на поляризующий ($V_{gp} > 0$) и в процессе последующего нагрева

образца с постоянной скоростью $\beta_T \simeq 0.4$ град/с регистрировался ток термостимулированной поляризации (ТСП) $I = jS$ (j — плотность тока, S — площадь полевого электрода). Семейство кривых ТСП, полученных при различных значениях $V_{gp} = \text{const}$, приведено на рис. 2, из которого явствует: с увеличением V_{gp} кривые $I(T)$ смещаются к низким температурам; ток ТСП в областях его начального нарастания следует закону Аррениуса с практически не зависящей от поляризующего поля энергией активации E (см. вставку на рис. 2)¹, которая в широком диапазоне изменения V_g ($1.0 \leq V_g \leq 10$ В) испытывает малый разброс и составляет 0.82 ± 0.05 эВ, т. е. оказывается в пределах погрешности эксперимента, равной энергии активации термостимулированной деполяризации, составляющей 0.87 ± 0.05 эВ [6]. Согласно [6], это свидетельствует о том, что начальные стадии нарастания тока ТСП — следствие термоактивации времени пролета τ_d свободных ионов через окисный слой. В режиме дрейфа малого заряда [17], т. е. при выполнении неравенства

$$4\pi qN_S \kappa_{\text{SiO}_2} \ll V_{gp}/h, \quad (1)$$

ток ТСП

$$I = \frac{qSN_S}{\tau_d} = \frac{qSN_S \tilde{V}_{gp} \mu_0 \exp(-E_\mu/kT)}{h^2}. \quad (2)$$

Здесь q — элементарный заряд; N_S — плотность свободных (не нейтрализованных) ионов у контакта

¹ При априорно неизвестной кинетике термостимулированной релаксации "метод начального нарастания тока", использующий соотношение $I \propto \text{const} \cdot \exp(-E/kT)$, дает наиболее надежные сведения о величине E [14–16].

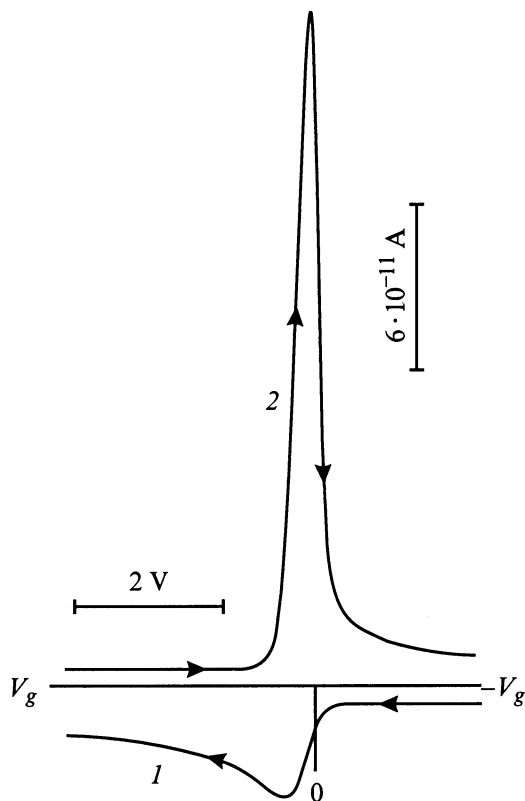


Рис. 1. Динамические вольт-амперные характеристики МОП структуры Al-SiO₂-Si, демонстрирующие резкую асимметрию процессов ионной поляризации (1) и деполяризации (2). Температура измерений $T = 423$ К, скорость полевой развертки $\beta_V = 0.02$ В/с [5].

