

Транспорт свободных ионов в слое диэлектрика и эффекты электронно-ионного обмена у межфазной границы диэлектрик–полупроводник при термостимулированной ионной деполяризации кремниевых МОП структур

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

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

(Получена 25 января 1999 г. Принята к печати 18 февраля 1999 г.)

Исследуется природа токов термостимулированной деполяризации в кремниевых МОП структурах. В основе анализа — экспериментально установленная независимость энергии активации тока деполяризации в области его начального нарастания от величины деполяризующего напряжения и обнаруженное ранее явление образования у границы раздела диэлектрик–полупроводник нейтральных ассоциатов ион+электрон. Рассматриваются транспорт свободных ионов в слое диэлектрика (при этом время пролета имеет термоактивационный характер) и обменные электронно-ионные процессы у межфазной границы Si–SiO₂, включающие туннельную ионизацию (распад) нейтральных ассоциатов. Коэффициенты ионного переноса в слоях SiO₂, найденные по кривым термостимулированной деполяризации в рамках развитых представлений, хорошо согласуются с данными независимых экспериментов.

Продвижение МДП электроники в субмикронную область резко ужесточает требования к уровню ионного загрязнения диэлектрика. По современным представлениям, уровень такого загрязнения в полевых транзисторах с длиной затвора менее 0.1 мкм не должен превышать $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ [1,2], что, как минимум на порядок величины, ниже достигнутого на сегодняшний день [3]. Указанные обстоятельства стимулируют особый интерес к изучению механизмов и генерации, и миграции ионов, а также к развитию надежных методов исследования ионного транспорта в подзатворном окисле кремниевых МОП структур, к уточнению интерпретации известных экспериментальных данных [4–6]. Один из наиболее прямых способов исследования ионных процессов в диэлектриках — наблюдения за токами термостимулированной деполяризации (ТСД) [7], и, естественно, результаты таких наблюдений представлены достаточно широко [8–16]. Как правило, исследуются образцы с искусственно введенными в слой SiO₂ примесями щелочных металлов (Na, K). Однако независимо от способа их введения (напыление NaCl на поверхность окисла [8], обработка SiO₂ в растворах NaCl [10–12,14], KCl [12,14] и NaJ [14],¹ использование окислов с естественными ионными загрязнениями [5,9–11,13]) на кривых ТСД в области температур $T = 200 \div 675 \text{ К}$ практически всегда наблюдается два широких, иногда сливающихся, пика тока — низкотемпературный (*a*) и высокотемпературный (*b*), связываемые с термостимулированным переносом соответственно ионов Na⁺ и K⁺ от границы раздела (ГР) SiO₂/Si к полевому электроду.²

¹ В этих случаях идентификация природы носителей заряда, обуславливающих соответствующий пик тока, осуществлялась по факту роста его амплитуды с увеличением времени выдержки образца в растворе натриевой или калиевой соли (при прочих равных условиях).

² Наблюдаются кривые ТСД и с более сложной структурой, обнаруживающие помимо основных пиков *a* и *b* дополнительные — от одного [10] до нескольких [8,12].

Температуры локализации максимумов тока испытывают значительный разброс: $T_m = 312 \div 450 \text{ К}$ (пик *a*) и $T_m = 533 \div 600 \text{ К}$ (пик *b*) [8–14]. Этот разброс, по-видимому, нельзя объяснить, исходя из общих закономерностей ТСД [7], просто различием условий экспериментов (значений начальной плотности ионов N_{s0} у ГР,³ скоростей нагрева образца и деполяризующих полей). Поэтому причины разброса T_m следует искать скорее всего в различии свойств исследованных окисных пленок, проявляющихся соответствующим образом в механизмах ТСД. В отношении последних развивались две системы взглядов.

1. Токи ТСД в пиках *a* (Na⁺) обусловлены опустошением дискретных (с энергией активации $E_i = 0.87 \pm 0.03 \text{ эВ}$) [8] или распределенных по энергии (в полосе $\Delta E_i = 0.75 \div 1.50 \text{ эВ}$) [9,12] ионных ловушек, сосредоточенных на ГР SiO₂/Si. Энергетические параметры ловушек для ионов K⁺ (пик *b*) методом ТСД не определялись. Более того, в [12] пик *b* ($T_m = 573 \text{ К}$) ассоциируется не с ионами K⁺, а с ионами Na⁺, термически активируемыми с глубоких "ионных" состояний, образуемых на ГР SiO₂/Si хлором, введенным в слой SiO₂ в количествах до $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Процесс захвата ионов на такие состояния имеет термоактивационный характер (энергия активации $0.87 \pm 0.15 \text{ эВ}$) и завершается их нейтрализацией в результате зарядового обмена с Si-подложкой. Таким образом, в [12] оба основных пика ТСД связываются исключительно с присутствием в SiO₂ натрия,⁴ локализованного на межфазной границе SiO₂/Si в ионизированном (пик *a*, "мелкие" ловушки, $E_i \simeq 0.75 \text{ эВ}$) и нейтральном (пик *b*, "глубокие" ловушки, $E_i \simeq 1.5 \text{ эВ}$) состояниях.

