

УДК 621.315.592

Моделирование распределения водорода при инжекции электронов в пленках SiO₂ в сильных электрических полях

© Г.В. Гадияк

Институт вычислительных технологий Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

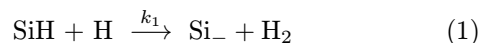
(Получена 19 апреля 1995 г. Принята к печати 12 мая 1996 г.)

Предлагается новая теоретическая модель для описания поведения водорода при инжекции электронов из контактов в тонких пленках SiO₂ в сильных полях. Горячие электроны выбивают с оборванных связей SiO₋, Si₋ водород, создавая ловушки для электронов и дырок. Выполнены расчеты по перераспределению водорода и накоплению заряда в SiO₂. Из обработки экспериментальных данных [3] определены сечения реакции образования водорода $\sigma_H \simeq 6 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ и частота фотогенерации водорода $\nu_{ph} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Дано объяснение накоплению аномального положительного заряда в пленке SiO₂.

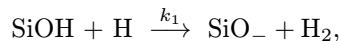
Водород играет важную роль в процессах роста термического окисла SiO₂ как пассивирующая примесь в кремниевых металл–окисел–полупроводник (МОП) структурах [1,2]. Насыщая оборванные связи кремния или кислорода, водород устраняет дефектные состояния в объеме и на границах раздела Si/SiO₂ и SiO₂/Me. Предполагают, что дефектные состояния играют ключевую роль в деградации приборов, сделанных на основе кремниевых МОП структур, поэтому важное значение имеет возможность предсказания эволюции профиля водорода в подзатворном диэлектрике. В [3] высказана идея, что разогретые в SiO₂ электроны могут вызывать перераспределение водорода, благодаря его выбиванию со связей и миграции к границе, создавая дефекты в объеме и на границе Si/SiO₂. Здесь же выполнены экспериментальные исследования распределения водорода в пленке для различных значений прошедшего заряда Q . Образование дефектов при инжекции горячих носителей уже рассматривалось в [4–8], а в [9] исследовалась миграция атомов водорода. При этом основная роль отводилась инжекции дырок, приводящей к ослаблению связей SiH на поверхности кремния и в прилегающем к ней слое SiO₂. В [10] аналогично [3] экспериментально исследовалось распределение водорода в SiO₂ и были получены 2 максимума концентрации водорода на поверхности SiO₂ и границе раздела Si/SiO₂. Определены предельные концентрации водорода в пленках SiO₂, выращенных разными способами. К сожалению, в литературе отсутствуют данные по теоретическому исследованию перераспределения водорода в Si/SiO₂/Al-структуре и сопоставлению с экспериментальными данными. В данной работе предложена вычислительная модель, учитывающая перераспределение водорода, реакции с водородом в твердом теле, создание новых ловушечных центров, захват носителей на них, рекомбинацию свободных носителей с захваченными на ловушки, влияние электрического поля на разогрев электронов.

Физическая модель

Будем предполагать, что в пленке SiO₂ имеется неоднородное распределение водорода с 2 максимумами в области Si/SiO₂ и SiO₂/Al [3,10]. Водород насыщает оборванные связи вида SiH или SiOH, которые могут возникать при термическом окислении кремния или при его водородной обработке. При миграции свободного водорода в пленке возможны реакции вида



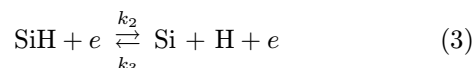
или



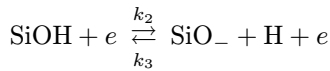
где Si₋ или SiO₋ представляют собой оборванные связи, которые являются нейтральными ловушками для носителей. Возможность реакций вида (1) проверялась расчетом методом квантовой молекулярной динамики, выполненным Ю.Н.Мороковым, с использованием полуэмпирического метода MINDO. При подходе водорода к SiH-комплексу возникает новая связь H₂. При этом выделяется кинетическая энергия, достаточная, чтобы разорвать связь SiH. Константу реакции (1) можно оценить по формуле

$$k_1(x, T) = 4\pi D_H(T) r_H \cdot \xi_1(x), \quad (2)$$

где D_H — коэффициент диффузии атомарного водорода, r_H — радиус взаимодействия атомарного водорода с SiH- или SiOH-комплексами ($\sim 1.0\text{--}2.0 \text{ \AA}$), $\xi(x)$ — параметр, выделяющий реакции в объеме и на поверхности. Генерация свободных атомов водорода осуществляется электронами, инжестированными в SiO₂ или созданными в результате фотогенерации и набравшими в электрическом поле энергию $\epsilon \geq \epsilon_{cr} = 1.5 \text{ эВ}$, или высокоэнергетичными фотонами. Здесь ϵ_{cr} — пороговая энергия, необходимая для разрыва связи SiH или SiOH в реакциях вида



