

Расщепление пика натрия на динамических вольт-амперных характеристиках конвективных ионных токов структур металл–окисел–полупроводник

© С.Г. Дмитриев[¶], Ю.В. Маркин

Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники Российской академии наук,
141190 Фрязино, Россия

(Получена 1 марта 2007 г. Принята к печати 18 апреля 2007 г.)

Представлены результаты совместных измерений динамических вольт-амперных характеристик и вольт-фарадных характеристик структур металл–окисел–полупроводник в диапазоне температур $T \approx 420\text{--}470\text{ K}$ и скоростей развертки напряжения $\beta_V = 0.5\text{--}1000\text{ мВ/с}$. Из обычных ионных токов выделены $I_{\text{con}}(V)$ конвективных токов в окисле. На кривых $I_{\text{con}}(V)$ пики ионов Na^+ расщепляются. Кроме того, на начальных участках „быстрых“ $I_{\text{con}}(V)$ с $\beta_V \gtrsim 10\text{ мВ/с}$ заметна огибающая, что свидетельствует о наличии некоторого квазистационарного режима транспорта ионов. Более равновесный режим при медленных $\beta_V < 1\text{ мВ/с}$ развертках проявляется в виде стабилизации формы пиков конвективных токов. Обсуждается природа эффективной нейтрализации вторых пиков на зависимостях $I_{\text{con}}(V)$.

PACS: 66.30.Dm, 66.30.Jt, 66.30.Qa, 85.30.De, 85.30.Tv.

1. Введение

Традиционным методом для изучения подвижных ионов в кремниевых МОП (металл–окисел–полупроводник) структурах является метод динамических вольт-амперных характеристик (ДВАХ) $I(V_g)$ [1–4] с чувствительностью $N_S \approx 10^9\text{ см}^{-2}$, где V_g — напряжение на металле, N_S — концентрация ионов в пленке окисла на единицу площади. Изначально предполагалось [2–5], что необходимы медленные скорости развертки напряжения $\beta_V = dV_g/dt$, так чтобы ионы успевали равномерно распределяться по пленке при каждом V_g . Тогда заряд $Q(V_g)$ на металле зависит только от V_g , и ток $I = dQ/dt = dQ/dV_g \cdot dV_g/dt = \beta_V C_Q$, где $C_Q(V_g)$ — квазистатическая (квазиравновесная) емкость структуры. Удобно использовать и квазистатические нормированные ДВАХ $\tilde{I}(V_g) = I/I_0$, где $I_0 = \beta_V C_{\text{ox}}$ — емкостной ток, $C_{\text{ox}} = \varepsilon S/d$ — емкость пленки окисла, S — площадь металла, d — толщина пленки, $\varepsilon = \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}$ и $\tilde{\varepsilon} = 3.9$ — диэлектрическая и относительная диэлектрическая проницаемости окисла, а $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}\text{ Ф/м}$ — диэлектрическая постоянная вакуума [6–9]. Такой режим (квазиравновесные ДВАХ) позволяет избавиться от маскирующего влияния неравновесных процессов и изучать равновесные распределения ионов [3–11]. В случае ионов Na^+ , однако, для этого требуются высокие $T \approx 300^\circ\text{C}$ температуры, когда может происходить деградация образца и становятся подвижными ионы K^+ [12], которые двигаются неравновесно и затрудняют анализ ДВАХ [11].

На практике концентрацию N_S измеряют при более низких температурах $T \approx 200^\circ\text{C}$ или меньше [2,7,13]. При этом прямые ($\beta_V > 0$), соответствующие движению ионов от металла к полупроводнику, ДВАХ сильно асимметричны (и неравновесны) [3–5,10–12] из-за (эффективных) ионных ловушек на метал-

ле [4,5,10,11,14]. Поэтому для измерений используются обратные ($\beta_V < 0$) ДВАХ [3–5,13], ионные пики на которых приобретают относительно симметричный вид при замедлении развертки в диапазоне $\beta_V \approx (10\text{--}100)\text{ мВ/с}$. Однако, как показывает сравнение с расчетами [15], квазиравновесие в структуре и при $T \lesssim 300^\circ\text{C}$ может не достигаться даже для $\beta_V < 10\text{ мВ/с}$. Аналогичные исследования при $T \approx 180^\circ\text{C}$ и $\beta_V \gtrsim 10\text{ мВ/с}$ проводились в [16]. Прямая экспериментальная проверка равновесия при $T \approx 200^\circ\text{C}$ показывает, что оно все еще неполное и для $\beta_V \approx 1\text{ мВ/с}$ [17] (более медленные измерения в литературе отсутствуют).

Расчеты для пленки (без полупроводника) [15] указывают на наличие универсального квазистационарного режима для токов ионов, когда ток зависит только от V_g , а не от β_V , проявляющегося в виде огибающей начальных участков семейства ДВАХ с разными β_V . В эксперименте, однако, нелинейность емкости полупроводника приводит к характерным емкостным „провалам“ на ДВАХ, которые накладываются как раз на ионные пики и сильно маскируют (как и в [15]) такие эффекты. Удобно поэтому выделять из полного измеряемого тока $I = I_{\text{con}} + I_C$ вклад I_{con} от конвективных токов в пленке (I_C — емкостной ток). Такая методика предложена в [9,18].

Цель работы заключается в изучении зависимостей $I_{\text{con}}(V_g)$ в актуальном диапазоне температур $T = 420\text{--}470\text{ K}$ и в широком диапазоне разверток $\beta_V = 1\text{--}1000\text{ мВ/с}$, вплоть до $\beta_V \approx 0.5\text{ мВ/с}$. Будет показано, что на $I_{\text{con}}(V_g)$, в отличие от обычных $I(V_g)$, пик натрия расщепляется. На начальных участках „быстрых“ $I_{\text{con}}(V_g)$ замечен квазистационарный режим, а в диапазоне $\beta_V = 1\text{--}10\text{ мВ/с}$ происходит переход к более равновесному режиму, так что при $\beta_V < 1\text{ мВ/с}$ и $T \approx 470\text{ K}$ наблюдается стабилизация формы пиков нормированных ДВАХ $\tilde{I}_{\text{con}}(V_g) = I_{\text{con}}/\beta_V C_{\text{ox}}$ конвективных токов.