³ Опыты по ТСД охватывают весьма широкий диапазон значений N_{s0} от $\leq 1 \cdot 10^{10}$ [13] до $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ [8].

⁴ К такому выводу, но на основе иных соображений и несколько ранее, пришли авторы [10].

Значение $E_i = 0.87 \pm 0.03$ эВ [8] представляется обоснованным, так как оно было получено по стандартной методике обработки нарастающих ветвей кривых ТСД в рамках мономолекулярной кинетики релаксации [7]. Такой подход в принципе позволяет обойтись без анализа высокотемпературного склона пика, хотя при этом и теряется информация о типе кинетики ТСД. В детально разработанном аппарате анализа термостимулированных электронных явлений [17–19] уширение и симметризация пиков "кривых высвечивания" связываются с перзахватом, т.е. с проявлениями бимолекулярных эффектов. Это обстоятельство не учитывалось ни в одной из работ, развивавших количественную интерпретацию экспериментальных данных по ТСД [8,9,11,12]. В частности, в [9,12] уширение пиков тока a и b объясняется наличием энергетического распределения пограничных ионных ловушек. Единственный аргумент в пользу такого заключения — возможность достаточно точной подгонки расчетных кривых ТСД к экспериментальным посредством варьирования спектральной плотности ловушек при заданном, независимом от энергии, частотном факторе их распределения $\omega \sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Однако, как показано в [20], такая процедура, очевидно, всегда реализуемая для кривых ТСД любого вида, в случае немоноэнергетических ловушек некорректна, поэтому надежное установление физической природы токов ТСД требует дополнительных сведений по крайней мере в отношении пространственного распределения ионов, прижатых поляризующим полем к ГР SiO_2/Si . Образование нейтральных ассоциатов при захвате атомами Cl ионов Na^+ , т.е. локализация последних в глубоких поверхностных ловушках [12], подразумевает наличие туннельного электронного обмена в системе полупроводник–диэлектрик⁵ (другие формы обмена вряд ли возможны из-за большой высоты контактного барьера, 3.4 эВ [21], на межфазной границе SiO_2/Si). Ионы у поверхности Si сосредоточены не в двумерном слое, а распределены по нормали к ГР в области шириной от 5 [22] до 50 [23] и даже до 200 Å [12]. Следовательно, даже в случае моноэнергетических ловушек пики ТСД должны быть уширены вследствие экспоненциальной зависимости вероятности туннельного обмена от длины туннелирования, распределенной по поверхности ГР случайным образом и обусловливающей тем самым дисперсионность контактных условий [6]. Это обстоятельство, равно как и возможность дисперсионного ионного транспорта в объеме окисла [24], если их не учитывать при обработке кривых ТСД, проявятся в виде кажущегося спектрального распределения ионных ловушек. Таким образом, факт существования немоноэнергетических ловушек невозможно установить в отсутствие информации о пространственном распределении ионов у ГР. Получить эти сведения не так уж сложно, поскольку аппарат нахождения координаты центроида

⁵ Типичный признак проявления подобного механизма электронного обмена — очень большие, слабо зависящие от электрического поля, характерные времена отклика МДП структуры на внешнее возмущение [20]. Именно такие закономерности отчетливо наблюдались при нейтрализации ионов Na^+ с участием Cl [12].

пространственной локализации заряда, захваченного в области ГР МДП структур, достаточно развит [25,26]. Закономерности ТСД диэлектрика с объемными ионными ловушками анализировались в [27]. Было показано, что в зависимости от режима поляризации МДП структуры и величины деполяризующего поля ток ТСД может описывать от одного до трех существенно асимметричных пиков (с плавно нарастающей и резко спадающей ветвями), положения максимумов которых определяются как начальными условиями поляризации (поляризующим полем), так и условиями деполяризации. Однако пики ТСД такой формы на опыте пока не наблюдались.

Из этого краткого анализа видно, что в [8,9,12–14] не приведены достаточно убедительные аргументы в пользу того, что лимитирующей стадией процессов ТСД является термоактивированный выброс ионов из пограничных ловушек; природа последних, как и механизм поверхностной нейтрализации ионов, не идентифицирована (последнее, кстати, справедливо и в отношении работы [10], в которой, по-видимому, впервые был установлен и подтвержден независимыми экспериментами факт нейтрализации ионов у ГР SiO_2/Si).