или



с константами реакции

$$k_3(T, x) = 4\pi D_{\text{H}}(T) r_{\text{H}} \cdot \xi_3(x) \quad (4)$$

и

$$k_2(T, x) = \sigma_{\text{H}}(\varepsilon, x) v_d^e, \quad (5)$$

где v_d^e — дрейфовая скорость электронов, $\sigma_{\text{H}}(\varepsilon, x)$ — сечение реакции распада связи SiH, зависящее от энергии электрона пороговым образом:

$$\sigma_{\text{H}}(\varepsilon, x) = \begin{cases} \sigma_{\text{H}}^0 & \text{при } \varepsilon(x) \geq \varepsilon_{cr}, \\ 0 & \text{при } \varepsilon(x) < \varepsilon_{cr}. \end{cases} \quad (6)$$

Здесь учтена зависимость средней энергии электронов с расстоянием x от места инжекции по линейному закону

$$\varepsilon(x) \simeq a \cdot x$$

до момента выхода на насыщение ε_{sat} в данном электрическом поле E . Энергия насыщения ε_{sat} также линейно растет с полем E

$$\varepsilon_{\text{sat}} \simeq b \cdot E.$$

Оба закона следуют из расчетов [11,12], константы аппроксимации подгонялись под эти расчетные данные. Под обратной реакцией в (3) понимается возможность насыщения оборванных связей атомами водорода, причем предполагается, что эти реакции идут по-разному в объеме и на поверхности (параметр $\xi_3(x)$ — имеет разные значения для реакций в объеме и на поверхности). Отметим здесь же, что энергия связи SiH-комплекса около 1.5 эВ, в то время как для SiOH-комплекса — много больше. Поэтому в дальнейшем мы будем говорить только о SiH-комплексам и процессах в них.

Система уравнение для описанной выше модели имеет вид

$$\frac{\partial C_{\text{H}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\text{H}} \frac{\partial C_{\text{H}}}{\partial x} \right) + \sigma_{\text{H}}(\varepsilon, x) v_d^e n C_{\text{SiH}} + \nu_{\text{ph}} C_{\text{SiH}} - k_1(x) C_{\text{SiH}} C_{\text{H}} - k_3(x) C_{\text{H}} C_{\text{Si}_-}, \quad (7)$$

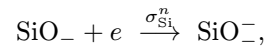
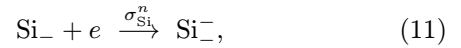
$$\frac{\partial C_{\text{SiH}}}{\partial t} = -\sigma_{\text{H}}(\varepsilon, x) v_d^e n C_{\text{SiH}} - \nu_{\text{ph}} C_{\text{SiH}} - k_1(x) C_{\text{SiH}} C_{\text{H}} + k_3(x) C_{\text{H}} C_{\text{Si}_-}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_{\text{H}_2}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\text{H}_2} \frac{\partial C_{\text{H}_2}}{\partial x} \right) + k_1(x) C_{\text{SiH}} C_{\text{H}}, \quad (9)$$

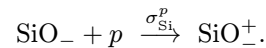
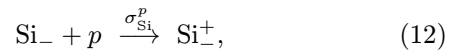
$$\frac{\partial C_{\text{Si}_-}}{\partial t} = \sigma(\varepsilon, x) v_d^e n C_{\text{SiH}} + \nu_{\text{ph}} C_{\text{SiH}} + k_1(x) C_{\text{SiH}} C_{\text{H}} - k_3(x) C_{\text{H}} C_{\text{Si}_-}. \quad (10)$$

Генерация водорода может происходить также благодаря облучению образца светом, как это имело место, например в [3], ν_{ph} — частота генерации атомов водорода светом. Далее решается задача о кинетике накопления заряда в SiO₂. Для ее решения необходимо иметь информацию о природе центров захвата электронов и дырок (ловушечных центров). К сожалению, на сегодняшний день отсутствуют общепринятые физические модели для этих центров [1,2,13,14]. С ними, как правило, связывают дефекты решетки, которые можно условно разделить на присутствующие в исходном материале после синтеза и возникшие в результате многократных обработок полем или другими внешними воздействиями.

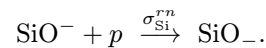
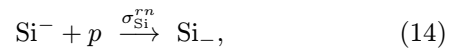
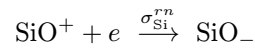
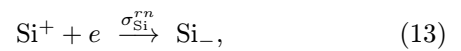
Будем предполагать, что появляющиеся нейтральные оборванные связи являются ловушками как для электронов



так и для дырок [14]



Свободные носители могут рекомбинировать с уже захваченными на ловушки



Уравнения накопления заряда и релаксации тока будут иметь вид

$$j_n = j_{inj}^n + j_{\text{ph}}^n, \quad (15)$$

$$j_p = g \cdot j_n + j_{\text{ph}}^p, \quad (16)$$

$$j_{inj}^n = A \cdot E^2 \exp(-\alpha \phi^{3/2}/E), \quad (17)$$

$$\frac{\partial C_{\text{Si}_-}}{\partial t} = \sigma_{\text{H}}(j_n/e) C_{\text{SiH}} - k_3(x) C_{\text{Si}_-} C_{\text{H}} + k_1(x) C_{\text{SiH}} C_{\text{H}} - \sigma_{\text{Si}_-}^n(j_n/e) C_{\text{Si}_-} + \sigma_{\text{Si}_-}^{rn}(j_n/e) C^+ + \sigma_{\text{Si}_-}^{rp}(j_p/e) C^-, \quad (18)$$

$$\frac{\partial C^+}{\partial t} = \sigma_{\text{Si}_-}^p(j_p/e) C_{\text{Si}_-} - \sigma_{\text{Si}_-}^{rn}(j_n/e) C^+, \quad (19)$$

$$\frac{\partial C^-}{\partial t} = \sigma_{\text{Si}_-}^n(j_n/e) C_{\text{Si}_-} - \sigma_{\text{Si}_-}^{rp}(j_p/e) C^-, \quad (20)$$