[¶] E-mail: sgd@ms.ire.rssi.ru

2. Выделение конвективных токов

$I_{\text{con}}(V_g)$ из полной ДВАХ $I(V_g)$

В случае одномерной геометрии [9,18]

$$I_{\text{con}}(V_g) = \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{LF}}(V_g)} \left(I - C_{\text{LF}} \frac{dV_g}{dt} \right), \quad (1)$$

где $C_{\text{LF}}(V_g)$ — низкочастотная (НЧ) емкость структуры без ионов $C_{\text{LF}} = \frac{C_{\text{ox}}C_S}{C_{\text{ox}}+C_S}$, где C_S — емкость полупроводника, включая и емкость поверхностных состояний (ПС) на границе раздела (ГР) полупроводник–окисел. Вклад I_{con} определяется средним по пленке конвективным током:

$$I_{\text{con}} = \frac{S}{d} \int_0^d j(x) dx, \quad (2)$$

где $j(x) = \rho(x)v(x)$ — плотность конвективного тока, $\rho(x)$ и $v(x)$ — плотность и скорость зарядов в пленке, $x = 0$ на ГР окисла с металлом, а $x = d$ на ГР с полупроводником. Емкостной делитель $C_{\text{ox}}/C_{\text{LF}}$ описывает деление напряжения между пленкой и полупроводником. Формула (1) справедлива, если обе ГР являются блокирующими $j(0) = j(d) = 0$, а емкость $C_{\text{LF}}(V_g)$ квазиравновесна (т.е. квазиравновесна электронная подсистема в полупроводнике и на ПС) [9,17]. В таком случае (1) верна и для неравновесных токов в пленке (см. [9]).

Концентрация N_S при этом определяется по формуле

$$N_S = \frac{1}{q\beta_V S} \int_{V_{g0}}^{V_{g1}} I_{\text{con}}(V_g) dV_g, \quad (3)$$

где V_{g0} и V_{g1} выбираются далеко за пределами ионного пика, там, где $I(V_g) \approx \beta_V C_{\text{LF}}(V_g)$, т.е. $I_{\text{con}}(V_g) \approx 0$, а ионы локализованы вблизи ГР ($q > 0$ — элементарный заряд) (см. [9]). Заметим, что в традиционном методе „вычитания“ [1,2] (с синхронными измерениями $I(V_g)$ и $C_{\text{LF}}(V_g)$ [13,19]) для определения N_S делитель $C_{\text{ox}}/C_{\text{LF}}$ в (1) и (3) не учитывают [2–5,10–13,19], хотя связанные с ним „поправки“ могут достигать ~ 10 –100% в области провала [9,18]. Равенство $C_{\text{ox}}/C_{\text{LF}} \approx 1$ достигается лишь при высоких температурах $T \gtrsim 300^\circ\text{C}$ [4,5]. Ионный пик и емкостной провал разнесены в образцах с большим „фиксированным“ (см. [5]) зарядом $Q_+ \approx (10^{11}–10^{12}) \text{ см}^{-2}$ (когда сдвиг провала $\Delta V_g \gtrsim 1 \text{ В}$), однако такой заряд создает дополнительный потенциальный рельеф и, возможно, ионные ловушки, что влияет на форму ДВАХ. Отметим также, что синхронные измерения ДВАХ $I(V_g)$ и НЧ вольт-фарадных характеристик (ВФХ) $C_{\text{LF}}(V_g)$ позволяют выявлять дополнительные небольшие пики тока $I_{\text{con}}(V_g)$ в области провала и тогда, когда вклад от них не проявляется в явном виде на ДВАХ $I(V_g)$ [18].

При реальных измерениях с помощью (1), (3) необходим контроль за равновесностью электронной подсистемы полупроводника [17,20,21] и, возможно, учет токов через ГР с полупроводником [22].

3. Эксперимент

При измерениях использовались образцы $p\text{-Si(B)}(100)\text{-SiO}_2\text{-Mo}$, полученные сухим окислением пластин Si (после предварительной очистки реактора) с удельным сопротивлением $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при $T \approx 975^\circ\text{C}$, площадь электрода $S \approx 4.41 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ определялась с помощью микроскопа, а толщина окисла $d \approx 800 \text{ \AA}$ по емкости в режиме сильного обогащения, когда $C_{\text{LF}} \approx C_{\text{ox}} = 192.9 \text{ пФ}$.

Синхронные измерения ДВАХ и НЧ ВФХ проводились на автоматизированной экспериментальной установке с вакуумным криостатом [17,18,23] при $T = 420$ – 470 К и $|\beta_V| = 0.5$ – 80 мВ/с ; частота измерения емкости $f \approx 1 \text{ кГц}$. Для подготовки образца к измерениям производится его поляризация (т.е. на образец подается поляризующее напряжение $V_g = V_p > 0$, при котором он выдерживается в течение определенного времени t_p) или деполяризация ($V_d < 0$ и t_d). При этом ионы дрейфуют и затем „прижимаются“ полем к ГР с полупроводником или с металлом.

На рис. 1 представлены данные совместного измерения ДВАХ и НЧ ВФХ для поляризации (кривые 1 и 2 соответственно) и деполяризации (кривые 3 и 4) образца при $T = 470 \text{ К}$. На вставке приведены зависимости дифференциальной емкости $C(V_g)$ (частота тестирующего сигнала 1 кГц , амплитуда 40 мВ , $T = 270 \text{ К}$) для деполяризованной (кривая *a*), т.е. без ионов, и поляризованной (кривая *b*), т.е. с ионами на ГР Si–SiO₂, структуры; для измерений $C(V_g)$ использовался цифровой мост Е7-14.

Измерения проводились в следующей последовательности: после деполяризации структуры при $V_d = -2 \text{ В}$, $t_d = 200 \text{ с}$ и $T = 470 \text{ К}$ образец при том же $V_g = V_d$ охлаждался до $T = 270 \text{ К}$, и зависимость $C(V_g)$ снима-

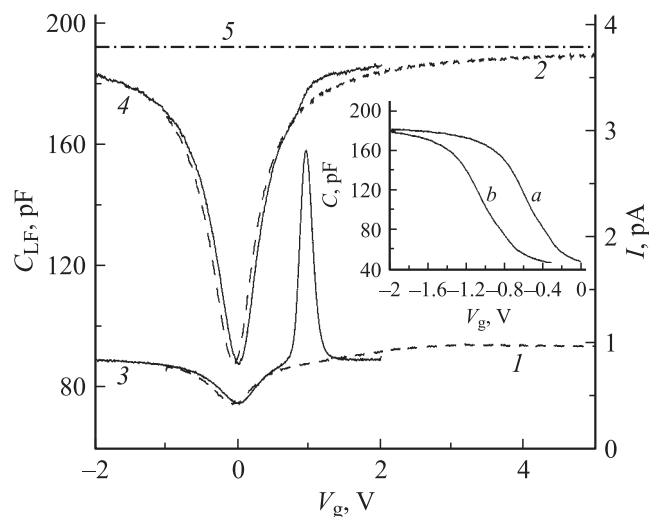


Рис. 1. Синхронные измерения ДВАХ $I(V_g)$ (1, 3) и НЧ ВФХ $C_{\text{LF}}(V_g)$ (2, 4) Si-МОП-структуры для процессов поляризации (1, 2) и деполяризации (3, 4) образца при $T = 470 \text{ К}$ и $|\beta_V| = 5 \text{ мВ/с}$; 5 — емкостной ток окисла $I_0 = \beta_V C_{\text{ox}}$. На вставке — ВФХ $C(V_g)$ деполяризованного (*a*) и поляризованного (*b*) образца, $T = 270 \text{ К}$.