2. Иная, "транспортная", концепция происхождения ионных токов ТСД, развивавшаяся в [11], основана на компьютерном моделировании ионного переноса в объеме окисла с учетом диффузии и дрейфа ионов в изменяющемся в процессе термостимуляции поле пространственного заряда, создаваемом нескомпенсированными положительными ионами (Na^+). Анализировался только низкотемпературный пик a , возникающий вследствие ионных прыжков по системе потенциальных ям глубиной E_i . Время жизни иона в яме — $\tau = \omega^{-1} \exp(E_i/kT)$, где ω — частотный фактор, k — постоянная Больцмана, T — температура. Несмотря на использование трех подгоночных параметров — E_i , ω и l (расстояние между соседними ямами), хорошего описания экспериментальных зависимостей тока от температуры, деполяризующего напряжения и величины N_{s0} достичь не удалось. Самое главное — максимальное приближение результатов моделирования к данным опыта имеет место при физически нереальных значениях $\omega \sim 10^6 \text{ с}^{-1}$. В рамках рассматриваемой в [11] модели величина ω должна быть порядка характерной фоновой частоты, т.е. порядка $10^{10} \div 10^{11} \text{ с}^{-1}$ [12]. Интересно, что если продлить приведенную в [11] расчетную прямую $\lg \omega$ — E_i в область разумных значений ω (возьмем, например, $\omega = 3 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$),⁶ то получится не $E_i = 0.5$ эВ, как в [11], а $E_i = 0.87$ эВ, т.е. значение, очень близкое к наблюдавшимся в [8,9,12] и полученным независимыми методами (см., например, [15]). Тем не менее при описании процесса ТСД МОП структур следует учитывать возможность проявления объемных свойств окисла, о чем свидетельствуют, в частности, результаты изотермических время-пролетных экспериментов [6,15].

⁶ Очень близкое к этому значение ω аргументировано в [12].

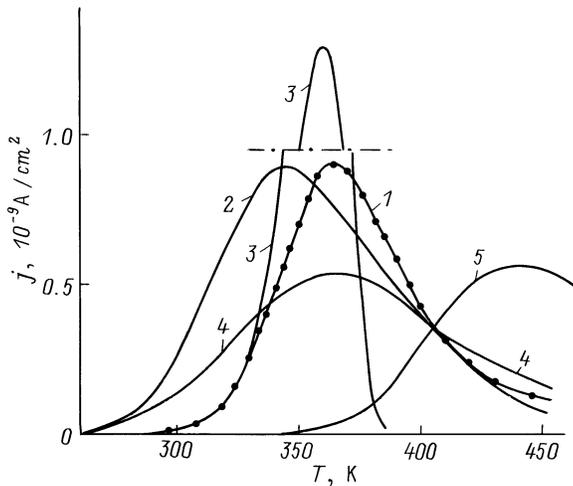


Рис. 1. Типичные кривые ТСД МОП структуры на основе n -Si при напряжениях деполяризации $V_{gd} = -1$ (1) и -11.2 В (2). Структура поляризовалась при $T = 423$ К, $V_{gp} = 5$ В, $t_p = 5$ мин. 3 — расчет в приближении мономолекулярной кинетики с подгонкой по уровням тока к экспериментальным данным 1 в области начального нарастания. 4 — данные работы [9]. 5 — ток термостимулированной поляризации исследуемой структуры при $V_{gp} = 1.5$ В.

Таким образом, в сфере экспериментальных фактов основные закономерности ТСД МОП структур на основе Si можно считать выясненными. Установлены характеристики пиков тока и их зависимости от условий поляризации (поля, температуры и времени) и деполяризации (деполяризирующего напряжения и скорости нагрева). Вместе с тем представления о природе пиков ТСД достаточно скудны и противоречивы; экспериментальные исследования проводились преимущественно на качественном уровне; количественные данные немногочисленны и неоднозначны.

В этой связи в настоящей работе на базе детальных исследований ТСД слоев SiO_2 на Si развиваются новые представления о механизме ТСД, вытекающие из модели изотермической ионной деполяризации диэлектрика [6] и позволяющие объяснить совокупность основных экспериментальных данных. Измерения проводились на кремниевых МОП структурах, идентичных исследовавшимся нами ранее [4–6]: Al (полевой электрод площадью $S = 2.4 \cdot 10^{-2}$ см²)/ SiO_2 (термический окисел толщиной $h = 1700$ Å)/Si (100) (концентрация свободных электронов при 300 К $n = 1 \cdot 10^{13}$ см⁻³). Использовались измерительная система, описанная в [4], и традиционная методика наблюдений ТСД [7]. Структура поляризовалась при температуре $T = 423$ К в течение заданного времени t_p при положительных потенциалах полевого электрода V_g ($V_{gp} > 0$); при этом подвижные положительные ионы в слое SiO_2 смещались к его ГР с Si. Затем образец охлаждался до температуры $T_0 \approx 263$ К, знак V_g изменялся скачком на противоположный ($V_{gd} < 0$), и в процессе нагрева с постоянной скоростью $\beta_T \approx 0.4$ град \cdot с⁻¹ реги-

стрировался протекающий во внешней цепи ток $I = jS$ (j — плотность тока), обусловленный деполяризацией SiO_2 (т.е. движением ионов от ГР SiO_2/Si к Al-электроду). Типичные кривые ТСД для двух значений деполяризирующего напряжения V_{gd} приведены на рис. 1. Характер кривых, область их температурной локализации, факт смещения с ростом $|V_{gd}|$ температуры максимума тока T_m к низким температурам и даже уровни тока ТСД (ср., например, кривые 1, 2 с кривой 4) оказываются весьма близкими к известным для пика ТСД a [8–14]. Поэтому можно полагать, что последующее обсуждение будет обладать достаточной общностью.