окисел/затвор, участвующих в пролете; ϵ_{SiO_2} — диэлектрическая проницаемость окисла; h — его толщина; $\tilde{V}_{\text{gp}} = V_{\text{gp}} + V_k$ — падение напряжения на слое изолятора; $V_k \cong 0.5$ В — контактная разность потенциалов Al-Si (рассчитана согласно [18] для исследуемого Si с концентрацией свободных электронов 10^{13} см⁻³ [5,6,12] при температуре 350 К, отвечающей середине температурного диапазона наблюдений — рис. 3, прямая 1); $\tau_d = h^2 / \mu \tilde{V}_{\text{gp}}$, $\mu = \mu_0 \exp(-E_\mu / kT)$ — подвижность ионов; E_μ — ее энергия активации; k — постоянная Больцмана. Согласно (2), соответствующие графики Аррениуса, представленные в координатах, $\lg(I/\tilde{V}_{\text{gp}}) = f(T^{-1})$, должны описывать единую прямую, наклон которой определяется величиной E_μ . Такой график, построенный по данным рис. 2, полностью отвечает этим представлениям (рис. 3, прямая 1). Величина E_μ , определенная по его наклону методом наименьших квадратов, составляет 0.82 ± 0.05 эВ. Экстраполируя прямую $\lg(I/\tilde{V}_{\text{gp}}) = f(T^{-1})$ к оси $T^{-1} = 0$, оцениваем по величине $\lg(qSN_S\mu_0/h^2)$, отсекаемой на этой оси [см. (2)], значение $N_S \cong 3.3 \cdot 10^8$ см⁻² ($S = 2.4 \cdot 10^{-2}$ см², $\mu_0 = 3.2$ см²/В · с [6], $h = 1.7 \cdot 10^5$ см). Подставляя последнее в левую часть (1), находим (при $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 3.9$)

$4\pi qN_S/\epsilon_{\text{SiO}_2} \cong 1.5 \cdot 10^2$ В/см и, как легко убедиться, при всех экспериментальных значениях \tilde{V}_{gp} условие дрейфа малого заряда выполняется (рис. 2 и 3). На этих основаниях, отождествляя E и E_μ и учитывая, что найденное значение E_μ хорошо согласуется с известными величинами [17,19–22], также как и со значениями, полученными нами ранее независимыми методами [5,12], заключаем, что начальные стадии нарастания тока ТСП определено

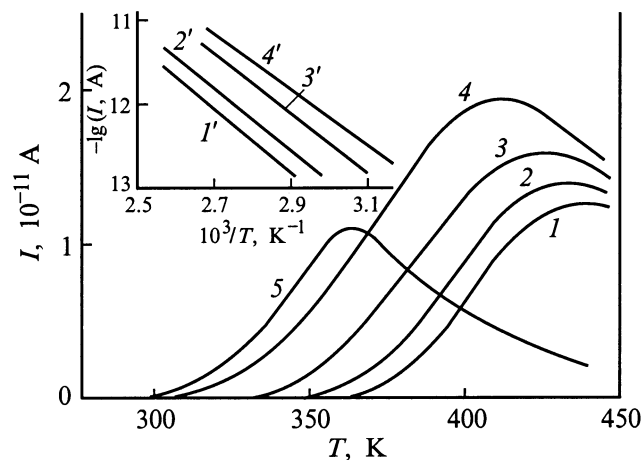


Рис. 2. Термостимулированная поляризация Si-МОП структуры при различных поляризующих напряжениях V_{gp} , В: 1 — 0.5, 2 — 1.4, 3 — 5, 4 — 10; 5 (масштаб по оси ординат $1.5 \cdot 10^{-10}$ А) — термостимулированная деполяризация при $V_{\text{gd}} = -1$ В [6]; $\beta_T \cong 0.4$ град/с. На вставке — графики Аррениуса для областей начального нарастания тока, построенные по кривым 1–4 (1'–4').

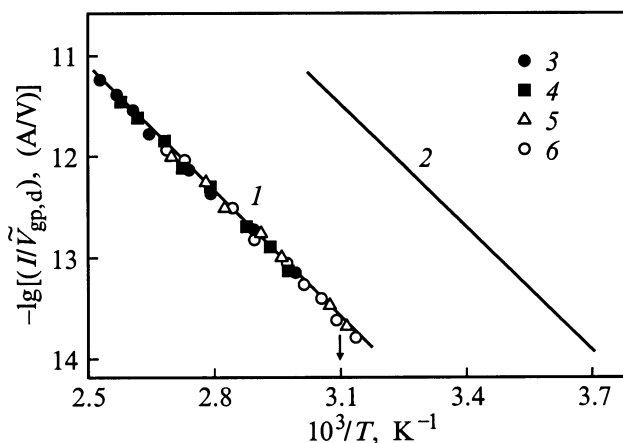


Рис. 3. Прямая 1 — температурные зависимости эффективной ионной проводимости $\lg(I/V_{\text{gp}}) = f(T^{-1})$ для областей начального нарастания тока ($T_0 < T < T_m$) кривых термостимулированной поляризации (1–4, рис. 2) при напряжениях V_{gp} , В: 0.5 (3), 1.4 (4), 5 (5), 10 (6). Прямая 2 — $\lg(I/|\tilde{V}_{\text{gd}}|) = f(T^{-1})$ (взята из работы [6]) — эффективная ионная проводимость, приведенная к единому значению $N_S = 4.5 \cdot 10^{10}$ см⁻² при различных значениях деполяризующего напряжения в диапазоне $0.6 \leq |V_{\text{gd}}| \leq 11.2$ В.