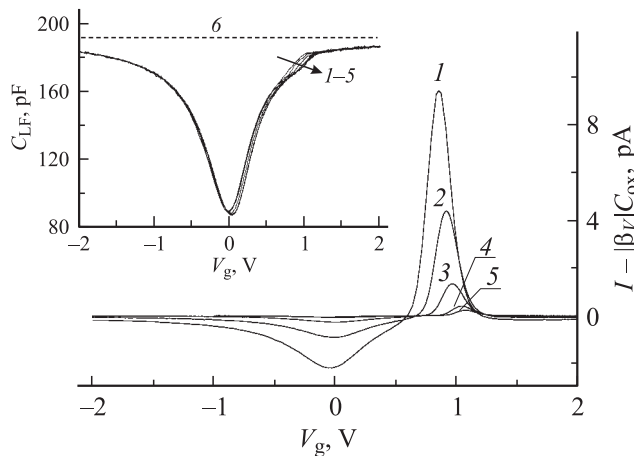


Рис. 2. ДВАХ Si-МОП-структуры $I(V_g)$ (деполяризация) при различных скоростях развертки $|\beta_V|$, мВ/с: 1 — 23.4, 2 — 9.7, 3 — 3.1, 4 — 0.85, 5 — 0.46 и $T = 470$ К. НЧ ВФХ структуры $C_{LF}(V_g)$ на вставке измерены совместно с ДВАХ; 6 — уровень, соответствующий величине емкости окисла C_{ox} .

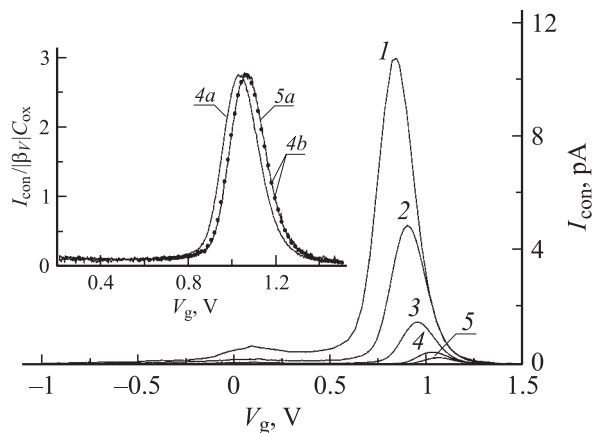


Рис. 3. Конвективные токи ионов $I_{con}(V_g)$ в слое SiO_2 (деполяризация) при различных $|\beta_V|$, мВ/с: 1 — 23.4, 2 — 9.7, 3 — 3.1, 4 — 0.85, 5 — 0.46 и $T = 470$ К. На вставке — нормированные на $I_0 = |\beta_V|C_{ox}$ пики ионных токов для самых низких скоростей развертки $|\beta_V|$, мВ/с: 4a — 0.85; 5a — 0.46; 4b — это пик 4a, совмещенный с 5a.

лась на развертке с $\beta_V = -5$ мВ/с (кривая *a* на вставке). Далее образец при $V_g = V_d$ нагревался до $T = 470$ К, после чего синхронно измерялись $I(V_g)$ и $C_{LF}(V_g)$ (кривые 1 и 2 на рис. 1) на развертке с $\beta_V = 5$ мВ/с (процесс поляризации). Затем проводилась поляризация при $V_p = 5$ В, $t_p = 20$ мин, $T = 470$ К, образец при том же $V_g = V_p$ охлаждался до $T = 270$ К, и зависимость $C(V_g)$ снималась на развертке с $\beta_V = -5$ мВ/с (кривая *b* на вставке). После этого структура вновь нагревалась до $T = 470$ К при $V_g = 3$ В, и зависимости $I(V_g)$ и $C_{LF}(V_g)$ (кривые 3 и 4 на рис. 1) синхронно снималась на развертке с $\beta_V = -5$ мВ/с (процесс деполяризации). Для сравнения отмечен уровень емкостного тока пленки окисла $I_0 = \beta_V C_{ox}$.

Такая же процедура подготовки образца к измерениям использовалась и далее. Отметим, что в конце поляризации стационарные токи утечек составляли $\sim 1-2 \cdot 10^{-14}$ А (а их плотности $\sim (2-4.5) \cdot 10^{-12}$ А/см²); перед началом измерений (процесс деполяризации) стационарные токи были меньше 10^{-14} А (см. также [23]).

Данным рис. 1 соответствует, по методу (3), концентрация ионов $N_S = 1.9 \cdot 10^{11}$ см⁻². При этом только часть из них $\tilde{N}_S \approx 1.6 \cdot 10^{11}$ см⁻² приходится на область $V_g = 0.2-2$ В самого пика. Для сравнения концентрация $N_S^C = \epsilon \Delta V_g / qd$ по сдвигу ВФХ [5], в центральной их части (см. вставку): $N_S^C = 1.3 \cdot 10^{11}$ см⁻². Отличия N_S от N_S^C традиционно связывают с перезарядкой медленных ПС в методе ВФХ [4,5].

Рис. 2 иллюстрирует влияние скорости развертки, в пределах от $\beta_V = -23.4$ мВ/с (кривая 1) до $\beta_V = -0.46$ мВ/с (кривая 5), на ДВАХ деполяризации при $T = 470$ К; токи отсчитываются от I_0 . На вставке приведены синхронные измерения НЧ ВФХ.

