Электропроводность изолирующего слоя на поверхности полупроводника, обусловленная электронно-ионным взаимодействием у межфазной границы

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

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

(Получена 12 января 1998 г. Принята к печати 9 декабря 1998 г.)

Рассмотрены явления образования нейтральных электронно-ионных ассоциатов у границы раздела полупроводник-диэлектрик, а также их диффузии и распада в объеме диэлектрика. Возникающий после распада ассоциата ион под действием электрического поля в зависимости от его направления либо возвращается к границе раздела, либо уходит к противоположному электроду. В первом случае в слое толщиной порядка длины диффузии электронно-ионных ассоциатов возникает своеобразный кругооборот ионов у поверхности полупроводника, проявляющийся в виде стационарного слабо зависящего от электрического поля тока через диэлектрик. Во втором случае к переходному ионному току добавляется не зависящая от величины электрического поля компонента, связанная с диффузией и с распадом ассоциатов. Предсказанные эффекты обнаружены в изолирующих слоях кремниевых МОП структур.

Изучению влияния ионов, присутствующих в изоляторе, на электронные свойства границы раздела (ГР) полупроводник-диэлектрик (спектр локализованных электронных состояний, рассеяние носителей заряда и т.д.) уделялось и до сих пор уделяется достаточно большое внимание [1-8]. Обратная сторона электронноионного взаимодействия — влияние электронов полупроводника на ионную подсистему диэлектрика, в частности на миграцию ионов в диэлектрике, практически не рассматривалась. По поводу возможности нейтрализации иона вследствие захвата электрона из полупроводника на ловушку, образованную ионом и его диэлектрическим окружением, существуют (по крайней мере, в отношении ГР Si/SiO₂) диаметрально противоположные мнения. В [9,10] предполагается, что нейтрализация имеет место, а в [3,11,12] — что ее нет. Разрешить эту альтернативу могут только непосредственные наблюдения особенностей электропроводности изолирующего слоя, обусловленных эффектом нейтрализации.

В работе исследуются возможные проявления электронно-ионного взаимодействия у ГР диэлектрик-полупроводник в ионной проводимости изолирующего слоя МДП структуры. Будем считать, что в диэлектрике присутствуют подвижные ионы, для определенности с элементарным положительным зарядом. При достаточно высоких температурах в поляризующих полях (потенциал полевого электрода $V_g > 0$) у ГР возникает квазидвумерный слой свободных ионов и в принципе становится возможным туннельный переход электрона из поверхностного слоя обогащения (инверсии) полупроводника на локализованное состояние, созданное ионом и его диэлектрическим окружением. В результате в диэлектрике образуются нейтральные электронно-ионные ассоциаты Учет диффузии НА в диэлектрике приводит (HA). к новым представлениям о механизме ионного транспорта. Действительно, ассоциаты, диффундируя в глубь диэлектрика, термически распадаются на ион и электрон (последний практически мгновенно по сравнению с характерными временами ионного переноса уходит на соответствующий электрод). Вновь образовавшийся ион под действием электрического поля в зависимости от его направления будет либо возвращаться к ГР (поляризующие напряжения), либо уходить к противоположному от нее контакту (деполяризующие напряжения). В первом случае (рис. 1, a) в слое толщиной порядка длины диффузии НА (λ) возникнет своеобразный незатухающий кругооборот ионов у поверхности полупроводника, обусловливающий стационарный слабо зависящий от электрического поля ток через диэлектрик. Во втором случае (рис. 1, b) к переходному ионному току добавится компонента, определяемая диффузией и распадом ассоциатов, не зависящая от электрического поля.

Рассмотрим количественные следствия этой модели. Пусть z = 0 — координата ГР; в области z < 0 расположен полупроводник, а при z > 0 — диэлектрик (рис. 1). Обозначим через N и M объемные концентрации ионов и НА в изоляторе. Система уравнений, описывающих электроперенос в диэлектрике, имеет вид

$$\frac{\partial M}{\partial t} - D \frac{\partial^2 M}{\partial z^2} + \frac{M}{\tau} + \frac{M}{\tau_i} - \frac{N}{\tau_n} = 0, \qquad (1)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{1}{q}\frac{\partial j}{\partial z} - \frac{M}{\tau} - \frac{M}{\tau_i} + \frac{N}{\tau_n} = 0.$$
(2)