Температурные характеристики тока деполяризации не описываются уравнениями мономолекулярной кинетики. Это становится ясным при сопоставлении экспериментальных зависимостей $j(T)$ (рис. 1, кривые 1, 2) с рассчитанной (кривая 3) в мономолекулярном приближении по формуле [7]

$$j = j_0 \exp \left[-\frac{E}{kT} - \frac{\omega}{\beta_T} \int_{T_0}^{T'} e^{-E/kT} dT' \right]. \quad (1)$$

Необходимые для расчета $j(T)$ параметры — энергия активации E , предэкспонента j_0 и частотный фактор ω — получены как результат обработки области начального нарастания экспериментальной кривой I [$j \approx j_0 \exp(-E/kT)$, $T_m > T \geq T_0$]:⁷ $E = 0.90$ эВ — по наклону прямой в координатах Аррениуса $\lg j - T^{-1}$; $j_0 = qN_{s0}\omega \approx 1.6 \cdot 10^4$ А/см² — из уравнения $j_{\text{exp}}(\tilde{T}) = j_0 \exp(-0.90/k\tilde{T})$, где j_{exp} — плотность тока, измеренная при любой заданной в области линейности зависимости $\lg j - T^{-1}$ температуре \tilde{T} ; $\omega = j_0/qN_{s0} \approx 1 \cdot 10^{11}$ с⁻¹ (q — элементарный заряд) — по величинам j_0 и $N_{s0} \approx 1 \cdot 10^{12}$ см⁻² (последняя найдена интегрированием по времени экспериментальной кривой I на рис. 1). После совместного старта, являющегося естественным следствием использованной процедуры подгонки, кривые 1, 3 существенно расходятся: экспериментальная кривая оказывается значительно более пологой, чем расчетная, в особенности в области спада тока. Количественные оценки энергии активации, выполненные по стандартным формулам термостимулированной проводимости [30] для температур максимума и полувьсот пика, приводят к значениям $E = 0.62$ и 0.31 эВ. При мономолекулярной кинетике опустошения ионных ловушек эти значения E должны были совпадать в пределах погрешности эксперимента с величиной E , найденной по прямой Аррениуса. Существенное уширение и форма пиков ТСД, по-видимому, и привели к их трактовке на основе представлений о поверхностных ионных ловушках, распределенных по энергии [9,12]. Однако такая трактовка противоречит

⁷ При априорно неизвестной кинетике релаксации "метод начального нагрева", базирующийся на соотношении $j \approx j_0 \exp(-E/kT)$, дает наиболее надежные сведения о величине E [18,28,29].

ряду экспериментально наблюдаемых фактов. Для ловушек с плавным распределением по энергии с ростом $|V_{gd}|$ следует ожидать, во-первых, увеличения T_m , а во-вторых, увеличения кажущейся энергии активации из-за последовательного вовлечения в процесс генерации тока ТСД все более глубоких центров захвата. При этом даже в области начального нарастания тока $I \ll I_m$ (I_m — ток в максимуме пика ТСД) зависимости $\lg I - T^{-1}$, вообще говоря, должны быть нелинейными [20].⁸ На опыте же с ростом $|V_{gd}|$ T_m уменьшается (рис. 1; см. также [8]), энергия активации E не зависит от величины $|V_{gd}|$, а ее значение, усредненное по наклону шести прямых $\lg I - T^{-1}$, полученных в широком диапазоне изменения $|V_{gd}|$ ($0.6 \leq |V_{gd}| \leq 11.2$ В), имеет малый разброс и составляет 0.87 ± 0.05 эВ. Более того, зависимости $\{\lg I / |\tilde{V}_{gd}|\} - T^{-1}$ ($\tilde{V}_{gd} = V_{gd} + V_k$, V_k — контактная разность потенциалов затвор-полупроводник) описывают единую прямую (рис. 2), а на спадающих ветвях кривых ТСД проявляется область, в которой ток не зависит ни от температуры, ни от величины деполяризующего напряжения, ни от скорости нагрева образца β_T , являясь лишь функцией времени t , отсчитанного от момента t_m достижения максимума тока (рис. 3). Таким образом, приведенные экспериментальные данные близки к известным результатам аналогичных исследований и так же, как и эти результаты, не согласуются с представлениями о присутствии на ГР SiO₂/Si дискретных или распределенных по энергии ионных ловушек.

Переходя к интерпретации экспериментов, заметим, что практически во всех работах, посвященных изотермическим наблюдениям транспорта ионов через диэлектрический промежуток [31–33] и динамике смещения напряжения плоских зон [34], обусловленного ионным дрейфом, начальные стадии деполяризации SiO₂ связываются с пролетом свободных ионов. Поэтому логично заключить, что и начальные стадии нарастания тока ТСД также могут определяться время-пролетным эффектом.