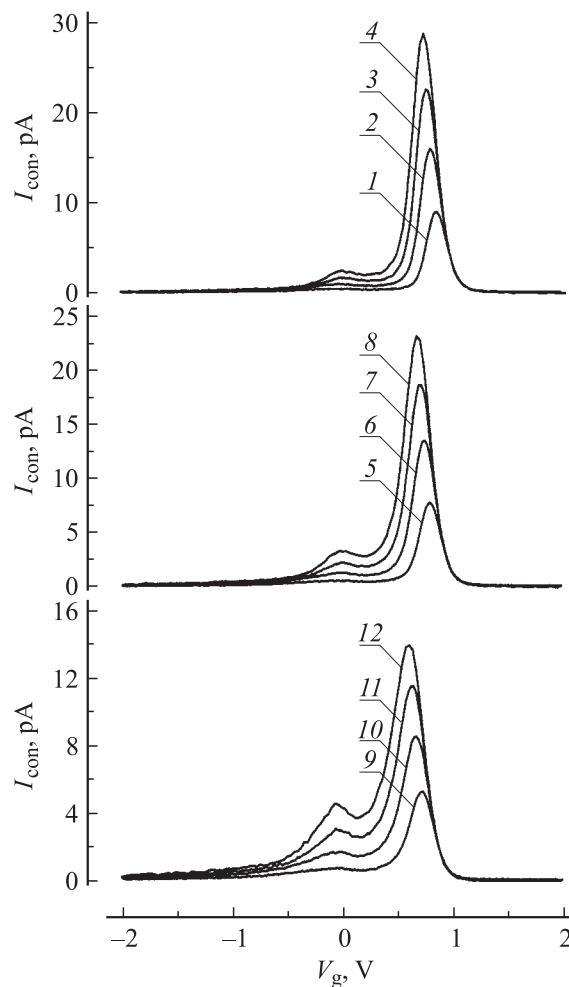


Рис. 4. Конвективные токи ионов $I_{con}(V_g)$ (деполяризация) при различных развертках $|\beta_V|$, мВ/с: 1, 5, 9 — 20, 2, 6, 10 — 40; 3, 7, 11 — 60; 4, 8, 12 — 80 и температурах T , К: 1-4 — 470, 5-8 — 445, 9-12 — 420.

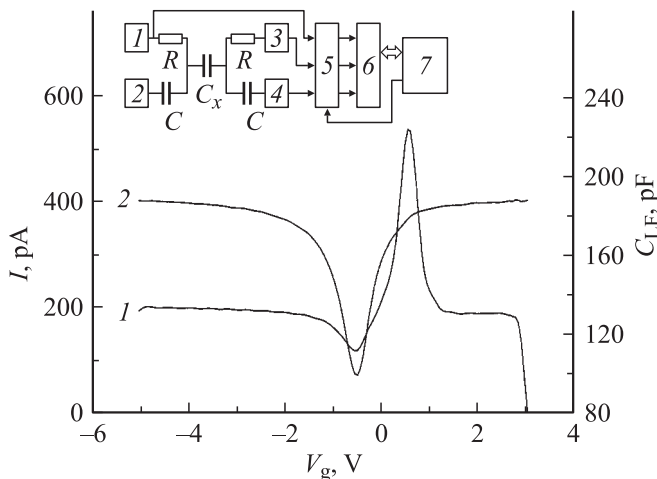


Рис. 5. Синхронные измерения ДВАХ конвективных токов $I_{\text{con}}(V_g)$ (1) и НЧ ВФХ $C_{\text{LF}}(V_g)$ (2) Si-МОП-структуры (деполяризации) при $T = 470$ К и $|\beta_V| = 1.04$ В/с. На вставке — функциональная схема синхронных измерений ДВАХ и НЧ ВФХ на быстрых развертках: 1 — генератор линейно изменяющегося напряжения, 2 — генератор гармонического сигнала, 3 — преобразователь ток-напряжение, 4 — резонансный усилитель, 5 — устройства выборки-хранения, 6 — плата аналогового ввода-вывода, 7 — персональный компьютер; R и C образуют развязывающие RC -цепи; C_x — образец.

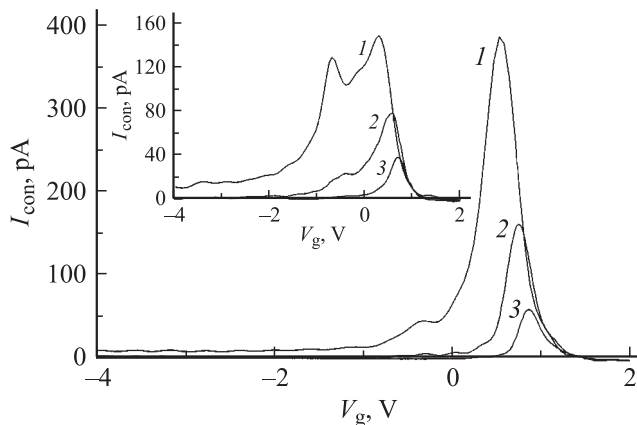


Рис. 6. Конвективные токи ионов $I_{\text{con}}(V_g)$ (деполяризация) на быстрых развертках $|\beta_V|$, В/с: 1 — 1.04, 2 — 0.302, 3 — 0.09 при $T = 470$ К. На вставке — $I_{\text{con}}(V_g)$ при $T = 420$ К.

Конвективные ионные токи $I_{\text{con}}(V_g)$ (ДВАХ конвективных токов) в пленке окисла, выделенные, по данным рис. 2, из ДВАХ $I(V_g)$, представлены на рис. 3. Нормировка самых „медленных“ кривых 4 и 5 на емкостной ток окисла $I_0 = |\beta_V|C_{\text{ox}}$ приведена на вставке (кривые 4а и 5а). Смещение пика 4а на $\Delta V_g = +30$ мВ (до кривой 4б) показывает, что формы этих (и только этих) двух пиков практически не отличаются. Величина сдвига соответствует (приведенному к ГР Si-SiO₂) заряду около $-8 \cdot 10^9$ см⁻², т.е. $\sim 4\%$ от N_S . Концентрации ионов N_S (по формуле (3)) для обсуждаемых кривых совпадают

в пределах $\pm 5\%$. Да и эти отличия связаны большей частью со вкладами от „хвостов“ пиков, которые тянутся и за пределами измеряемого диапазона V_g . С понижением T обсуждаемый вклад может достигать $\sim 10\%$. Заметим, что начальные уровни токов на рис. 3, не превышают 4% от $I_0 = |\beta_V|C_{\text{ox}}$.

На рис. 4 представлено семейство $I_{\text{con}}(V_g)$ деполяризации при различных температурах и развертках. Как видно из этого рисунка (и рис. 2), в диапазоне температур $T = 420$ – 470 К и разверток $|\beta_V| = (10$ – $80)$ мВ/с на начальных участках $I_{\text{con}}(V_g)$ наблюдается огибающая (при $|\beta_V| < 10$ мВ/с огибающая отсутствует). Кроме того, с ростом $|\beta_V|$ появляются и нарастают вторые пики на $I_{\text{con}}(V_g)$, которые на обычных ДВАХ $I(V_g)$ незаметны из-за маскирующего влияния емкостного провала.