обусловлены термоактивацией времени пролета свободных ионов.

Сопоставление полученных здесь данных по ТСП с результатами исследований термостимулированной деполяризации [6] позволяет прояснить природу наблюдаемой асимметрии. С этой целью на рис. 3 приведена взятая из работы [6] универсальная прямая $2 - \lg(I/|\tilde{V}_{gd}|) = f(T^{-1})$, где $(\tilde{V}_{gd} \equiv V_{gd} + V_k)$, характеризующая начальные области нарастания тока деполяризации при различных значениях V_{gd} [6]. Прямые 1 и 2 практически параллельны в согласии с приведенными выше энергиями активации соответствующих процессов. Поэтому разница значений "поляризационной" I/\tilde{V}_{gp} и "деполяризационной" $I/|\tilde{V}_{gd}|$ проводимостей, отвечающих одной и той же температуре, может быть обусловлена лишь различием предэкспонент выражения, описывающего области начального нарастания токов поляризации и деполяризации (см. сноску 1), или при равенстве всех прочих параметров (один и тот же образец):

$$(I/|\tilde{V}_{gd}|)/(I/\tilde{V}_{gp})|_{T=\text{const}} = \Delta = N_{ss}/N_{sg},$$

где N_{ss} , N_{sg} — плотности свободных (не нейтрализованных) ионов у контактов окисел/кремний и окисел/затвор соответственно. Согласно [6], $N_{ss} = 4.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Определяя величину Δ при некоторой произвольно заданной температуре (на рис. 3 отмечена стрелкой; $\Delta = 132$), имеем $N_{sg} = N_{ss}/\Delta = 3.4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, что очень близко к значению, найденному ранее экстраполяцией прямой $\lg(I/\tilde{V}_{gp}) = f(T^{-1})$, $N_{sg} = 3.3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ (рис. 3, прямая 1). Неравенство $N_{sg} \ll N_{ss}$ легко объяснить, следуя [6,12], различной степенью нейтрализации ионов, присутствующих в окисле у его границ с металлом (затвором) и с кремнием. При деполяризации из-за обеднения поверхности полупроводника одновременно с пролетом фронта ионного заряда происходит накопление ионов вследствие туннельного распада нейтральных ассоциатов (НА) ион + электрон; эти ионы в дальнейшем также "втягиваются" во время-пролетный пакет [12]. На контакте диэлектрик-металл положение уровня Ферми фиксировано, так что электрическое поле при любом его реальном значении не может нарушить равновесие туннельных процессов ионизации НА и нейтрализации ионов. Поэтому зарядение ионов, образующихся при распаде НА, замедляет процесс накопления подвижного заряда в изоляторе, так что при поляризации этот процесс протекает существенно медленнее, чем при деполяризации. Кроме того, в принципе состояние (в том числе и виртуальное) электрона, локализованного на НА у границы с металлом, может оказаться более глубоким, чем у границы с полупроводником, из-за различий в характере его гибридизации с волновыми функциями электронов в металле и в полупроводнике. Поэтому начальные стадии ТСП будут определяться транспортом свободных (не нейтрализованных) ионов с плотностью, гораздо более низкой, чем при термостимулированной

деполяризации. Это обстоятельство проявляется количественно в величине $\Delta \gg 1$. После пролета фронта свободных ионов темп ТСП лимитируется более медленными туннельными процессами ионизации НА и нейтрализации ионов, последовательно все далее отстоящих от поверхности металла, а также распадом НА, диффундирующих от затвора к полупроводнику в объеме диэлектрика. Это, естественно, сопровождается резким замедлением темпа роста тока, появлением его максимума и области медленного спада (см. рис. 1, 2), в которой, как и при термостимулированной деполяризации [6], практически исчезают зависимости тока от поляризуемого поля, температуры и скорости нагрева β_T , т.е. ток становится однозначной функцией реального времени t . В рамках модели [6,12] количественному описанию поддаются лишь спадающие ветви термостимулированного тока, но, к сожалению, детально их исследовать не удается из-за потери воспроизводимости данных измерений при нагреве образцов до температуры более 460 К.