где ток электронов определяется условиями на контактах (инжекционный ток вычисляется по формулам для туннелирования через треугольный барьер,

ϕ — высота барьера на границах разделов для электронов, со средней энергией, превышающей край зоны проводимости, A, α — константы туннелирования) и генерацией электронов фотонами. Для дырочного тока j_p (16) принята модель [15] о генерации горячими электронами дырок из контакта. Поскольку для дырок имеются большие высоты барьеров на границах Si/SiO₂ или SiO₂/Me, константа вероятности генерации дырок была взята 10^{-3} [16]. В уравнениях (18)–(20) величины C^+, C^- — концентрации захваченных на оборванные связи дырок и электронов соответственно, C_{Si-} — концентрация оборванных связей в нейтральном состоянии. Концентрация свободных носителей вычислялась из соотношений

$$n = j_n / (e \cdot v_d^e),$$

$$p = j_p / (e \cdot v_d^p).$$

При записи уравнений (15), (16) вместо уравнений непрерывности для электронов и дырок мы приняли во внимание следующие факты: 1) концентрация свободных электронов и дырок, как правило, были на несколько порядков ниже (до шести), чем концентрации электронов или дырок на ловушках ($n \sim 10^5 - 10^8$, $p \sim 10^4 - 10^7$ см⁻³, $C^-, C^+, C_{Si-} \sim 10^{15} - 10^{19}$ см⁻³) и однородно распределенные по толщине диэлектрика, за исключением узких $\sim (50 - 100)$ Å приэлектродных слоев [17–19]; 2) распределение электрического поля также было довольно однородно по образцу (рис. 1) и начинало изменяться, только когда через единицу площади структуры прошел заряд $\sim 5.3 \cdot 10^{-2}$ Кл/см², который экранирует приложенное напряжение; 3) присутствующие в структуре поля не превышали значения 10^7 В/см, поэтому можно пренебречь процессами лавинного размножения [1]; 4) величиной фототока в уравнениях (15), (16) можно пренебречь, так как в экспериментах [3] использовались специальные фильтры для обрезания спектра фотонов, энергия которых превышала 5.0 эВ; 5) изменениями тока из-за процессов захвата можно также пренебречь, благодаря малости концентраций свободных носителей. Отметим также, что роль используемой постоянной подсветки сводилась только к возбуждению электронной подсистемы в контактах (Al или Si) и далее уже возбужденные электроны со средней энергией выше края зоны проводимости туннелировали в SiO₂ [20]. Поскольку в работе [3] не приводилось значение тока, не было возможности определить величину уменьшения высоты барьера в формуле (17). Оценка величины тока была сделана по значениям протекшего через единицу площади заряда $\simeq 1.0$ Кл/см² к моменту времени $\simeq 10^5$ с. Указанные выше причины позволяют использовать уравнения (15), (16) вместо уравнений неразрывности с точностью не хуже 0.1–1.0%. Подобное приближение уже использовалось в литературе (см., например, [16,21,22]). Аналогично записываем уравнения

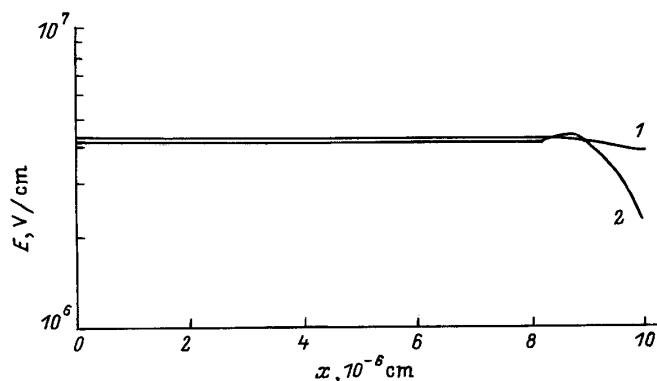


Рис. 1. Профили распределения электрического поля в пленке. $V_g = -42$ В для разных значений протекшего заряда: 1 — $5 \cdot 10^{-2}$ Кл/см²; 2 — $5 \cdot 10^{-1}$ Кл/см².

кинетики заряда на ловушечные центры, возникшие при синтезе SiO₂, и уравнение Пуассона:

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = \sigma_n(j_n/e)(N_t - n_t) - \sigma_{rn}(j_p/e)n_t, \quad (21)$$

$$\frac{\partial p_t}{\partial t} = \sigma_p(j_p/e)(P_t - p_t) - \sigma_{rp}(j_n/e)p_t - p_t/\tau_p, \quad (22)$$

$$\frac{\partial E(x)}{\partial x} = (e/\epsilon)(p_t - n_t + C^+ - C^-), \quad (23)$$

где N_t, P_t, n_t, p_t — концентрации нейтральных ловушек для электронов и дырок, захваченные на ловушки электроны и дырки, $\sigma_n, \sigma_p, \sigma_{rn}, \sigma_{rp}$ — сечения захвата электронов и дырок и сечения рекомбинации захваченных на ловушки электронов и дырок соответственно. В уравнении (23) опущены из-за малости концентрации свободных электронов и дырок.