Для дальнейшего изучения вторых пиков нужны быстрые развертки $|\beta_V| \gtrsim 0.1$ В/с. Однако быстродействие установок [18,23] ограничено скоростью регистрации емкости структуры цифровым мостом и составляет 3–5 оцифрованных измерений в секунду. Поэтому для больших скоростей ~ 0.1 – 1 В/с была дополнительно развита методика, блок-схема которой представлена на вставке рис. 5. Она основана на том же принципе, что и [18,23], но цифровой измеритель емкости заменен схемой из [17], а цифровые вольтметры (для регистрации токов и напряжений) заменены платой многоканального аналогового ввода/вывода. Для синхронных измерений тройки значений V_g , I и C_{LF} в схему измерений введены три устройства выборки-хранения, которые управляются по сигналу от персонального компьютера через параллельный принтерный порт. На рис. 5 представлены совместные измерения ДВАХ конвективных токов $I_{\text{con}}(V_g)$ (1) и НЧ ВФХ (2) (процесс деполяризации) на быстрой развертке $|\beta_V| = 1.04$ В/с и $T = 470$ К. Заметим, что начальный рост тока (за время ~ 20 мс) на ДВАХ связан с откликом адаптированного для быстрых измерений преобразователя ток-напряжение [23] на старт развертки.

Эта же схема использовалась для определения $I_{\text{con}}(V_g)$ деполяризации на быстрых развертках $|\beta_V| = 0.1$ – 1 В/с (кривые 1–3 на рис. 6) при $T = 470$ и 420 К (вставка). Как видно из рисунка, при $T = 420$ К и $|\beta_V| \approx 1$ В/с (кривая 1 на вставке) второй пик содержит уже $\sim 50\%$ общего заряда.

4. Обсуждение

Обсудим литературные данные и полученные результаты.

4.1. Калий и водород

Большая часть вторых пиков на (обычных) ДВАХ ионных токов $I(V_g)$ в термических пленках SiO₂ [4,5,11,19,24] наблюдалась при высоких $T > 250^\circ\text{C}$ (обычно $T \approx 300^\circ\text{C}$) на образцах с металлическим электродом, который наносился путем испарения из

раскаленного источника. В таких условиях вторые пики связаны с ионами K^+ [5,12], и они исчезают [11] при переходе к другим способам нанесения металла [5,11,25]. В аналогичных случаях наблюдаются вторые ионные пики и в экспериментах по термостимулированной деполаризации (ТСД) [26–28]. Природа таких пиков (ионы K^+) подтверждается измерениями на преднамеренно загрязненных калием образцах [11,27], хотя присутствие K влияет на пик Na^+ и наоборот [11]. Нет противоречий и с времяпролетными экспериментами [29] по определению подвижности ионов. Таким образом, высокотемпературные пики традиционно связывают с ионами K^+ [5,30,31]. Ионы Li^+ в обычных образцах встречаются лишь случайно [5,30,31], к тому же ГР Si–SiO₂ для них проницаема.

Данные по подвижности водорода весьма противоречивы. Подозрительно „быстрые“ [14] процессы в экспериментах по ТОПЗ (токи, ограниченные пространственным зарядом) [32] связаны, как оказалось [33], с Na, попадающим в окисел из химикатов, а „медленные“ [14] процессы обусловлены перезарядкой ловушек (т.е. электронными токами) [34]. Аномальные пики наблюдались в низкотемпературных окислах [35], а в структурах кремний-на-изоляторе (или близких к ним по свойствам) отмечалась аномальная поляризация, однако в обычных образцах такие эффекты отсутствуют [36]. В образцах с поли-Si-электродами наблюдались вторые пики ДВАХ, но связаны они с выделением Na^+ из поли-Si, а не с H^+ (хотя водород и электронные ловушки оказывают влияние на эти процессы) [37], и в обычных структурах такие пики также отсутствуют. С другой стороны, в работе [38] наблюдались низкотемпературные ($T < 0^\circ C$) пики ТСД, которые авторы связывают с H^+ .

Водород играет определяющую роль в технологии пассивации ПС [5,39,40], и его много даже в „сухих“ окислах [39–42]. Однако для активации электрохимических процессов с H (при низких температурах) необходимы заметные воздействия на структуру. Предполагается, что H^+ может выделяться в радиационных процессах [43,44], а генерация водорода при пропускании тока через окисел возможна при больших энергиях электронов $E \gtrsim 2$ эВ [45,46], для разогрева которых требуются поля $\mathcal{E} \gtrsim 2$ МВ/см (с ростом полей и энергий развиваются, конечно, и другие процессы, не связанные с H [5,29,39,46]). Атомарный нейтральный водород H^0 играет особую роль, так как процессы пассивации (депассивации) P_b -центров ($\equiv Si\bullet$, где \bullet — неспаренный электрон, см. тематический выпуск [47]) с H^0 могут идти с низкой энергией активации [48–50]. Поэтому в структурах с активным металлом в качестве электрода [40] депассивация ПС при изменениях T возможна даже при комнатных температурах [48] (в технологии пассивации ПС в МОП-структурах используются более высокие $T > 300^\circ C$ [5,39,40]). В обсуждаемых процессах не исключено образование, кроме P_b , и других типов дефектов [40,50].

При „низких“ температурах $T \lesssim 200^\circ C$ эти явления (в хороших термических окислах) протекают относи-

тельно медленно и проявляются в измерениях в виде небольших обычно изменений величины и формы $C(V_g)$ (из-за быстрых и медленных ПС) и сдвигов характеристик (из-за заряда вблизи ГР Si–SiO₂). Информация о появлении при этом регулярных пиков токов отсутствует.

4.2. Натрий

На ранних этапах технологии связанный (при окислении) в решетке SiO₂ нейтральный натрий Na^0 сопоставляли с оптическими ловушками 2.4 эВ [39,51], однако при улучшении технологии эти ловушки практически (до уровня $\sim 10^{12}$ см⁻³ [52]) исчезают [39,51,52]. Другие оптические уровни Na не обнаружены.

Нейтрализация заряда Na^+ при инжекции электронов в окисел заметна лишь при низких температурах $T < 160$ К [53,54]; однако обеспечивают эту нейтрализацию некулоновские ловушки [54]. Кроме того, при низких температурах электроны захватываются и на другие, не связанные с Na, мелкие центры [39,51,55], так что нейтрализация Na^+ может быть эффективной за счет других ловушек [56]. Во всяком случае, глубоких центров с $E_t \approx 2$ эВ в окисле натрия не образует [54], и нейтрализация Na^+ при комнатной температуре не наблюдается [53,54,57].