Пролет носителей заряда через диэлектрический промежуток возможен в режимах дрейфа малого или большого заряда [35]. При выполнении неравенства $4\pi qN_{s0}/\kappa_{SiO_2} \ll \tilde{V}_{gd}/h$ реализуется первый режим, а при обратном знаке неравенства — второй (κ_{SiO_2} — диэлектрическая проницаемость окисла). Оценим величину $4\pi qN_{s0}/\kappa_{SiO_2}$. Значение N_{s0} , фигурирующее в неравенстве, следует отождествлять с плотностью свободных ионов N_{s0}^* . Эту величину можно приближенно найти из соотношения

$$N_{s0}^* = (1/q\beta_T) \int_{T_0}^{T^*} I(T)dT,$$

где температура T^* отвечает моменту прихода переднего фронта ионного пакета на полевой электрод: $\tau_0 = t^* = (T^* - T_0)/\beta_T$. За величину T^* можно принять

⁸ В случае моноэнергетических ловушек положение максимума тока T_m не должно зависеть от $|V_{gd}|$.

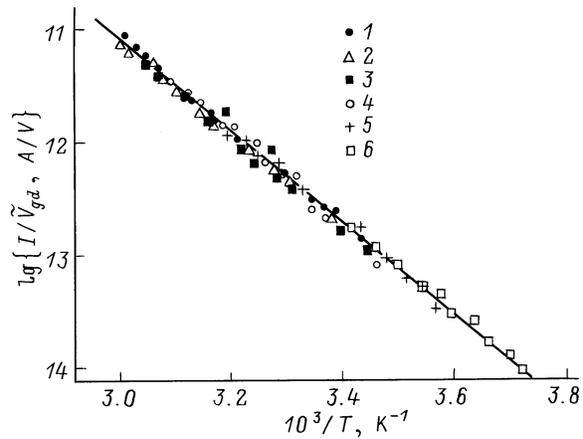


Рис. 2. Температурные зависимости эффективной термостимулированной ионной проводимости $\lg(I/|V_{gd}|)$, приведенной к единому значению $N_{s0}^* = 4.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, для областей начального нарастания тока ($T_0 \leq T \leq T_m$) при напряжении деполяризации $|V_{gd}|$, В: 1 — 0.6, 2 — 1, 3 — 1.5, 4 — 2.5, 5 — 5, 6 — 11.2. Режим поляризации $T = 423$ К, $V_{gp} = 5$ В, $t_p = 5$ мин. $\tilde{V}_{gd} = V_{gd} + V_k$, $V_k \approx 0.4$ В.

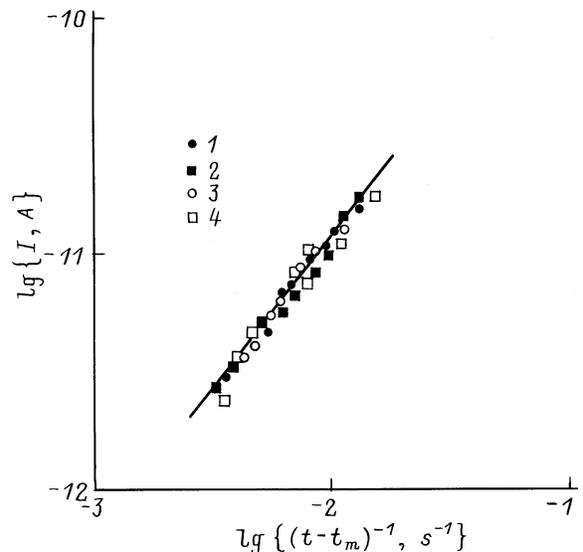


Рис. 3. Квазигиперболическая область спада тока ТСД при напряжениях деполяризации $|V_{gd}|$, В: 1 — 0.6, 2 — 1.5, 3 — 2.5, 4 — 11.2. Режим поляризации $T = 423$ К, $V_{gp} = 5$ В, $t_p = 5$ мин.

температуру, при которой ток ТСД перестает следовать закону Аррениуса. По оценкам $N_{s0}^* \approx 4.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, $4\pi qN_{s0}^*/\kappa_{SiO_2} \approx 2 \cdot 10^4 \text{ В/см}$ ($\kappa_{SiO_2} = 3.9$) и, как легко убедиться, при $|V_{gd}| \geq 1$ В деполяризующее поле превышает величину $4\pi qN_{s0}^*/\kappa_{SiO_2}$ (необходимое для этих оценок значение $V_k \approx 0.4$ В рассчитано, согласно [21], при концентрации носителей $n = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ для температуры $T \approx 300$ К, отвечающей середине представленного на рис. 2 температурного диапазона). Поэтому

Сводные данные о характеристиках ионной проводимости окисных слоев на поверхности кремния

$\mu_0, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$E_\mu, \text{эВ}$	Метод определения	Источник
85.5	0.80 ± 0.05	Динамические ВАХ	[5]
—	$0.75 \div 1.5$	ТСД	[9,12]
3.2	0.87 ± 0.05	ТСД	Данная работа
—	0.87 ± 0.03	ТСД	
72.5	0.80 ± 0.05	Время-пролетный	[6]
1.05	0.66	Время-пролетный	[32]
0.40	0.73	Время-пролетный	[31]
$3.5 \cdot 10^{-4} \div 46$	0.81 ± 0.15	Результат усреднения литературных данных для ионов Na^+	[8,12,31,32,37–42]