Здесь t — время, D — коэффициент диффузии НА, τ — характерное время распада НА, связанного с переходом электрона в зону проводимости диэлектрика; $\tau_i(z)$ — характерное время ионизаци НА, находящегося на расстоянии z от ГР (z = 0), обусловленной уходом электрона в полупроводник; $\tau_n(z)$ — характерное время нейтрализации иона, находящегося на расстоянии z от ГР (z = 0), за счет прихода электрона из полупроводника; q — элементарный заряд; j — плотность тока ионов, $j = q\mu N \mathcal{E} - \mu T \partial N / \partial z$, μ — подвижность ионов,



Рис. 1. Зонные схемы, иллюстрирующие перемещения электронов, ионов и нейтральных ассоциатов в диэлектрике у границы раздела с полупроводником при поляризующем (*a*) и деполяризующем (*b*) напряжениях: z < 0 — полупроводник, z > 0 — диэлектрик, E_c — дно зоны проводимости полупроводника. Стрелки, параллельные дну зоны проводимости диэлектрика, указывают направления пространственного перемещения зарядов и НА. Горизонтальные стрелки отвечают направлениям туннельных переходов электронов: *a* — из полупроводника в изолятор (при этом имеют место и обратные на рисунке); *b* — из изолятора (с НА) в полупроводник. Вертикальные линии показывают превращения ионов в НА и НА в ионы.

 \mathcal{E} — электрическое поле в диэлектрике, T — температура в энергетических единицах. Вероятности ионизации $\tau_i^{-1}(z)$ и нейтрализации $\tau_n^{-1}(z)$ резко спадают с ростом z. Это обусловлено как предполагаемым туннельным характером переходов электронов из полупроводника на положительный ион и обратно с НА в полупроводник, так и, например, сдвигом электронного уровня из-за гибридизации волновых функций локализованного (виртуального) состояния с волновыми функциями разрешенной зоны полупроводника. В условиях, когда превалирует туннельный эффект, хорошей аппроксимацией $\tau_n(z)$ и $\tau_i(z)$ являются экспоненциальные функции $\tau_n(z) = \tau_{n0} \exp(z/\delta), \ \tau_i(z) = \tau_{i0} \exp(z/\delta);$ xapaktepное расстояние δ — эффективная туннельная длина. Отношение предэкспоненциальных множителей равно $au_{n0}/ au_{i0}=\exp(\Delta E/T),$ где ΔE — расстояние от уровня электрона на НА до уровня Ферми на ГР (z = 0). Отсюда следует возможность управления степенью нейтрализации ионов у ГР посредством изменения положения уровня Ферми на межфазной границе. Разумеется, если уровень электрона на НА расположен достаточно высоко над дном зоны проводимости полупроводника, то нейтрализация невозможна.

Граничными условиями к системе уравнений (1), (2) являются: при z = 0 j = 0 и $D(\partial M / \partial z) = 0$ (отсутствие массопереноса через ГР); при $z = \infty$ M = 0, N = 0.

Рассмотрим стационарное распределение ионов и НА у ГР в поляризующем, $\mathcal{E} < 0$, прижимающем ионы к ГР поле (рис. 1, *a*). Полагая, что длина диффузии $\lambda = (D\tau)^{1/2} \gg \delta$, из (1), (2) с учетом граничных

условий находм

$$\frac{\partial^2 M}{\partial z^2} - \frac{M}{\lambda^2} - \frac{M_0}{D\tau_i(z)} + \frac{N}{D\tau_n(z)} = 0, \qquad (3)$$

$$j - qD\frac{\partial M}{\partial z} \equiv q\mu N\mathcal{E} - \mu T\frac{\partial N}{\partial z} - qD\frac{\partial M}{\partial z} = 0,$$
 (4)

 $M_0 = M|_{z=0}$. Соотношение (4) (т.е. равенство нулю суммарного потока частиц — ионов и НА) и является фактически условием кругооборота ионов у ГР (z = 0). Замена в третьем слагаемом уравнения (3) $M \to M_0$ обоснована малостью уменьшения M на характерной длине изменения $\tau_i(z)$. Решение (3) имеет вид

$$M = \frac{M_0}{2} \left(e^{z/\lambda} + e^{-z/\lambda} \right) + \frac{\lambda}{2D} \int_0^z \left[\frac{M_0}{\tau_i(z_1)} - \frac{N}{\tau_n(z_1)} \right] \\ \times \left[e^{(z-z_1)/\lambda} - e^{(z_1-z)/\lambda} \right] dz_1.$$
(5)