Наличие доступных электронных уровней у подвижных ионов в окисле должно бы приводить [57], как и в электролитах [58], к характерным стационарным токам („утечкам“), когда ионы (атомы) дрейфуют (диффундируют) к границам, где они нейтрализуются (де-нейтрализуются) за счет туннельного обмена зарядами с соседними областями (или других механизмов). При этом очередной ион вступает в игру, а ток возрастает ступенькой, когда уровень иона E_t попадает в пределы $\sim kT$ от уровня Ферми E_F „электрода“ $\eta = |E_t - E_F|/kT \approx 1$ (иначе токи экспоненциально малы). Этот параметр η можно менять за счет V_g или T . В сильном электролите это нетрудно, а вот в МОП-структурах эффекты такого рода не наблюдаются [57]. Боровская энергия электрона в SiO₂ мала ($E_B \approx 0.9$ эВ при эффективной массе $m^* = m_0$, где m_0 — масса свободного электрона), однако химически активный натрий может и не создавать даже таких ($E_t \approx 1$ эВ) уровней в окисле [57]. Более мелкие уровни присутствуют в окисле и без Na, но заметное их заполнение возможно лишь при низких температурах [55]. Возможность обнаружения обсуждаемых эффектов все же рассматривается [59].

Для борьбы с ионизованным в пленках SiO₂ натрием [5,30,54–56] используются пассивирующие покрытия, блокирующие пленки и хлорное окисление [5,30,39,40]. Механизм пассивации (нейтрализации и демобилизации) Na^+ при хлорном окислении связан с образованием хлорной фазы в SiO₂ [60], вкрапления которой имеют размеры (100–1000) Å и расположены на таких же расстояниях от ГР с Si (по электронному микроскопу). Для полной пассивации требуется большое количество

хлора [30,39,60–62], $\sim 10^4$ атомов Cl на ион Na^+ [61]. Временная задержка этого процесса связана, возможно, с боковой диффузией Na^+ между островками фазы до захвата [62]. Механизм нейтрализации Na^+ на расстояниях $\gtrsim 100 \text{ \AA}$ [30,39] от ГР с Si до конца не ясен; гипотеза о роли связанных с хлорной фазой дырочных уровней развития не получила [39,63,64]. Заметим, что небольшая $\sim 20\%$ нейтрализация наблюдалась в [62] и в отсутствие Cl.

Нейтрализованный Na проявляется в виде высоко-температурных пиков ТСД [62], а о его (эффективной) нейтрализации судят по сдвигу высокочастотных ВФХ (после подгонки Na к ГР) при комнатной температуре. Однако ВФХ эти сильно, на 1–10 В, растянуты из-за неоднородностей на ГР с Si. Не ясно, как в таких измерениях сказывается сильная неоднородность и какой вклад в нейтрализацию дает перезарядка медленных ПС. Во всяком случае, методы ДВАХ и ВФХ дают разные N_S из-за медленных ПС [4–5,13]. Заметим, что и в [28] нейтрализация наблюдалась в условиях сильной неоднородности.

В литературе неоднократно отмечалось, что Na (при $N_S \lesssim 10^{12} \text{ см}^{-2}$) не создает истинных (быстрых и медленных) ПС на ГР Si–SiO₂ [34,53,54,65–67], однако ПС возникают при термополевой обработке (ТПО), в особенности при отрицательной ($V_g < 0$) ТПО (ОТПО), образца [66,67]. Использование жестких и длительных режимов поляризации приводит, кроме того, к сильно неоднородному распределению Na^+ вдоль ГР [5,65,68]; натрий декорирует дефектные области [5]. Сопутствующие неоднородности потенциала „растягивают“ ВФХ и дают ложные ПС [5,65,67,68], которые можно отличить от истинных по частотной дисперсии емкости [69]. Трудности в определении заряда в окисле в такой ситуации отмечались в [62,67].

Натрий создает узкую ($< 10 \text{ мэВ}$) мелкую (20–30 мэВ) примесную зону в кремнии, которая сливается с зоной проводимости кремния при больших $N_S \approx 10^{12} \text{ см}^{-2}$ [70,71]. Однако представления, что все ионы Na^+ локализованы близко $\sim 4 \text{ \AA}$ от ГР, не оправдались [54,71,72]. Количественный анализ затруднен из-за перезарядки медленных ПС [72], а ионы Na^+ , как показывают наиболее точные методы на основе внутренней фотоэмиссии [73], локализованы гораздо дальше, на $\lesssim 50 \text{ \AA}$ от ГР с Si (на ГР с металлом локализация более сильная) [54,74]. Рост „хвостов“ ПС отмечался при больших $N_S \approx (2–3) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ [54,67], но это, вероятно, также связано с кулоновскими состояниями в Si [67], которые создаются „скоплениями“ (числом 2–3) [5,67] ионов в окисле. Заметим, что многократная подгонка Na^+ к ГР приводит к деградации (появлению остаточных ловушек) [54,67,75].

Модели с неравновесным ионным транспортом, без поверхностных ионных ловушек, для описания пиков ТСД и ДВАХ натрия предлагались в [15,76]. Однако мелкие, не проявляющиеся в виде отдельного пика, ионные ловушки на ГР с Si существовать могут [77].

4.3. Результаты

Расщепление пика Na^+ на ДВАХ ранее, по-видимому, не наблюдалось. Да и в настоящей работе второй пик выявлен лишь в результате обработки, после выделения конвективных токов $I_{\text{con}}(V_g)$ из полной ДВАХ. Изменения ПС в течение измерений малы, судя по небольшим изменениям ВФХ (рис. 2).

Движение зарядов в окисле изменяет распределение потенциала и проявляется в виде характерных деформаций ВФХ в области первого пика (рис. 2). Однако в области второго пика такие деформации не наблюдаются. В этом смысле первый пик можно назвать „заряженным“, а второй „нейтральным“. Эта кажущаяся „нейтральность“ может быть связана с локальными или импульсными токами, т.е. с процессами, когда при прохождении тока заметный, способный повлиять на ВФХ, средний заряд в окисле не появляется. Одним из вариантов (см. [22]) может быть процесс денейтрализации ионов, сопровождающийся электронными токами через ГР с Si. Нейтрализация в таком случае связана с эффективными электронными ловушками (неизвестной природы) в области ГР. Не ясна, например, роль дипольных „пятен“ [78,79], хотя значительные $> 0.1 \text{ эВ}$ неоднородности барьера на ГР с Si наблюдаются [80]. Анализ обсуждаемых вопросов требует более сложной обработки эксперимента [22] и дополнительных исследований.