в условиях данных экспериментов должен реализоваться режим дрейфа малого заряда. Тогда в соответствии с [35]

$$j = \frac{qN_{s0}^*}{\tau_0} = \frac{qN_{s0}^* \tilde{V}_{gd} \mu_0 \exp(-E_\mu/kT)}{h^2}, \quad (2)$$

так что во время-пролетном режиме на начальных стадиях нарастания тока ТСД, независимо от величины \tilde{V}_{gd} , зависимости Аррениуса в координатах $\lg(I/|\tilde{V}_{gd}|) - T^{-1}$ должны представлять собой единую прямую линию, наклон которой определяется значением E_μ . Соответствующая зависимость, приведенная на рис. 2, прекрасно отвечает этим представлениям. Величина E_μ , определенная по наклону прямой с применением метода наименьших квадратов, составляет 0.87 ± 0.05 эВ, а значение μ_0 , найденное экстраполяцией к оси $T^{-1} = 0$, составляет $\sim 3.2 \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Эти значения E_μ и μ_0 хорошо согласуются с известными из литературы [8,9,12,36,37] и с полученными нами ранее с использованием независимых методик [5,6]. Отсюда следует, что начальные стадии нарастания тока ТСД обусловлены термоактивацией времени пролета свободных ионов.

Модель, развитая и аргументированная теоретически и экспериментально в [6], позволяет интерпретировать следующие за время-пролетной стадией закономерности изменения тока ТСД. Согласно [6], у ГР диэлектрик-полупроводник протекает обратимая электронно-ионная реакция: в поляризующих полях (положительные ионы локализованы у этой ГР) вследствие туннельных переходов электронов из полупроводника на ловушки, создаваемые ионами и их диэлектрическим окружением, происходит почти полная нейтрализация пограничного ионного заряда, сопровождающаяся образованием нейтральных ассоциатов (НА) ион + электрон,⁹ в деполяризующих полях — и в режиме изотермической релаксации, и в режиме ТСД — кинетика деполяризации определяется как дрейфом не нейтрализованной части ионов, так и туннельной ионизацией (распадом) НА. Поскольку при этом скорость распада НА не зависит ни от величины

деполяризующего поля, ни от температуры, релаксационный сигнал должен стать однозначной функцией времени. (Этот факт был установлен в [6] по результатам наблюдений изотермической релаксации).

В соответствии с этими представлениями при ТСД уже в процессе пролета переднего фронта изначально свободных ионов должна иметь место туннельная ионизация НА, непосредственно примыкающих к ГР диэлектрик-полупроводник. Так как время жизни электронов на НА экспоненциально растет с увеличением расстояния между НА и ГР, а τ_0 резко падает с температурой, распад НА вначале происходит за времена, меньшие τ_0 , а затем начинает запаздывать. Это приводит последовательно к замедлению скорости нарастания (к отклонению зависимости $j(T)$ от закона Аррениуса; ср. кривые 1 и 3 на рис. 1), к появлению максимума и к спаду тока ТСД. На стадии, когда τ_0 становится много меньше времени туннельной ионизации НА, ток ТСД j перестает зависеть от деполяризующего поля, температуры, а следовательно, и от скорости температурной развертки β_T и, согласно [6], определяется соотношением

$$j \sim \tilde{t}^{-(1+\delta/\lambda)}, \quad (3)$$

где \tilde{t} — время, отсчитанное от момента перехода к данной стадии (в условиях настоящих экспериментов, как видно из рис. 3, этот момент практически совпадает с t_m — временем достижения максимума тока), δ — эффективная туннельная длина, а λ — длина диффузии НА, соответствующая условиям поляризации, т.е. начальному пространственному распределению НА в диэлектрике: концентрация $\sim \exp(-z/\lambda)$, z — координата, отсчитываемая от ГР в глубину диэлектрика. "Дисперсионный" характер соотношения (3) обусловлен двумя обстоятельствами — широким (экспоненциальным) распределением времен туннельной ионизации, с одной стороны, и экспоненциальным спадом начальной ("замороженной" после поляризации) концентрации НА с характерной длиной λ — с другой.

Квазигиперболический закон деполяризации (3) отчетливо проявляется в эксперименте: вне зависимости от величины деполяризующего напряжения спадающие ветви тока ТСД, построенные в координатах

⁹ По данным [6] коэффициент нейтрализации (отношение плотности НА к суммарной плотности нейтрализованных и свободных ионов) достигает 83%.

$\lg I - \lg(t - t_m)^{-1}$, описывают единую прямую линию (рис. 3). Показатель степени, определенный по наклону этой прямой, равен $1 + \delta/\lambda = 1.28 \pm 0.04$. Исследования изотермической деполяризации, проведенные по методике [6] в области температур $333 \div 453$ K, показывают, что с ростом температуры показатель степени $1 + \delta/\lambda$ возрастает от 1.08 до ~ 1.3 . В рамках модели, развитой в [6], базирующейся на представлениях о дисперсии времен туннельной ионизации НА, не предполагалось, что параметр δ/λ — функция температуры. Поэтому наблюдающуюся на опыте зависимость δ/λ от T можно считать следствием проявления эффектов термотуннельного распада НА, т. е. $\delta = \delta(T)$.