Из (5) и условия $M|_{z=\infty} = 0$ находим связь между M_0 и N:

$$\frac{\lambda}{D}\int_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{-z/\lambda}N}{\tau_n(z)} dz = M_0 \left[1 + \frac{\lambda}{D}\int_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{-z/\lambda}}{\tau_i(z)} dz\right], \qquad (6)$$

или приближенно, вследствие $\delta \ll \lambda$,

$$M = M_0 \mathrm{e}^{-z/\lambda},\tag{5a}$$

$$\frac{\lambda}{D}\int_{0}^{\infty}N\tau_{n}^{-1}(z)dz = M_{0}\left[1+\frac{\lambda}{D}\int_{0}^{\infty}\tau_{i}^{-1}(z)dz\right].$$
 (6a)

Профиль распределения концентрации ионов в достаточно сильных полях $|\mathcal{E}| \gg 4\pi q N_s / \varkappa$ ($N_s = \int_{0}^{\infty} N dz$ поверхностная плотность ионов, \varkappa — диэлектрическая проницаемость диэлектрика) определяется из (4) и (5а):

$$N = N_0 e^{-q|\mathcal{E}|z/T} + \frac{qDM_0}{\mu T} \frac{\left[e^{-z/\lambda} - e^{-q|\mathcal{E}|z/T}\right]}{\left(q|\mathcal{E}|\lambda/T - 1\right)}.$$
 (7)

Отсюда $N_s = (N_0 T/q|\mathcal{E}|) + (DM_0/\mu|\mathcal{E}|)$. Учитывая (5а), находим отношение поверхностных плотностей свободных и связанных в НА ионов:

$$\frac{N_s}{M_0\lambda} = \left(\frac{\delta}{\lambda} + \frac{T}{q|\mathcal{E}|\lambda}\right) \left(\frac{\tau_{n0}}{\tau_{i0}} + \frac{D\tau_{n0}}{\lambda\delta}\right) + \frac{\lambda}{\mu|\mathcal{E}|\tau}.$$
 (8)

Таким образом, практически все ионы будут нейтрализованы ($N_s \ll M_0\lambda$) в сильных поляризующих полях, если время распада НА τ будет значительно больше времени пролета ионом длины диффузии $\lambda/\mu|\mathcal{E}|$ и времени нейтрализации τ_{n0} , а отношение вероятностей ионизации/нейтрализации τ_{n0}/τ_{i0} окажется существенно меньше λ/δ .

Физика и техника полупроводников, 1999, том 33, вып. 8

Плотность тока через диэлектрик определяется темпом объемной генерации электронов при распаде НА,

$$J = \frac{qM_0\lambda}{\tau},\tag{9}$$

причем если $N_s \ll M_0 \lambda$, то $M_0 \lambda \simeq \mathfrak{N}$ — полная поверхностная плотность частиц (ионов и НА) и $J \simeq q \mathfrak{N} / \tau$.

Рассмотрим теперь переходный процесс ионного транспорта после переключения поляризующего поля на деполяризующее ($\mathcal{E} > 0$, рис. 1, *b*). Будем считать, что время пролета ионов через слой диэлектрика $\tau_d = h/\mu \mathcal{E}$ (h— толщина диэлектрического промежутка) значительно меньше времени распада НА τ и времени ионизации НА $\tau_i(\lambda)$, отстоящих от ГР на расстояние порядка диффузионной длины λ . Тогда при $t \gg \tau_d$ в уравнениях (1), (2) можно пренебречь слагаемыми $\partial N/\partial t$ и N/τ_n .