Огибающие на начальных участках ДВАХ в [15] связаны, как и весь расчет, с неравновесным перемещением центроида ионов, однако в реальных образцах нельзя исключить влияние ионных ловушек (на двух ГР) и других факторов. Необходимы дальнейшие расчеты.

Еще один, медленный, режим транспорта на малых $\beta_V < 1 \text{ мВ/с}$ развертках (см. вставку на рис. 3) связан, на наш взгляд, с переходом к более равновесным, в области пиков по крайней мере, распределению ионов. В [15] возможность такого режима не просматривается. Здесь также необходима теоретическая поддержка.

5. Заключение

В работе проводились совместные измерения ДВАХ и ВФХ МОП-структур в диапазоне температур $T = 420–470 \text{ К}$ и разверток $\beta_V = 1–1000 \text{ мВ/с}$, вплоть до $\beta_V \approx 0.5 \text{ мВ/с}$. Из обычных ДВАХ $I(V_g)$ выделялись (см. 1) ДВАХ конвективных токов $I_{\text{con}}(V_g)$, на которых в отличие от обычных $I(V_g)$ заметно расщепление пика натрия (рис. 3, 4, 6). На начальных участках „быстрых“ $\beta_V \gtrsim 10 \text{ мВ/с}$ ДВАХ наблюдается, в виде огибающих семейства ДВАХ $I_{\text{con}}(V_g)$, квазистационарный режим, когда ток не зависит от развертки β_V и определяется напряжением V_g . В области $\beta_V = 1–10 \text{ мВ/с}$ происходит переход к новому более равновесному режиму, который при $\beta_V < 1 \text{ мВ/с}$ и $T \approx 470 \text{ К}$ (см. вставку на рис. 3) проявляется как стабилизация формы пиков нормированных ДВАХ $\tilde{I}_{\text{con}}(V_g) = I_{\text{con}}/\beta_V C_{\text{ox}}$ конвективных токов.