Краевые условия для приведенной системы уравнений имеют вид

$$\frac{\partial C_H}{\partial x}(x=0, t) = 0, \quad \frac{\partial C_H}{\partial x}(x=L, t) = J_H,$$

$$C_{H_2}(x=0, t) = 0, \quad \frac{\partial C_{H_2}}{\partial x}(x=L, t) = 0,$$

$$\varphi(0) = 0, \quad \varphi(L) = V_g.$$

Здесь использованы условия непротекания и полупрозрачности для водорода и возможность передачи напряжения на структуру. В численных расчетах были рассмотрены также другие варианты краевых условий.

Начальные условия для системы уравнений

$$C_{SiH}(x, t=0) = C_{SiH}^0, \quad C_{Si-}(x, t=0) = C_{Si-}^0,$$

$$C_H(x, t=0) = C_H^0, \quad C_{H_2}(x, t=0) = C_{H_2}^0,$$

$$C^+(x, t=0) = 0, \quad C^-(x, t=0) = 0,$$

$$n_t(x, t=0) = 0, \quad p_t(x, t=0) = 0.$$

Для аппроксимации начального профиля C_{SiH}^0 , $C_{\text{Si-}}^0$, C_{H}^0 , $C_{\text{H}_2}^0$ — концентраций захваченного водорода, а также для концентраций ловушечных центров, возникших при синтезе, использовались гауссовские функции. Нами будут рассмотрены образцы, где в сильных электрических полях накапливаются электроны на нейтральных ловушках [3].

Метод расчета

Для численного решения системы уравнений (7)–(10), (15)–(22) использовалась неявная схема. Производные по времени аппроксимировались с 1-м порядком точности. Шаг по времени выбирался растущим по времени с инкрементом роста $\delta t^n / \delta t^{n-1} = 1.1$. Для аппроксимации пространственных производных использовалась консервативная схема 2-го порядка точности на неравномерной сетке. Нелинейная система разностных уравнений решалась последовательными скалярными прогонами с использованием решения с предыдущей итерацией. Точность расчетов была не хуже чем 0.1%.

Результаты расчетов и дискуссия

Несмотря на хорошо известный объект исследования — водород в оксиде кремния, до настоящего времени в литературе обсуждается вопрос — в каком виде диффундирует водород, как нейтральная частица или положительно заряженная. Для атомов — это в виде протона, а для молекул — в виде положительного иона H_2^+ . Какие граничные условия могут реализовываться для атомов или молекул на границе SiO_2/Al и SiO_2/Si : отражающие границы ($\frac{\partial C}{\partial x} = 0$), адсорбирующие границы ($C = 0$) или прозрачные для проникновения частиц из одного материала в другой (условие равенства потоков на границе раздела $D_1 \frac{\partial C_2}{\partial x} = D_2 \frac{\partial C_1}{\partial x}$? Для ответа на поставленные вопросы были выполнены расчеты с различного типа краевыми условиями, а в выражении для потока (24) была учтена дрейфовая компонента положительных ионов атомарного или молекулярного водорода. Результаты расчетов сопоставлялись с экспериментальными данными [3]. Анализ этих данных свидетельствует, что молекулярный водород не проникает в подложку кремния. Поэтому на границе раздела Si/SiO_2 можно ставить условие Неймана для подвижного молекулярного водорода и условие равенства потоков для атомарного водорода, так как последний проникает в Si . На границе раздела Al/SiO_2 были проверены оба типа краевых условий $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$ и $C = 0$. Из расчетов следует, что для молекулярного водорода условия Неймана на обеих границах приводят к возможному неограниченному росту концентрации H_2 в SiO_2 . Этот результат легко увидеть из вида уравнения (9), где