Плотность тока через диэлектрик определяется потоком ионов на длинах $z \gg \lambda$, т.е. $J = j|_{z=\infty}$ $= q \int_{0}^{\infty} M(1/\tau + 1/\tau_i) dz$ — см. (2). Введем время t_* , отвечающее равенству времени распада НА, расположенного при $z = z_*$, и времени диффузии НА на расстояние $z_*, t_*^{-1} = \tau_i^{-1}(z_*) + \tau^{-1} = (z_*^2/D)^{-1}$. При $t \ll t_*$ (но, естественно, при $t \gg \tau_d$) диффузией НА можно пренебречь, и решение уравнения (1) имеет вид

$$M = M_i(z) e^{-t[1/\tau_i(z) + 1/\tau]}$$

где $M_i(z)$ — начальное распределение НА. Полагая в соответствии с (5a) $M_i(z) = M_0 \exp(-z/\lambda)$, получаем выражение для плотности переходного тока через ди-электрик:

$$J = q \int_{0}^{\infty} M_0 e^{-z/\lambda} \left[\frac{1}{\tau_i(z)} + \frac{1}{\tau} \right] e^{-t[1/\tau_i(z) + 1/\tau]} dz.$$
(10)

Форма (10) типична для соотношений, описывающих переходные процессы в электронных системах с дисперсией времен жизни. В условиях, когда время распада НА изменяется с координатой *z* гораздо резче, чем начальный профиль НА $M_i(z)$, т.е. $|\partial \ln(1/\tau + 1/\tau_i)/\partial z| \gg |\partial \ln M_i(z)/\partial z|$,¹ из теории релаксационной спектроскопии систем с распределением времен жизни [13] следует

$$J = \frac{qM_0\xi}{t} e^{-z_m/\lambda}.$$
 (11)

Здесь z_m — координата, разделяющая области, где НА уже исчезли вследствие ионизации ($z < z_m$), и где распад НА еще не произошел ($z > z_m$). Значение z_m определяется из условия $t[\tau_i^{-1}(z_m) + \tau^{-1}] = 1$, откуда $z_m = \delta \ln[t\tau/(\tau - t)\tau_{i0}]; \xi = \delta[1 + \tau_i(z_m)/\tau]$ эффективная толщина переходного слоя от области, в которой M(z) = 0, к области, в которой $M = M_i(z)$. При выполнении условия $t \ll \tau$, т.е. $\tau_i(z_m) \ll \tau$, (11) упрощается:

$$J = \frac{qM_0\delta\tau_{i0}^{o/\lambda}}{t^{1+\delta/\lambda}}.$$
 (12)

Пусть теперь $t \gg t_*$; в слое $(0, z_*)$ НА уже распались, а при $z > z_*$ их диффузия происходит быстрее, чем ионизация за счет ухода электрона в полупроводник. Переходный процесс определяется диффузией НА по диэлектрику в условиях $M|_{z=z_*} = 0$ и их распадом в объеме с характерным временем τ . Выражение для переходного тока в рамках такой стандартной диффузионной задачи имеет вид

$$J = \frac{qM_*\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} e^{-t/\tau}, \quad M_* = M_0 e^{-z_*/\lambda},$$
(13)

 M_* — начальная концентрация НА в плоскости $z = z_*$. В (13) автоматически учтено то обстоятельство, что за период времени (0, t_*) концентрация НА уменьшилась в $\exp(t_*/\tau)$ раз за счет их объемного распада. Заметим, что в этом случае ($t \gg t_*$) диффузия НА идет из объема диэлектрика к ГР, в отличие от рассмотренной ранее стационарной ситуации, когда ток определялся диффузией НА от ГР в объем диэлектрика.

Предсказанные особенности электропроводности диэлектрика, связанные с образованием НА, были обнаружены в диэлектрических слоях у ГР Si/SiO₂. Эксперименты проводились на МОП структурах на основе *n*-Si(100) с помощью полевого электрода (Al) площадью $S = 2.4 \cdot 10^{-2} \, \mathrm{cm}^2$. Диэлектрический слой толщиной $h = 1700 \,\text{\AA}$ формировался термическим окислением в сухом кислороде при 1100°С. Концентрация электронов в *n*-Si при 300 К составляла 10^{13} см⁻³. Подвижные ионы специально в слой SiO₂ не вводились; для исследований отбирались образцы с отрицательными значениями потенциала плоских зон $|V_{fb}| \ge 1$ В. Детали измерительной техники и методики приведены в [14,15]. Наиболее яркие следствия нейтрализации ионов и образования НА, вытекающие из проведенного анализа, таковы: наличие при поляризующих напряжениях стационарного ионного тока, описываемого соотношением (9), гиперболическая кинетика затухания тока деполяризации (в режиме изотермической релаксации) и его независимость от электрического поля — выражение (12).