В таблице сопоставляются параметры ионной проводимости, найденные в рамках настоящей и предшествующих работ [5,6], с усредненными наиболее надежными литературными данными, характеризующими транспорт ионов Na^+ в слоях SiO_2 . Из таблицы видно, что определенные по результатам трех физически независимых опытов (динамические вольт-амперные характеристики — ВАХ, изотермическая релаксация и ТСД) основные характеристики ионной проводимости слоев SiO_2 прекрасно согласуются в пределах погрешности экспериментов между собой и с результатами независимых измерений.

Таким образом, начальные стадии нарастания тока ТСД следует связывать с термоактивацией времени пролета свободных ионов, а его спадающие ветви — с туннельной (или термотуннельной) ионизацией НА. Соответственно области экстремумов естественно трактовать как области перехода от режима термоактивированного пролета свободных ионов с постепенным истощением их резервуара в граничащем с кремнием окисном слое к режиму термотуннельного распада НА, сопровождающегося дрейфом вновь образующихся свободных ионов к полемому электроду. Это обуславливает характерную для систем с распределенными параметрами форму пиков сигналов термостимулированной релаксации [20] — крутизна нарастающих ветвей тока ТСД значительно больше крутизны спадающих.

Интересно заметить, что термостимулированная поляризация (ТСП) кремниевых МОП структур при прочих равных условиях протекает при гораздо более высоких температурах, чем ТСД (ср. кривые 1, 2, 4 с кривой 5 на рис. 1). Если считать в соответствии с рассмотренными выше представлениями начальные стадии нарастания тока ТСП также связанными с термостимуляцией времени пролета свободных ионов, тогда, чтобы оставаться в рамках модели [6], приходится констатировать, что степень нейтрализации ионов у металла (полевого электрода) гораздо выше, чем у границы с кремнием. Следующий за время-пролетным этап туннельной ионизации НА реализуется только при резком обеднении поверхности полупроводника электронами, обусловленном переключением поля в диэлектрике с поляризующего на деполяризующее. На контакте диэлектрик–металл имеет место

иная картина. Электрическое поле при любом его реальном значении не может изменить положение уровня Ферми электронов в металле на его межфазной границе с диэлектриком и сместить тем самым равновесие туннельных процессов нейтрализации ионов–ионизации НА. Отсюда следует очевидный вывод, согласующийся с известными экспериментальными данными и состоящий в том, что процесс поляризации диэлектрика в МДП структурах протекает значительно медленнее процесса деполяризации [5,42] (см. также рис. 1). В этой связи представляют интерес исследования на структурах с сильно легированным полупроводником, в которых можно ожидать определенной “симметризации” процессов поляризации–деполяризации, а также на МОП структурах на основе $p\text{-Si}$, до сих пор с этой точки зрения не изучавшихся. В частности, поляризационно–деполяризационные эксперименты на таких структурах должны обеспечивать непосредственную идентификацию присутствия в окисле подвижных отрицательных ионов. Не располагая данными подобных экспериментов, в настоящее время еще нельзя с определенностью отвергнуть ни “ловушечную” природу токов ТСП [8,9,11,12], ни модель электрохимических реакций на полевым электроде [40,43], сопровождающихся генерацией свободных ионов с последующей их инжекцией в окисный слой.

Авторы благодарны Н.Ф. Кухарской и И.Н. Туляковой за неизменную конструктивную помощь.

Список литературы

- [1] G.S. Horner, M. Kleefstra, T.G. Miller, M.A. Peters. Sol. St. Technol., N 6, 79 (1995).
- [2] Г.Я. Красников. Электрон. техн., Сер. 3, № 1, 67 (1996).
- [3] M. Lee, C.H. Lin, B.H. Lei, C.D. Yang. Japan. J. Appl. Phys., 37, L53 (1998).
- [4] Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. ПТЭ, № 6, 110 (1997).
- [5] Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. ФТП, 31, 1468 (1997).
- [6] Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. ФТП, 33, 933 (1999).
- [7] Ю.А. Гороховатский, Г.А. Бордовский. *Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков* (М., Наука, 1991).
- [8] T.W. Hickmott. J. Appl. Phys., 46, 2583 (1975).
- [9] M.R. Boudry, J.P. Stagg. J. Appl. Phys., 50, 942 (1979).
- [10] T. Hino, K. Yamashita. J. Appl. Phys., 50, 4879 (1979).
- [11] K. Yamashita, M. Iwamoto, T. Hino. J. Appl. Phys., 52, 1429 (1981).
- [12] I.P. Stagg, M.R. Bodry. J. Appl. Phys., 52, 885 (1981).
- [13] M.W. Hillen, D.G. Hemmes. Sol. St. Electron., 24, 773 (1981).
- [14] C.Choquet, C. Plossu, M. Berenguer, B. Balland. Thin Sol. Films, 167, 45 (1988).
- [15] J.F. Verwey, E.A. Amerasekera, J. Bisschop. Rep. Prog. Phys., 53, 1297 (1990).
- [16] А.Г. Ждан, Ю.В. Маркин. ФТП, 28, 756 (1994).
- [17] В.В. Антонов-Романовский. *Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров* (М., Наука, 1966).