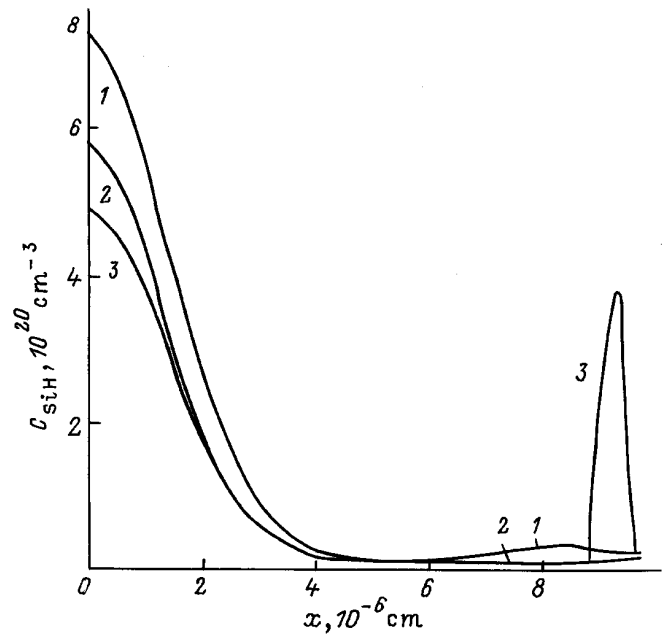


Рис. 2. Профили распределения связанного водорода в пленке SiO_2 , $V_g = -42$ В, $k_1 = 10^{-3}$. 1 — расчет с $k_3 \neq 0$ в объеме SiO_2 ; 2 — расчет с учетом положительного заряда атомарного водорода $q = 1$; 3 — расчет с $k_3 = 0$ в объеме, $k_3 \neq 0$ вблизи границы SiO_2/Si , $q = 0$.

в правой части есть только генерационное слагаемое $\sim k_1 C_{\text{SiH}} C_{\text{H}}$, а на обеих границах — условие отражения. В результате для характерных времен $t \sim 10^6$ с протекания через единицу площади заряда $Q \simeq 1$ Кл/см² и подобранных параметрах σ_{H} , σ_{pH} были получены концентрации $\text{H}_2 \sim 10^{20}$ см⁻³, что не наблюдается в эксперименте. Отсюда следует, что либо в объеме существуют стоки для молекулярного водорода, либо на одной из границ реализуется условие адсорбции $C_{\text{H}_2} = 0$ или выхода H_2 наружу. Мы использовали в наших расчетах условие равенства нулю подвижного молекулярного водорода. Это приводит к ограничению роста концентрации H_2 в объеме. Этот тип краевого условия отвечает случаю, когда часть молекулярного водорода выходит из пленки наружу. Чтобы согласовать расчеты с экспериментом [3], параметр $\xi_1(x)$ в константе реакции $k_1(2)$ полагался равным $\sim 10^{-3}$. Последнее свидетельствует о том, что не каждая попытка подвижного водорода при подходе к комплексам Si-H или SiO-H сопровождается реакцией образования молекулы H_2 , т.е. реакция идет с некоторым активационным барьером. Расчет полуэмпирическим методом MINDO реакции в системе $\text{Si-H} + \text{H}$ свидетельствует о ее безактивационном протекании. Следовательно, в системе, по-видимому, преобладают комплексы SiO-H , реакции с которыми идут с преодолением активационного барьера.

Предположим, что подвижный водород атомарный и молекулярный перемещается по диэлектрику в

виде ионов. Тогда в уравнениях диффузии (7), (9) добавлялось дрейфовое слагаемое в потоковый член вида

$$j_{H^+} = -D_{H^+} \frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} + E \cdot q \cdot \mu_{H^+} \cdot C_{H^+}, \quad (24)$$

где подвижность μ_{H^+} связана с коэффициентом диффузии D_{H^+} соотношением Эйнштейна. Кроме того, заряд частиц (молекул и атомов) учитывался в уравнении Пуассона (23)

$$\frac{\partial E(x)}{\partial x} = (e/\epsilon) (p_t - n_t + C^+ - C^- + C_{H^+} + C_{H_2^+}).$$

Как следует из рис. 2, при отрицательном смещении на затворе V_g^- электрическое поле $\sim 4 \cdot 10^6$ В/см не позволяет дрейфовать протонам к границе раздела Si/SiO₂ и концентрация водорода в этом месте не растет со временем. Поэтому можно сделать вывод о диффузии атомов водорода в SiO₂ в нейтральной форме. Несколько сложнее ситуация с молекулярным водородом. Его диффузия в виде иона H₂⁺ не нарушает качественной картины процесса и дает в обоих случаях правдоподобное согласие с экспериментом [3] (рис. 2). Мы в наших дальнейших расчетах предполагали диффузию нейтральных молекул H₂.

Как показали расчеты, реакции вида (3) в объеме идут только в одну сторону (рис. 2) (параметр $\xi_3(x) = 0$), и только вблизи границы раздела Si/SiO₂ оборванные связи (поверхностные состояния) насыщаются атомами водорода. Причина такого поведения в том, что после вырывания со связи атома водорода в этом месте происходит перезамыкание связей и геометрическая релаксация дефекта [2,14]. Данные дефектные комплексы не участвуют в накоплении заряда, как это следует из данных [3].

После подгонки параметров сечения реакции (3) σ_H и частоты генерации светом ν_{ph} вырывания ато-

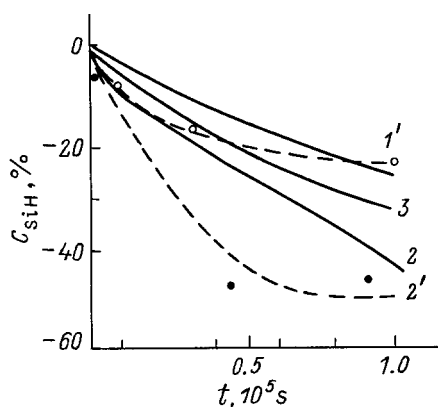


Рис. 3. Зависимость уменьшения процентного содержания связанного водорода на границе SiO₂/Al от времени: 1, 1' — $E = 0$, $\sigma_{ph} = 2 \cdot 10^{-6}$; 2, 2' — $E = +4 \cdot 10^6$ В/см, $\sigma_H = 6 \cdot 10^{-20}$ см², $\nu_{ph} = 2 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹, 3 — $E = -4 \cdot 10^6$ В/см, $\sigma_H = 6 \cdot 10^{-20}$ см², $\nu_{ph} = 6 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹. 1-3 — расчет; 1'-2' — эксперимент [3].