Идентификация стационарного тока в условиях крайне медленно протекающей на конечных стадиях ионной поляризации окисла [15] вызывает определенные затруднения: неясно, какой ток регистрирует измерительный прибор — стационарный или крайне медленно релаксирующий. Эта задача была решена посредством термомодуляционной техники измерений. После поляризации образца при заданной температуре 423 К он вначале охлаждался до температуры, при которой ток становился нерегистрируемым, а затем нагревался до исходной температуры. При произвольном законе изменения температуры в стационарных условиях значения тока при одинаковых температурах (включая исходную)

¹ Это неравенство выполняется при $\tau_{i0} \ll \tau$ и $\delta \ll \lambda$.



Рис. 2. Квазистатические вольт-фарадные характеристики кремниевой МОП структуры при 300 К до (1) и после (2) поляризации. Режим поляризации: температура 400 К, напряжение +3 В, время 3 мин. Скорость линейной развертки напряжения V_g 0.025 B/c. На вставке — вольт-амперная характеристика стационарного ионного тока; режим поляризации: температура 423 К, время 30 мин.

должны совпадать при сколь угодно большом числе циклов охлаждение/нагрев. Эти положения прекрасно воспроизводятся на опыте: уровни тока при одинаковых температурах совпадают, а его энергия активации E_{τ} , определенная по данным 9 последовательных измерительных циклов, составляет 1.19 \pm 0.03 эВ.

Непосредственным свидетельством в пользу нейтрализации ионов у ГР SiO₂/Si являются качественные изменения формы квазистатических вольт-фарадных характеристик (ВФХ), проявляющиеся после поляризации образца. Как видно из рис. 2, ВФХ после перемещения ионов к межфазной границе существенно уширяется, а минимальное значение емкости МОП структуры заметно возрастает. Уширение ВФХ происходит в основном еще в области обогащения поверхности кремния.² Это характерно для МДП структур, содержащих на ГР распределенные по энергии локализованные электронные состояния, сосредоточенные в условиях плоских зон над уровнем Ферми полупроводника. Оценка суммарного числа таких состояний по обычной методике обработки ВФХ [16] дает величину $\sim 1.1 \cdot 10^{11} \,\mathrm{cm}^{-2}$, что, вследствие близости величины к полной (для данного опыта) плотности ионов 2 · 10¹¹ см⁻², указывает на высокую степень их нейтрализации. Отметим, что такой электронный заряд не может быть локализован в ямах флуктуационного потенциала, обусловленного ионами, поскольку при 300 К амплитуда этого потенциала $\leq T$.

Из развитой теории вытекает, что с ростом поляризующего поля степень нейтрализации ионов увеличивается — см. (8). Поэтому стационарная вольт-амперная характеристика МДП структуры в режиме поляризации должна иметь вид кривой с насыщением. Экспериментальные данные (см. вставку на рис. 2) полностью отвечают этим представлениям. Сублинейность полевой зависимости тока исключает возможность его интерпретации как электронного тока утечки, для которого типичны экспоненциальные зависимости от напряжения в соответствии с тем или иным механизмом полевого переноса — френкелевского, туннельного и т.д. [16].

Таким образом, наблюдаемый стационарный ток следует считать результатом термического распада НА, продиффундировавших от ГР в объем SiO₂. Полагая, что $M_0\lambda \simeq \mathfrak{N}$ и в соответствии с экспериментальными данными $\mathfrak{N} = 1 \cdot 10^{12} \,\mathrm{cm}^{-2}$, анаходим $\tau = \tau_0 \exp(E_\tau/T) = 3.6 \cdot 10^3 \,\mathrm{c}$. Тогда с учетом определенного ранее $E_\tau = 1.19 \pm 0.03 \,\mathrm{sB}$ получаем $\tau_0 = (1.7 \div 8.7) \cdot 10^{-11} \,\mathrm{c}$.

Перейдем теперь к анализу экспериментальных данных по изотермической релаксации. Как и ранее, образец поляризовался при 423 К. Затем направление поля инвертировалось и при различных значениях потенциала полевого электрода V_g ($V_g < 0$) измерялись зависимости тока деполяризации от t. Типичное семейство кривых деполяризации представлено для температуры 333 К на рис. 3. Обращают на себя внимание две особенности.