Обратимся теперь к результатам исследований изотермической поляризации, столь же широко используемых при изучении явлений ионного переноса в диэлектриках МДП структур [1–3,5,12]. Данные наблюдений при $T = \text{const}$, как правило, легче поддаются интерпретации, не требующей учета обычно плохо известных температурных зависимостей предэкспоненциальных факторов. Из теории [23] явствует, что начальные стадии поляризации на динамических ВАХ определяются транспортом свободных ионов через барьер, образованный внешним напряжением V_g , и протекают в условиях квазиравновесия процессов ионизации–нейтрализации. Соответствующая задача для деполяризации решена в работе [5], и, согласно развитой там и экспериментально подтвержденной модели, ток на этих стадиях при невысоких скоростях полевой развертки $\beta_V = dV_g/dt = \text{const} < 0.05 \text{ В/с}$ пропорционален $N_S \exp(V_g/kT)$ и не зависит от β_V . Максимумы и "хвосты" тока на ВАХ поляризации (рис. 1), как и в случае ТСП, отражают переход от квазистационарного режима дрейфа свободных ионов к нестационарным режимам туннельной ионизации НА (с характерным временем τ_i), их диффузии от поверхности металла и распада (с характерным временем τ) в объеме диэлектрического слоя. Величина τ_i должна возрастать со временем наблюдения вследствие широкого пространственного распределения длин туннелирования. Это обуславливает гиперболический спад тока и его независимость от электрического поля в диэлектрике: $I \propto t^{-\gamma}$, где $\gamma \simeq 1$ [12]. Диффузия НА описывается степенными зависимостями с $\gamma = 1.5$ [23], распад НА в объеме диэлектрика — классическим экспоненциальным законом [12] $I \propto \exp(-t/\tau)$. Эти закономерности легко различимы, если $\tau \gg \tau_i$ или $\tau \ll \tau_i$. В частности, гиперболическую кинетику изотермической релаксации независимого от поля тока деполяризации при $V_g = \text{const}$ отчетливо демонстрирует эксперимент [12], тогда как экспоненциальная область кинетики деполяризации, от-

вещающая распад НА в объеме изолятора в реальном диапазоне времени, оказалась ненаблюдаемой.² Таким образом, резкое замедление темпа роста тока поляризации за стартовой областью динамической ВАХ, сопровождающееся появлением на кривой $I[V_g(t)]$ полного пика и медленно затухающего хвоста (ср. кривые 1 и 2 на рис. 1), следует трактовать как переход от квазистационарного термоэмиссионного механизма транспорта свободных ионов [5] к процессу релаксации, лимитируемой туннельной ионизацией, диффузией и объемным распадом НА. Поскольку ток поляризации на хвосте релаксации оказывается сравнимым с током смещения $I \simeq C_i \beta_V$ (рис. 1), где C_i — геометрическая емкость диэлектрического промежутка, конкретизировать природу затухания тока на динамических ВАХ сложно, тем более, что и процесс туннельной ионизации НА, и процесс их диффузии с термическим распадом в объеме диэлектрика практически независимы от электрического поля.

С этой точки зрения естественным дополнением к методу динамических ВАХ являются наблюдения кинетики изотермической релаксации тока поляризации при ступенчатом переключении деполаризующего напряжения на поляризующее, поскольку в этих условиях трудно регистрируемым может быть именно начальный время-пролетный эффект³, тогда как для измерений долговременной релаксации тока поляризации открывается широкий простор. После пролета пакета свободных ионов от затвора к полупроводнику на зависимости $I(t)$ должна проявиться переходная область, физически аналогичная наблюдающейся на кривых ТСП и на динамических ВАХ поляризации. В дальнейшем кинетика релаксации будет следовать гиперболическому закону $I \propto t^{-\gamma}$, а далее — экспоненциальному $I \propto \exp(-t/\tau)$.