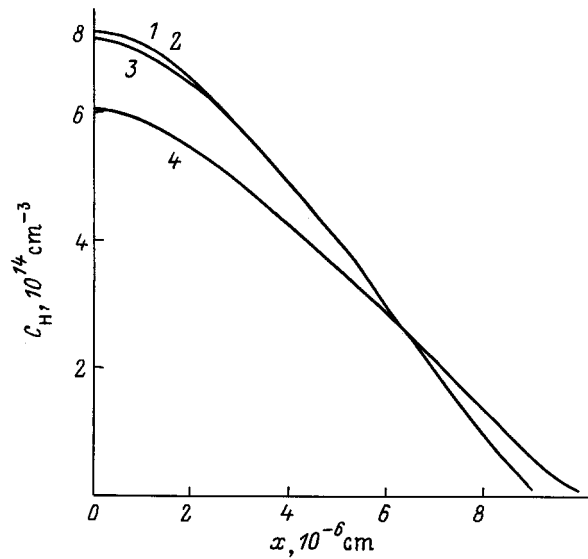


Рис. 4. Профили распределения атомарного водорода для разных моментов времени, с: 1 — 10¹, 2 — 10², 3 — 10⁴, 4 — 10⁵.

мов водорода с Si-H- или SiO-H-связей фотонами высоких энергий мы получили $\sigma_H \simeq 6 \cdot 10^{-20}$ см² и $\nu_{ph} \simeq 2 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹. Результаты сравнения расчетов и эксперимента [3] представлены на рис. 3. Здесь мы имеем зависимость концентрации H вблизи границы Al/SiO₂ в поле $\sim 4 \cdot 10^6$ В/см и без поля ($E = 0$) при облучении образца светом в течение $\sim 10^5$ с. Здесь же приведена кривая (3), где была изменена полярность приложенного напряжения. Меньшее количество водорода было удалено из области SiO₂/Al в силу того, что электроны инжектируются из Al и им необходимо некоторое расстояние x , чтобы набрать энергию, достаточную для вырывания водорода со связей. При инжекции из Si все электроны являются высокоэнергетичными при достижении области с высоким содержанием водорода (окрестность границы SiO₂/Al). На рис. 4-6 представлена эволюция профилей атомарного, молекулярного и связанного водорода для разных моментов времени. Как видно из рис. 4, с ростом времени концентрация атомарного водорода сначала растет, достигает насыщения, затем снижается из-за ухода через границы, расхода на реакции с образованием молекулярного водорода и снижения темпов генерации водорода. Для молекулярного водорода на начальных моментах времени вблизи границы SiO₂/Al формируется максимум, который растет со временем, благодаря реакции (1), затем молекулы H₂ диффундируют к границе с Si. Из-за условия отражения на этой границе концентрация H₂ растет, при этом максимум смещается от границы с Al к границе с Si. Для водорода, насыщающего оборванные связи границы SiO₂/Al и появление второго максимума вблизи границы SiO₂/Si. Зависимость концентрации водорода на этой границе

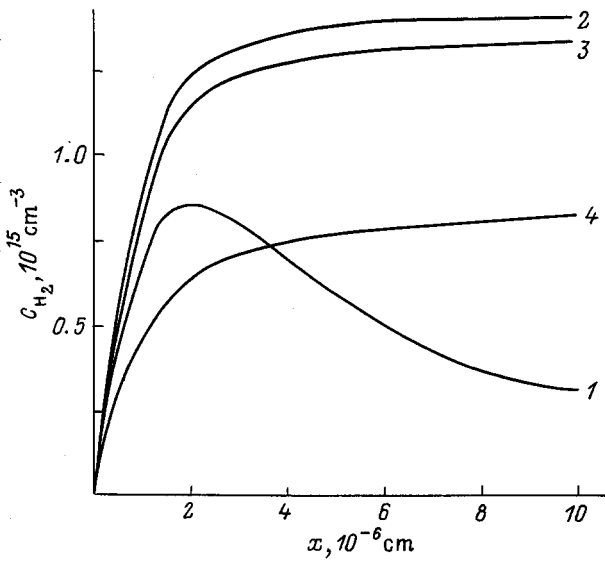


Рис. 5. Профили распределения молекулярного водорода для разных моментов времени, с: 1 — 10^1 , 2 — 10^2 , 3 — 10^4 , 4 — 10^5 .