1. На начальной стадии релаксации наблюдается типичный время-пролетный эффект [17,18]: зависимость времени пролета ионов τ_d (точки максимумов переходных характеристик) от V_g следует классическому закону $au_d^{-1} \sim V_g$ (рис. 4). Подвижность ионов, найденная по соотношению $\mu = h/(\tau_d \mathcal{E})$ и построенная в зависимости от температуры, следует закону Аррениуса с энергией активации $E_{\mu} = 0.8 \, \mathrm{sB}$ (рис. 5). Предэкспоненциальный множитель в выражении $\mu = \mu_0 \exp(-E_{\mu}/T)$, полученный экстраполяцией прямой на рис. 5 в область высоких температур $(T^{-1} \to 0) \ \mu_0 = 72.5 \, {
m cm}^2 / {
m B} \cdot {
m c}$, позволяет определить $\mu(423 \text{ K}) = 2.7 \cdot 10^{-8}$ и $\mu(453 \text{ K}) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{B} \cdot \text{с}.$ Эти значения, как и величина $E_{\mu} = 0.8$ эВ, прекрасно согласуются с определенными ранее по независимой методике [15] μ (423 K) = 2.5 \cdot 10⁻⁸ и $\mu(453 \text{ K}) = 1.1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{B} \cdot \text{c}, \ \mu_0 = 85.5 \text{ cm}^2/\text{B} \cdot \text{c},$ $E_{\mu} = 0.8 \, \mathrm{sB}$ и с наиболее надежными данными, известными из литературы для ионов Na⁺ [8].

2. После пролета фронта свободных ионов ток деполяризации вначале спадает, оставаясь функцией приложенного напряжения V_g , а затем все кривые релаксации описывают в независимости от V_g единую линию, на которой ток I следует гиперболическому закону $I \sim t^{-(1+\alpha)}$, $\alpha \ll 1$, в точности соответствующему теоретическому (12). При температуре 333 К (рис. 3) $\tau \simeq 2.2 \cdot 10^7$ с, и

² Данное обстоятельство не позволяет достаточно точно стандартным образом [16] сопоставить сдвиг ВФХ по напряжению полевого электрода ΔV_g , обусловленный поляризацией, с величиной ионного заряда qN_sS ($\Delta V_g = qN_sS/C_{\rm SiO_2}$, $C_{\rm SiO_2}$) — емкость диэлектрического промежутка).

³ Величина η определялась из независимых измерений интегрированием тока деполяризации [15].



Рис. 3. Кинетика релаксации тока деполяризации при температуре 333 К. Напряжение деполяризации $|V_g|$, В: I = 0.77; 2 = 1.56; 3 = 3.12; 4 = 4.85; 5 = 15.9. Режим поляризации: температура 423 К, напряжение +5 В, время 5 мин. Начальная плотность ионов у ГР SiO₂/Si $\mathfrak{N} \simeq 10^{12}$ см⁻² (определена интегрированием тока деполяризации по методике [14,15]). Начальный спад тока, заметный на кривых релаксации при $V_g = -0.77$ и -1.56 В, обусловлен дифференцированием ступеньки деполяризующего напряжения на геометрической емкости образца.

наблюдать экспоненциальную область кинетики деполяризации, отвечающую диффузии и распаду НА (см. формулу (13)), в реальном диапазоне времен невозможно. Поэтому ионный заряд, остающийся у ГР SiO₂/Si по прошествии 10^3 с (рис. 3), определялся интегрированием кривой тока термостимулированной деполяризации (ТСД). Плотность свободных ионов находилась интегрированием кривой релаксации от момента времени t $\simeq 0$ до слияния время-пролетной и гиперболической кривых; оставшаяся площадь под кривой релаксации до $t \simeq 10^3$ с суммировалась с площадью под кривой ТСД, что позволило определить величину Я. Оказалось, что в состоянии поляризации полная плотность ионов $\mathfrak{N} = 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, причем $8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ из них нейтрализованы. Эти данные в процентном отношении согласуются с результатами предыдущих оценок по ВФХ.