На рис. 4 и 5 приводятся экспериментальные данные, демонстрирующие основные закономерности кинетики изотермической релаксации ионной поляризации окисла, свидетельствующие в пользу рассмотренных выше представлений. На рис. 4 показано отсутствие влияния величины β_V на начальные стадии поляризации, экспоненциальную зависимость тока на этих стадиях от величины V_{gp} (см. вставку) и наличие плавного перехода между экспоненциальной и весьма медленно затухающей ветвями кривых $I[V_g(t)]$. Из рис. 5 явствуют гиперболический закон релаксации тока поляризации с $\gamma \simeq 1$ и независимость I от V_{gp} . Сопоставление этих данных с закономерностями изотермической деполаризации [12] указывает на относительную затынутость

² Вследствие весьма больших значений τ ($\sim 3.6 \cdot 10^3$ и $2.2 \cdot 10^7$ с при 423 и 333 К соответственно) и малого коэффициента диффузии НА (при 423 К на 8 порядков величины меньшего коэффициента диффузии свободных ионов), доказательства существования соответствующего механизма транспорта потребовали применения специальной термо-модуляционной методики измерений стационарного тока [12].

³ Это происходит ввиду обусловленной низкими значениями N_S у поверхности затвора малости время-пролетного сигнала, который плохо различим на фоне тока, возникающего вследствие дифференцирования ступеньки поляризующего напряжения на геометрической емкости образца и подводящих проводов.

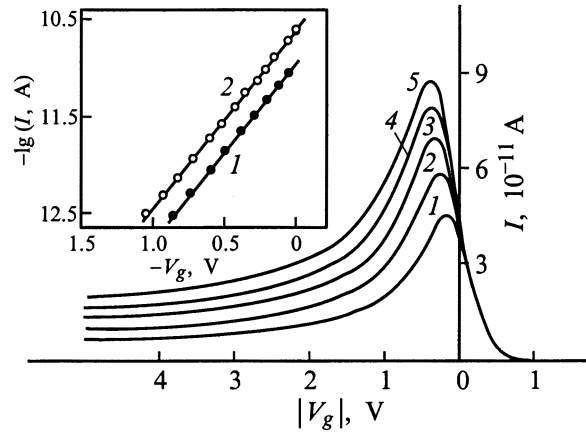


Рис. 4. Динамические вольт-амперные характеристики поляризации при $T = 423$ К, демонстрирующие независимость поляризационного тока на начальных стадиях его нарастания от величины β_V , В/с: 1 — 0.02, 2 — 0.03, 3 — 0.04, 4 — 0.05, 5 — 0.06. На вставке — динамические вольт-амперные характеристики поляризации при 423 К (1) и 453 К (2), $\beta_V = 0.02$ В/с.

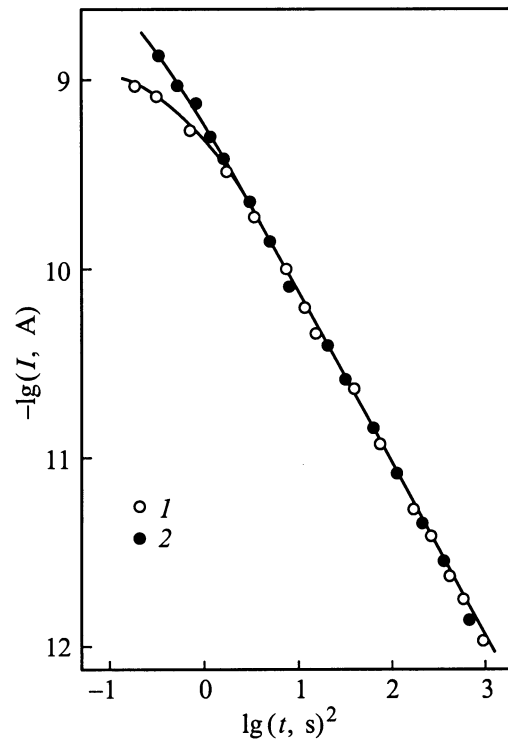


Рис. 5. Кинетика изотермической релаксации тока поляризации при температуре 453 К. Напряжения поляризации V_{gp} , В: 1 — 1, 2 — 5.

поляризационных хвостов. Это может указывать на более сильную связь электрона с ионом в НА, локализованных у затвора, чем в НА, расположенных у поверхности полупроводника. Независимым подтверждением рассмотренной природы асимметрии процессов ионной

поляризации/деполяризации диэлектрика в МОП структурах следует считать отсутствие таковой в системе Si-SiO₂-Si [24]. На этих основаниях можно утверждать, что систематически наблюдаемая температурная и временная асимметрия ионной поляризации/деполяризации окисла обусловлена асимметрией степени нейтрализации ионов, присутствующих в окисном слое у поверхностей полупроводника и металла.