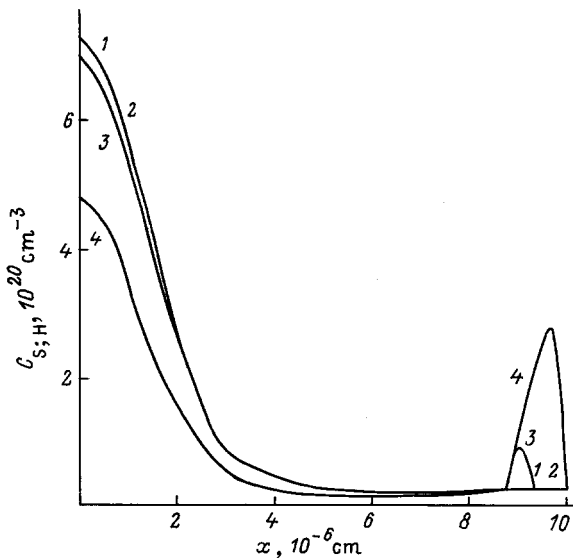


Рис. 6. Профили распределения связанного водорода для разных моментов времени, с: 1 — 10^1 , 2 — 10^2 , 3 — 10^4 , 4 — 10^5 .

в зависимости от протекшего заряда представлено на рис. 7, здесь же приведены экспериментальные данные [3]. Как видно из приведенных данных, наблюдается хорошее согласие с экспериментом.

Для приборных приложений наиболее существенным является предсказание эволюции накопления заряда в SiO_2 . В [3] отмечается, что для малых полей и малых величин протекшего через единицу площади заряда 0.1 Кл/см^2 в SiO_2 накапливается отрицательный заряд на нейтральные ловушки. Для больших значений протекшего заряда электронов в SiO_2 в зависимости от полярности накапливается отрицательный или положительный заряд (аномальный по-

ложительный заряд). Область захваченного заряда является довольно протяженной $\sim 100 \text{ \AA}$, и этот заряд не исчезает туннелированием через границы раздела. Авторами [3] делается вывод, что это не дырки на ловушках. Впервые накопление положительного заряда в SiO_2 отмечалось в [23], а в [22] была сделана попытка промоделировать его накопление. Они предположили, что при внешнем воздействии возникают дефекты, где копится положительный заряд. Эта ситуация оборванные связи в результате генерации водорода. Важным моментом здесь является способ появления в диэлектрике дырок, так как высоты барьеров SiO_2/Al и SiO_2/Si велики, чтобы появились туннелированием дырки. Однако в нашем случае мы имеем, во-первых, высокоэнергетичные электроны (с энергией $> 2 \text{ эВ}$ плюс высота барьера $3\text{--}4 \text{ эВ}$), во-вторых, внешнее облучение светом, что приводит к возбуждению дырочной подсистемы и уменьшению высоты барьера для туннелирования дырок из кон-

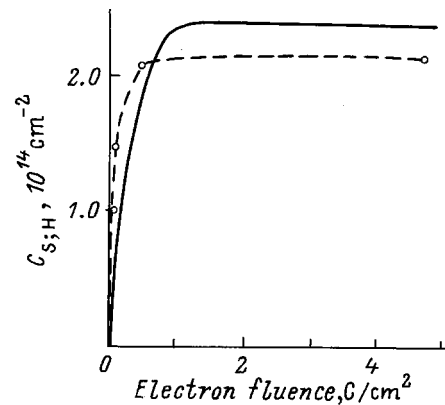


Рис. 7. Зависимость концентрации связанного водорода на границе раздела SiO_2/Si от плотности прошедшего заряда: сплошная кривая расчет, пунктир — эксперимент [3], $V_g < 0$, $E = 4 \cdot 10^6 \text{ В/см}$.

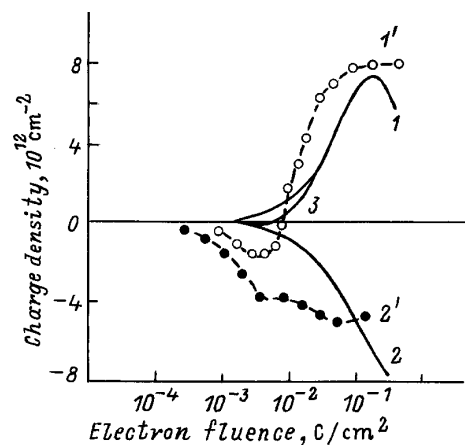


Рис. 8. Плотность захваченного заряда на границе раздела SiO_2/Si от плотности прошедшего заряда: 1, 1', 3 — $V_g < 0$; 2, 2' — $V_g > 0$; 1–3 — расчет; 1', 2' — эксперимент [3].