Список литературы

- [1] M. Yamin. IEEE Trans. Electron. Dev., **ED-12** (3), 88 (1965).
- [2] D.R. Kerr. *Proc. Int. Conf. on the Properties and Use of MIS Structures*, ed. by J. Bovel (Grenoble, France, 1969) p. 303.
- [3] N.J. Chou. J. Electrochem. Soc., **118** (4), 601 (1971).
- [4] M. Kuhn, D.J. Silversmith. J. Electrochem. Soc., **118** (6), 966 (1971).
- [5] E.R. Nicollian, J.R. Brews. *MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) Physics and Technology* (N.Y., J. Wiley & Sons, 1982).
- [6] С.Г. Дмитриев, Ю.В. Маркин. ФТП, **34** (8), 970 (2000).
- [7] С.Г. Дмитриев, Ю.В. Маркин. ФТП, **35** (2), 192 (2001).
- [8] С.Г. Дмитриев, Ю.В. Маркин. ФТП, **36** (2), 205 (2002).
- [9] С.Г. Дмитриев, Ю.В. Маркин, В.Е. Сизов. РЭ, **51** (2), 133 (2006).
- [10] H.M. Przewlocki, W. Marciniak. Phys. Status. Solid. A, **29** (1), 265 (1975).
- [11] A.G. Tangena, N.F. de Rooij, J. Middelhoek. J. Appl. Phys., **49** (11), 5576 (1978).
- [12] G.F. Derbenwick. J. Appl. Phys., **48** (3), 1127 (1977).
- [13] L. Stauffer, T. Willey, T. Tiwald, R. Hance, P. Rai-Choudhury, D.K. Schroder. Sol. St. Technol., **38** (8), S3 (1995).
- [14] S.R. Hofstein. IEEE Trans. Electron. Dev., **ED-13** (2), 222 (1966).
- [15] K. Yamashita, T. Hino. Jpn. J. Appl. Phys., **21** (10), 1437 (1982).
- [16] Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. ФТП, **31** (12), 1468 (1997).
- [17] С.Г. Дмитриев, Ю.В. Маркин. В.Е. Сизов. РЭ, **51** (6), 763 (2006).
- [18] С.Г. Дмитриев, Ю.В. Маркин, В., В.М. Носырев. ПТЭ, **4**, 140 (2001).
- [19] G. Greeuw, M.W. Hillen, G.H.P. Könke. Rev. Sci. Instrum., **53** (9), 1452 (1982).
- [20] С.Г. Дмитриев, Ю.В. Маркин. РЭ, **49** (8), 978 (2004).
- [21] С.Г. Дмитриев, Ю.В. Маркин. РЭ, **49** (8), 984 (2004).
- [22] С.Г. Дмитриев, Ю.В. Маркин. РЭ, **48** (3), 345 (2003).
- [23] С.Г. Дмитриев, Ю.В. Маркин, В.М. Носырев, В.Е. Сизов. РЭ, **52** (1), 85 (2007).
- [24] H.M. Przewlocki, W. Marciniak. J. Electrochem. Soc. **123** (8), 1207 (1976).
- [25] R.K. Waits, J. Vac. Sci. Technol. A, **18** (4), 1736 (2000).
- [26] T.W. Hickmott. J. Appl. Phys., **46** (6), 2583 (1975).
- [27] P.K. Nauta, M.W. Hillen. J. Appl. Phys., **49** (5), 2862 (1978).
- [28] T. Hino, K. Yamashita. J. Appl. Phys., **50** (7), 4879 (1979).
- [29] J.F. Verwey, E.A. Amerasekera, J. Bisschop. Rep. Prog. Phys., **53** (10), 1297 (1990).
- [30] R.J. Kriegler. Denki Kagaku, **41** (7), 466 (1973).
- [31] M.W. Hillen, J.F. Verwey. In: *Instabilities in Silicon Devices: Silicon Passivation and Related Instabilities*, ed. by G. Barbottin, A. Vapaille (Amsterdam, Elsevier Science Publishers B. V., 1986) p. 403.
- [32] S.R. Hofstein. Appl. Phys. Lett., **10** (10), 291 (1967).
- [33] B. Yurash, В.Е. Deal. J. Electrochem. Soc., **115** (11), 1191 (1968).
- [34] S.R. Hofstein. Sol. St. Electron., **10** (7), 657 (1967).
- [35] N. Lifshitz, G. Smolinsky. J. Electrochem. Soc., **136** (8), 2335 (1989).
- [36] W.L. Warren, D.M. Fleetwood, J.R. Schwank, M.R. Shaneyfelt, B.L. Draper, P.S. Winokur, M.G. Knoll, K. Vanheusden, R.A.B. Devine, L.B. Archer, R.M. Wallace. IEEE Trans. Nucl. Sci., **NS-44** (6), 1789 (1997).
- [37] N.D. Young, A. Gill. Appl. Surf. Sci., **39** (1-4), 364 (1989).
- [38] M. Németh-Sallay, R. Szabó, I.C. Szép, P. Tüttö. Thin Sol. Films, **70** (1), 37 (1980).
- [39] А.П. Барабан, В.В. Булавинов, П.П. Коноров. *Электроника слоев SiO₂ на кремнии*. (Л., Изд-во ЛГУ, 1988).
- [40] P. Balk. Microelectronic Engin., **48**, 3 (1999).
- [41] A.G. Revesz. J. Electrochem. Soc., **126** (1), 122 (1979).
- [42] D.L. Griscom. J. Appl. Phys., **58** (7), 2524 (1985).
- [43] F.B. McLean. IEEE Trans. Nucl. Sci., **NS-27** (6), 1651 (1980).
- [44] F.B. McLean. IEEE Trans. Nucl. Sci., **NS-35** (6), 1178 (1988).
- [45] D.J. DiMaria, J.W. Stasiak. J. Appl. Phys., **65** (6), 2342 (1989).
- [46] J.H. Stathis, D.J. DiMaria. Appl. Phys. Lett., **61** (24), 2887 (1992).
- [47] Semicond. Sci. Technol., **4** (12) (1989).
- [48] L. Do Thanh, P. Balk. J. Electrochem. Soc., **135** (7), 1797 (1988).
- [49] K.L. Brower, S.M. Myers. Appl. Phys. Lett., **57** (2), 162 (1990).
- [50] E. Cartier, J.H. Stathis, D.A. Buchanan. Appl. Phys. Lett., **63** (11), 1510 (1993).
- [51] D.J. DiMaria. In: *Physics of SiO₂ and its Interfaces*, ed by S.T. Pantelides (N.Y., Pergamon Press, 1978) p. 160.
- [52] S.R. Butler, F.J. Feigl, Y. Ota, D.J. DiMaria. In: *Thermal and Photostimulated Currents in Insulators*, ed. by D.J. Smyth (N.Y., Electrochemical Society, 1976) p. 149.
- [53] D.J. DiMaria, J.M. Aitken, D.R. Young. J. Appl. Phys., **47** (6), 2740 (1976).
- [54] D.J. DiMaria. J. Appl. Phys., **52** (12), 7251 (1981).
- [55] T.H. Ning. J. Appl. Phys., **49** (12), 5997 (1978).
- [56] F.M. Fowkes, T.E. Burgess. Surf. Sci., **13** (1), 184 (1969).
- [57] R. Williams. J. Vac. Sci. Technol., **14** (5), 1106 (1977).
- [58] R. Williams. J. Vac. Sci. Technol., **13** (1), 12 (1976).
- [59] Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. ФТП, **33** (8), 962 (1999).
- [60] J. Monkowski, J. Stach, R.E. Tressler. J. Electrochem. Soc., **126** (7), 1129 (1979).
- [61] H. Frenzel, B.R. Singh, K. Haberle, P. Balk. Thin Sol. Films, **58** (2), 301 (1979).
- [62] J.H. Stagg, M.R. Boudry. J. Appl. Phys., **52** (2), 885 (1981).
- [63] L. Manchanda, J. Vasi, A.B. Bhattacharyya. Appl. Phys. Lett., **37** (8), 744 (1980).
- [64] Y.C. Cheng. In: *Modern problems of surface physics*, ed. I.J. Lalov (Sofia, Publishing House of the Bulgarian Academy of Sciences, 1981) p. 620.
- [65] D.J. Silversmith. J. Electrochem. Soc., **119** (11), 1589 (1972).
- [66] M.W. Hillen, D.G. Hemmes. Sol. St. Electron., **24** (8), 773 (1981).
- [67] E. Rosencher, R. Coppard. J. Appl. Phys., **55** (4), 971 (1984).
- [68] R. Castagne, A. Vapaille. Surf. Sci., **28** (1), 157 (1971).
- [69] C.C. Chang, W.C. Johnson. IEEE Trans. Electron. Dev., **ED-24** (10), 1249 (1977).
- [70] A. Hartstein, A.B. Fowler. Surf. Sci., **73** (1), 19 (1978).
- [71] Т. Андо, А. Фаулер, Ф. Стерн. *Электронные свойства двумерных систем* (М., Мир, 1985).
- [72] A.B. Fowler, A. Hartstein. Surf. Sci., **98** (1-3), 169 (1980).
- [73] V.K. Adamchuk, V.V. Afanas'ev. Progr. Surf. Sci., **41** (2), 111 (1992).

- [74] D.J. DiMaria. J. Appl. Phys., **48** (12), 5149 (1977).
- [75] Z. Shanfield. IEEE Trans. Nucl. Sci., **NS-30** (6), 4064 (1983).
- [76] K. Yamashita, M. Iwamoto, T. Hino. J. Appl. Phys., **20** (8), 1429 (1981).
- [77] M.W. Hillen. In: *The Physics of SiO₂ and its Interfaces*, ed. S.T. Pantelides (N.Y., Pergamon Press, 1978) p. 179.
- [78] С.Г. Дмитриев, Ю.В. Маркин. ФТП, **30** (7), 1231 (1996).
- [79] С.Г. Дмитриев, Ю.В. Маркин. ФТП, **32** (12), 1439 (1998).
- [80] D. Babić, E.H. Nicollian. J. Appl. Phys., **78** (7), 4516 (1995).

Редактор Л.В. Беляков

Sodium peak splitting on dynamic current-voltage characteristics of convective ion currents in metal-oxide-semiconductor structures

S.G. Dmitriev, Yu.V. Markin

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

Abstract Simultaneous measurements of dynamic current-voltage (I – V) and capacitance-voltage characteristics of metal-oxide-semiconductor structure in the temperature range $T = 420$ – 470 K and voltage sweep rates $\beta_V = 0.5$ – 1000 mV/s are presented. Convective currents in oxide $I_{\text{con}}-V$ are extracted from usual I – V ion current characteristics. Na^+ ion peaks on $I_{\text{con}}-V$ curves are splitted. In addition, initial parts of „fast“ $I_{\text{con}}-V$ curves for $\beta_V \gtrsim 10$ mV/s have an envelope curve, which reveals so some quasi-stationary regime of ionic transport. More equilibrium regime for slow rates $\beta_V < 1$ mV/s is seen as shape stabilization of convective current peaks. The nature of the second peak effective neutralization is discussed.