- [18] K.H. Nickolas, J. Woods. *Brit. J. Appl. Phys.*, **15**, 783 (1964).
- [19] R. Chen, Y. Kirsh. *Analysis of thermally stimulated processes* (N.Y., Pergamon Press, 1981).
- [20] E.I. Goldman, A.G. Zhdan. *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 675 (1990).
- [21] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) т. 1.
- [22] A. Harstein, A.V. Fowler. *Surf. Sci.*, **73**, 19 (1978).
- [23] D.J. DiMaria. *J. Appl. Phys.*, **52**, 7251 (1981).
- [24] И.П. Звягин. *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках* (М., Изд-во МГУ, 1984).
- [25] В.И. Антоненко, А.Г. Ждан, П.С. Сульженко. *ФТП*, **22**, 756 (1988).
- [26] Е.И. Гольдман. *ФТП*, **26**, 766 (1992).
- [27] Е.И. Гольдман. *ФТП*, **31**, 43 (1997).
- [28] L.I. Grossweiner. *J. Appl. Phys.*, **24**, 1306 (1953).
- [29] А.Г. Ждан, Н.А. Лушников. *ФТП*, **16**, 793 (1982).
- [30] А.Г. Ждан, В.Б. Сандомирский, А.Д. Ожередов, Г.Н. Яковлева. *ФТП*, **3**, 1755 (1969).
- [31] S.R. Hofstein. *Appl. Phys. Lett.*, **10**(10), 291 (1967).
- [32] J.P. Stagg. *Appl. Phys. Lett.*, **31**(8), 532 (1977).
- [33] В.Г. Литовченко, А.П. Горбань. *Основы физики микроэлектронных систем металл-диэлектрик-полупроводник* (Киев, Наук. думка, 1978).
- [34] В.М. Колешко, П.П. Гойденко, Л.Д. Буйко. *Контроль в технологии микроэлектроники* (Минск, Наука и техника, 1979).
- [35] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [36] S.R. Hofstein. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **ED-13**, 222 (1966).
- [37] G. Greeuw, J.F. Verwey. *J. Appl. Phys.*, **56**(8), 2218 (1984).
- [38] E.H. Snow, A.S. Grove, B.E. Deal, C.T. Sah. *J. Appl. Phys.*, **36**(5), 1664 (1965).
- [39] R.J. Krieglner, T.F. Devenyi. *Thin Sol. Films*, **36**, 435 (1976).
- [40] В.Н. Вергопрахов, Б.М. Кучумов, Е.Г. Сальман. *Строение и свойства структур Si-SiO₂-M* (Новосибирск, Наука, 1981).
- [41] У.А. Плискин, Д.Р. Керр, Дж.А. Перри. В кн.: *Физика тонких пленок* (М., Мир, 1970) вып. 4, с. 303.
- [42] M. Kuch, D.J. Silversmith. *J. Electrochem. Soc.: Sol. St. Sci.*, **N 6**, 966 (1971).
- [43] M.L. Reed. *Semicond. Sci. Technol.*, **4**, 980 (1989).

Редактор Л.В. Шаронова

Free ion transport in the insulating layer and electron-ion exchange effects at the semiconductor-insulator interface during thermostimulated ionic depolarization of Si-MOS structures

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

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

Abstract The interpretation of ionic depolarization kinetics study of SiO₂ layers by methods based on transit-time and thermostimulated depolarization measurements is physically apposite: the transit-time effect is connected with the free ion drift, whereas thermostimulated depolarization current (J) is connected with the depletion of ionic traps at the SiO₂/Si interface. The experimentally established activation energy independence (peculiar to J initial increase) of the depolarization voltage V_{gd} value, as well as the earlier found formation of neutral associates (ion + electron) at the insulator-semiconductor interface, lead to new consideration of the thermostimulated depolarization peak nature and allow to exclude the above mentioned contradiction. Initial stages of J increasing are the consequence of free ion transit-time thermoactivation. Ion leaving SiO₂/Si interface simulates the neutral associates tunnel ionization (decay). With temperature increase, the J growth rate falls as the neutral associates interface reservoir depletes, and the thermostimulated depolarization curve exhibits a maximum that turns into a smoothly extinguishing branch, on which J dependencies on T , V_{gd} and the sample heating rate disappear. The current becomes a simple function of a real time t , following the quasihyperbolic law $j \sim t^{-(1+\alpha)}$ over the whole range of V_{gd} values, as well as in the case of isothermal depolarization; $\alpha = \text{const}$ is a dispersion transfer characteristic parameter, with regard the time dispersion of the neutral associates tunnel ionization. Ion transport coefficients in the SiO₂ layers found through thermostimulated depolarization curves within the framework of the developed approach are in close agreement with experimental data available.