тактов — механизм Фишетти для инжекции дырок в SiO₂ [15]. Мы использовали этот механизм с параметром генерации дырок из Si g , равным 10^{-3} [16,20], а из Al — $3 \cdot 10^{-4}$. При этом мы предполагали, что на оборванные связи может копиться как положительный, так и отрицательный заряд, но с разными значениями сечения захвата и рекомбинации. Мы использовали в расчетах следующие значения: $\sigma_{Si}^n = 10^{-19} \text{ см}^2$, $\sigma_{Si}^{rp} = 10^{-15} \text{ см}^2$, $\sigma_{Si}^p = 10^{-15} \text{ см}^2$, $\sigma_{Si}^{rn} = 10^{-18} \text{ см}^2$, и для ловушек второго типа, как это отмечалось в [3], значения: $\sigma_n = 4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, $\sigma_{rn} = 5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, $\sigma_p = 0$, $\sigma_{rp} = 0$. На рис. 8 представлено поведение захваченного заряда в зависимости от протекшего заряда для двух полярностей. При положительном напряжении на затворе $V_g > 0$ в SiO₂ накапливается отрицательный заряд, а при отрицательном — положительный. Причем, если мы не учитываем накопление заряда на ловушках N_t (случай $V_g > 0$), то заряд Q накапливается всегда положительный (рис. 8, кривая 3). Если мы принимаем во внимание накопление электронов на нейтральных ловушках N_t , тогда для малых значений протекшего заряда имеем отрицательные значения накопленного заряда, а для больших значений — положительные значения. Причина такого поведения — конкуренция между захватом дырок и электронов на ловушки и рекомбинацией захваченных носителей со свободными. Важным элементом в этой модели является параметр генерации дырок g , который определяет величину дырочного тока в диэлектрик. Как видно из рисунка, получилось весьма хорошее согласие результатов расчета с экспериментальными данными [3].

В заключение автор хотел бы выразить благодарность Е.Г. Сальману, В.А. Гриценко, за неоднократные полезные обсуждения задачи и ее результатов, Ю.Н. Морокову за проведенные квантовые расчеты реакции взаимодействия водорода с водородными комплексами и И.И. Гадияк за помощь при оформлении рукописи. Отдельно автор хотел бы поблагодарить рецензента за внимательное чтение рукописи и конструктивные замечания, позволившие существенно улучшить текст статьи.

Список литературы

- [1] А.П. Барабан, В.В. Булавинов, П.П. Коноров. *Электроника слоев SiO₂ на кремнии* (Л., ЛГУ, 1988).
- [2] В.А. Гриценко. *Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП структурах* (Новосибирск, Наука, 1993).
- [3] D.A. Buchanan, D.J. DiMaria, A.D. Marwick, L. Dory. *J. Appl. Phys.*, **76**, 3595 (1994).
- [4] C. Bulucea. *Sol. St. Electron*, **18**, 467 (1975).
- [5] M. Fischetti, R. Gastaldi, F. Maggioni, A. Modelli. *J. Appl. Phys.*, **53**, 3129 (1982).
- [6] M. Fischetti, R. Gastaldi, F. Maggioni, A. Modelli. *J. Appl. Phys.*, **53**, 3135 (1982).
- [7] S.K. Lai. *J. Appl. Phys.*, **54**, 2540 (1983).
- [8] C.T. Sah, Y.C. Cun, J.T. Tzou. *J. Appl. Phys.*, **54**, 2547 (1983).
- [9] R. Gale, F.J. Feigle, C.W. Magge. *J. Appl. Phys.*, **54**, 6938 (1983).
- [10] Ю.В. Горелкинский, Н.Н. Невинный, Е.А. Люц. *Поверхность*, **6**, 79 (1994).
- [11] M.V. Fischetti, D.J. DiMaria, S.D. Brorson, T.N. Theis, J.R. Kirtley. *Phys. Rev. B.*, **31**, 8124 (1985).
- [12] Г.В. Гадияк, С.П. Синица, И.В. Травков. *Микроэлектроника*, **15**, 448 (1988).
- [13] C.T. Sah, *Sol. St. Electron.*, **33**, 147 (1990).
- [14] V.O. Sokolov, V.B. Sulimov. *Phys. St. B.*, **135**, 369 (1986).
- [15] M.V. Fischetti. *Phys. Rev. B.*, **31**, 2099 (1985).
- [16] G.V. Gadiyak, V.A. Gritsenko, K.A. Nasyrov, Yu.A. Perchilo. *Technical Digest 1993, Int. Conf. on VLSI and CAD* (Taejon, Korea, November 15–17, 1993) P. 159.
- [17] J.N. Churchill, F.E. Holmstrom, T.W. Collins. *Adv. Electron. and Electron Phys.*, **58**, 1 (1981).
- [18] В.А. Гуртов, А.И. Назаров, И.В. Травков. *ФТП*, **24**, 969 (1990).
- [19] Г.В. Гадияк. *Автометрия*, **4**, 31 (1995).
- [20] K.F. Schuegraft, C. Hu. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **41**, 761 (1994).
- [21] D.A. Buchanan, M.V. Fischetti, D.J. DiMaria. *Phys. Rev. B.*, **43**, 1471 (1991).
- [22] А.Е. Бендер, Г.Б. Семушкин, К.Л. Темников. *Электрон. техн.*, **6**, 53 (1988).
- [23] H.S. Withan, P.M. Lenahan. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1007 (1987).

Редактор В.В. Чалдышев

Modelling hydrogen distribution under injection of electrons in SiO₂ films in high electric fields

G.V. Gadiyak

Institute of Computational Technologies,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract A macroscopic transport model for the redistribution of the hydrogen profile during electrical stress as well as a transport model for electronhole transport and accumulation of charge in SiO₂ layer are proposed in this paper. Redistribution of hydrogen caused by hot-electron injection and internal photoemission for the Si–SiO₂–Al-capacitor has been studied by the numerical simulation method. The results are compared to the experimental data.