Тангенс угла наклона прямой $\lg I - \lg t$ на рис. 3 равен 1.08, т.е. $\delta/\lambda = 0.08 - \text{см.}$ (12), причем фигурирующая здесь величина λ отвечает условиям поляризации —

начальному пространственному распределению НА при 423 К. Полагая $\delta \simeq 1$ Å [19], имеем $\lambda \simeq 12.5$ Å. Следовательно, коэффициент диффузии НА при 423 К $D = \lambda^2/\tau = 4.3 \cdot 10^{-18} \,\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{c}^{-1}$, что на восемь порядков величины меньше коэффициента диффузии свободных ионов [18].

Проведенное сопоставление теории и эксперимента свидетельствует об их хорошем качественном и количественном согласии, что непосредственно указывает на принципиальную роль НА в процессах электропереноса в изолирующих слоях.

Развитые представления позволяют естественным образом объяснить аномально большую ширину (до $\lesssim 50 \, \text{\AA}$) области приповерхностной пространственной



Рис. 4. Зависимость обратного времени пролета τ_d^{-1} от напряжения деполяризации $|V_g|$ ($V_g < 0$) по данным рис. 3.



Рис. 5. Температурная зависимость подвижности ионов, определенная методом времен пролета. Режим поляризации тот же, что на рис. 3.

локализации ионов [10]. Действительно, после поляризации МДП структуры при температуре *T* в поле \mathcal{E} характерная длина спада плотности ионов от ГР в глубь диэлектрика $T/q|\mathcal{E}| \ll \lambda$. Однако охлаждение образца смещает равновесие процессов ионизации/нейтрализации в сторону усиления роли ионизации, поскольку нейтрализация требует некоторой термической активации. В результате НА будут распадаться, а образующиеся при этом ионы окажутся "замороженными" в местоположениях НА, распределенных у ГР в условиях поляризации по слою толщиной порядка нескольких $\lambda = 12.5$ Å, т.е. порядка 50 Å.

Рассмотренная модель согласуется с известными наблюдениями характерной асимметрии процессов поляризации и деполяризации кремниевых МОП структур; при прочих равных условиях поляризация протекает гораздо медленнее, чем деполяризация [14,15,20]. С увеличением деполяризующего поля концентрация электронов у поверхности полупроводника падает и, следовательно, темп распада НА по отношению к темпу нейтрализации возрастает. Положение уровня Ферми в металле (затвор) фиксировано, поэтому равновесие процессов ионизации/нейтрализации у ГР SiO₂/Ме не подвержено влиянию поляризующего электрического поля.

Найденное экспериментально значение $E_{\tau} \simeq 1.19 \, \mathrm{sB}$ не следует отождествлять, по крайней мере при z = 0, с энергетическим расстоянием от уровня электрона на НА до дна зоны проводимости диэлектрика (рис. 1). Поскольку наблюдаемая степень нейтрализации ионов достаточно высока, это расстояние должно быть гораздо больше. Данное обстоятельство может быть связано либо с ионизацией НА в объеме диэлектрика за счет переходов электронов в зоны делокализованных состояний энергетической щели SiO₂ [21,22], либо с существенной перестройкой у межфазной границы локализованного на НА электронного состояния (виртуального), например в результате гибридизации его волновых функций с волновыми функциями разрешенной зоны полупроводника. По последней причине переход НА с поверхности в объем диэлектрика может быть сопряжен с преодолением определенного энергетического барьера. Однако этот барьер не проявится на опыте, если лимитирующей стадией стационарного электропереноса будут диффузия и распад НА в объеме диэлектрика, а не темп их отрыва от межфазной границы.

Заметим в заключение, что наблюдавшийся экспериментально гиперболический закон релаксации тока деполяризации $I \sim t^{-(1+\alpha)}$, $\alpha < 1$, типичен для процессов объемного дисперсионного переноса [21–24]. Между тем, как явствует из развитой в настоящей работе модели, физическая природа этого закона совершенно иная: она связана с дисперсионностью контактных условий, проявляющейся в виде распределения времен туннельной ионизации. Именно по этой причине принципиально не реализуется другая характерная для дисперсионного переноса область релаксации — $I \sim t^{-(1-\alpha)}$.

Заключение

1. Электронно-ионный обмен у межфазной границы SiO₂/Si приводит к образованию и распаду в диэлектрике нейтральных ассоциатов ион + электрон.

2. В поляризующих полях диффузия нейтральных ассоциатов в объем SiO₂ и их последующий распад приводят к незатухающей циркуляции ионов у поверхности Si, обусловливающей стационарный слабо зависящий от электрического поля ток через диэлектрик.