Список литературы

- [1] M. Yamin. IEEE Trans. Electron. Dev., **12**, 88 (1965).
- [2] M. Kuhn, D.J. Silversmith. J. Electrochem. Soc.: Sol. St. Sci., **118**, 966 (1971).
- [3] A.G. Tangena, N.F. de Rooij, J. Middelhock. J. Appl. Phys., **49**, 5576 (1978).
- [4] T. Hino, K. Yamashita. J. Appl. Phys., **50**, 4879 (1979).
- [5] Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. ФТП, **31**, 1468 (1997).
- [6] Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. ФТП, **33**, 962 (1999).
- [7] G.S. Horner, M. Kleefstra, T.G. Miller, M.A. Peters. Sol. St. Technol., No 6,79 (1995).
- [8] Г.Я. Красников. Электрон. техн., сер. 3, № 1, 67 (1996).
- [9] T. Shimatani, S. Pidin, M. Koyanagi. J. J. Appl. Phys., **36**, part 1, No 3B, 1659 (1997).
- [10] Г.В. Чучева. Автореф. канд. дис. (М., 1998).
- [11] E.H. Nicollian, J.R. Brews. *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology* (N.Y., John Wiley @ Sons, 1982).
- [12] Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. ФТП, **33**, 933 (1999).
- [13] Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. ПТЭ, № 6, 110 (1997).
- [14] K.H. Nickolas, J. Woods. Brit. J. Appl. Phys., **15**, 783 (1964).
- [15] L.I. Grossweiner. J. Appl. Phys., **24**, 1306 (1953).
- [16] А.Г. Ждан, Н.А. Лушников. ФТП, **16**, 793 (1982).
- [17] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [18] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) т. 1.
- [19] T.W. Hickmott. J. Appl. Phys., **46**, 2583 (1975).
- [20] M.R. Boudry, J.P. Stagg. J. Appl. Phys., **50**, 942 (1979).
- [21] S.R. Hofstein. IEEE Trans. Electron. Dev., **ED-13**, 222 (1966).
- [22] G. Greeuw, J.F. Verwey. J. Appl. Phys., **56**, 2218 (1984).
- [23] Е.И. Гольдман. ФТП, **34**, (2000) (в печати).
- [24] K. Vanhensden, W.L. Warren, R.A.B. Devine, D.M. Fleetwood, J.R. Schwank, M.R. Shaneyfeet, P.S. Winokur, T.J. Lemnios. Nature, **368**, 587 (1997).

Редактор Т.А. Полянская

About nature of thermofield asymmetry of ion polarization / depolarization oxide in Si-MOS-structures

E.I. Goldman, A.G. Zhdan, G.V. Chucheva

Institute of Radiotechnology and Electronics,
141120 Fryazino, Russia

Abstract The temperature and time characteristics for the ion polarization and depolarization of the oxide have been analyzed in Si-MOS-structures. The contribution of the positive ion neutralization at SiO₂-Si and SiO₂-gate interfaces into the ion transport through the oxide has been taken into account. The ion neutralization in an insulator takes place due to the electron tunnel transitions from semiconductor (polarization) or gate (depolarization) to localized states due to presence of ions and their dielectric medium in the oxide. The model describing asymmetry between the polarization and depolarization processes in SiO₂ has been developed on the base of the measurement result analysis. This model takes into consideration a higher ion neutralization degree at the oxide-gate interface, then at the oxide-semiconductor interface. The transient polarization process has three stages. At the first stage the free ion transport through the oxide takes place. At this stage the activation energy of polarization ($E_p = 0.82 \pm 0.05$ eV) coincides with the activation energy of depolarization ($E_d = 0.87 \pm 0.05$ eV). At the second stage the quasihyperbolic and/or exponential relaxation kinetics is at work. At the third stage the ion current I is practically independent of the electric field, temperature, sample heating rate and becomes a function of time t . In this case, the ion current is determined either by the neutral associate ion + electron tunnel ionization ($I \sim t^{-\gamma}$, where $\gamma \simeq 1$) or by the neutral associate diffusion ($I \sim t^{-\gamma}$, $\gamma \simeq 1.5$) as well as their thermodecay in the oxide volume ($I \propto \exp(-t/\tau)$, where τ — a characteristic time of decay).