3. В деполяризующих полях распад нейтральных ассоциатов вследствие туннельных переходов электронов в Si проявляется в форме квазигиперболического дисперсионного закона затухания со временем тока деполяризации. В этих условиях ток деполяризации не зависит от величины электрического поля.

4. Степень начальной нейтрализации ионов у границы раздела SiO₂/Si определяется условиями поляризации. В относительно слабых поляризующих полях число нейтральных ассоциатов может быть невелико. При этом процесс деполяризации будет определяться в основном транспортом свободных ионов.

Авторы признательны Н.Ф. Кухарской за многоплановую конструктивную помощь.

Список литературы

- [1] A. Hartstein, A.B. Fowler. Surf. Sci., 73, 19 (1978).
- [2] В.А. Гергель, Р.А. Сурис. ЖЭТФ, 75, 191 (1978); ЖЭТФ, 84, 719 (1983).
- [3] E.H. Nicollian, J.R. Brews. MOS (Metall Oxide Semiconductor) Physics and Technology (N. Y., 1982).
- [4] Т. Андо, А. Фаулер, Ф. Стерн. Электронные свойства двумерных систем (М., Мир, 1985).
- [5] В.Д. Добровольский, В.Г. Литовченко. Перенос электронов и дырок у поверхности полупроводников (Киев, Наук. думка, 1985).
- [6] J.F. Verwey, E.A. Amerasekera, J. Bisschop. Rep. Progr. Phys., 53, 1297 (1990).
- [7] В.А. Гергель, Г.В. Шпатковская. ЖЭТФ, 102, 640 (1992).
- [8] E. Atanassova, A. Paskaleva. Sol. St. Electron., 39, 1033 (1996).
- [9] T. Hino, K. Yamashita. J. Appl. Phys., 50, 4879 (1979).
- [10] D.J. DiMaria. J. Appl. Phys., 52, 7251 (1981).
- [11] N.J. Chou. J. Electrochem. Soc., 118, 601 (1971).
- [12] В.Н. Вертопрахов, Б.М. Кучумов, В.Г. Сальман. Строение и свойства структур Si–SiO₂–M (Новосибирск, Наука, 1981).
- [13] E.I. Goldman, A.G. Zhdan. Semicond. Sci. Technol., 5, 675 (1990).
- [14] Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. ПТЭ, № 6, 110 (1997).
- [15] Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. ФТП, 31, 1468 (1997).
- [16] С. Зн. Физика полупроводниковых приборов (М., Мир, 1984).
- [17] R.J. Kriegler, T.F. Devenyi. Thin Sol. Films, 36, 435 (1976).
- [18] S.R. Hofstein. Appl. Phys. Lett., 10, 291 (1967).
- [19] I. Lundstrom, C. Svensson. J. Appl. Phys., 43, 5045 (1972).

Физика и техника полупроводников, 1999, том 33, вып. 8

- [20] M. Kuhn, D.J. Silversmith. J. Electrochem. Soc., 118, 966 (1971).
- [21] П. Нагельс. В сб.: Аморфные полупроводники (М., Мир, 1982).
- [22] В.А. Гриценко. Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП структурах (Новосибирск, Наука, 1993).
- [23] H. Scher, E.W. Montroll. Phys. Rev. B, 12, 1255 (1975).
- [24] И.П. Звягин. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках (М., Изд-во МГУ, 1984).

Редактор Л.В. Шаронова

Conductance of insulating layer on semiconductor surface, due to electron-ion interaction at the interface

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

Institute of Radioengineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, 141120 Fryazino, Russia

Abstract Formation of neutral electron-ion complexes NC at the semiconductor/insulator interface, their diffusion and decay in the insulator volume are considered. An ion arising after the neutral complexes decay either returns to the interface, or goes away to the opposite electrode depending on the direction of the electrical field. In the fist case, there appears a unique ion circulation at the semiconductor surface in the layer of the thickness of the neutral complexes diffusion length order. It is manifested in the form of the direct, slightly depending on the electrical field current through the insulator. In the second case, the current component, independent of the electrical field and related to the neutral complexes diffusion and decay, is added to the transition ion current. The effects predicted have been detected in insulating layers of the Si-MOS structures. Parameters of neutral complexes and ion transport were determined from the comparison between the theory and the experiment.