Влияние низкотемпературного перераспределения заряда на границе раздела Si/SiO₂ на проводимость поверхностных электронных каналов

© Н.И. Бочкарева, С.А. Хорев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27 апреля 1999 г. Принята к печати 27 апреля 1999 г.)

Температурное поведение электронной плотности на границе раздела Si/SiO_2 изучено с помощью измерений высокочастотной проводимости краевых поверхностных электронных каналов, шунтирующих барьеры Шоттки в *n*-Si. Результаты объясняются в рамках модели, в которой "металлический" характер температурного поведения проводимости отражает перераспределение электронного заряда между окислом и решеткой кремния в окрестности собственных температур кислородной подсистемы окисла.

1. Электронные свойства границы раздела Si/SiO₂ основы приборов кремниевой электроники и классической двумерной электронной системы — хорошо изучены. Однако в последнее время продолжают выдвигаться новые модельные представления о природе электронных состояний на границе раздела и в окисле, необходимые для понимания механизма модификации этих состояний под воздействием температуры, электрического поля, облучения и роли водорода в этих процессах [1,2]. Внимание к этой проблеме также привлекает обнаруженный в кремниевых полевых транзисторах при гелиевых температурах переход металл-диэлектрик в двумерном электронном газе [3] и его интерпретация на основе предполагаемой связи металлической проводимости с температурной зависимостью заполнения рассеивающих центров — заряженных дырочных ловушек в SiO₂ [4]. Отметим, что "металлическое" поведение проводимости электронных каналов на границе раздела Si/SiO₂ при азотных температурах связывается с доминированием электрон-фононного рассеяния [5], однако наблюдаемая в эксперименте немонотонность температурного поведения подвижности (см., например, [6]) требует привлечения и иных механизмов.

Таким механизмом может быть низкотемпературное изменение спектра поверхностных состояний и изгиба зон, наблюдавшееся в Ge [7], Si [8] и GaAs [9]. При этом измерения проводимости поверхностных каналов могут дать информацию о природе электрической активности поверхностных центров. В [10] показано, что информативными могут быть температурные зависимости высокочастотной проводимости шунтирующих поверхностных электронных каналов в барьерных структурах и релаксационные спектры проводимости. Так, в Ge и Si в присутствии поверхностных структурных дефектов эти зависимости обнаруживают четко выраженные ступени и пики в области одних и тех же температур [10,11], что позволило предположительно связать их с проявлением собственных свойств кислородных и водород-кислородных комплексов на границе кристаллов с естественным окислом [10]. Представлялось интересным провести подобные исследования в барьерных структурах с электронным поверхностным каналом, индуцированным положительным зарядом, образующимся в окисле при термическом окислении кремния.

Цель настоящей работы — исследовать и сравнить температурное поведение проводимости поверхностных каналов в диодах Шоттки на Si n-типа проводимости, образующихся на границе Si с естественным и термическим окислами, и обратить внимание на возможную связь "металлического" температурного характера проводимости с перераспределением электронного заряда между окислом и кристаллом кремния на границе раздела Si/SiO₂ в окрестности "собственных" температур кислородной подсистемы окисла.

2. Для исследований использовались пластины высокоомного Si *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением 2 кОм · см, содержащие приповерхностные дефекты упаковки, ограниченные частичными дислокациями, с глубиной проникновения < 1 мкм. Дефекты введены при окислении в сухом кислороде при температуре окисления 850÷1050°С в течение 1 ч по методике, описанной в [10]. Для формирования барьера Шоттки после удаления слоя SiO₂ в окне площадью $3 \times 5 \text{ мм}^2$ на пластину напылялся слой Au площадью 3.5 × 5.5 мм², образуя структуру с расширенным электродом. В контрольных образцах перед напылением Аи слой термического окисла удалялся со всей поверхности Si. Для измерений слоевой проводимости у части пластин термический окисел с дефектной поверхности не удалялся. Омические Ni-контакты изготавливались на тыльной стороне пластин.

3. В структурах с раширенным электродом наблюдались значительные избыточные токи, увеличивающиеся при понижении температуры, что иллюстрируется температурной зависимостью проводимости на постоянном токе, G(T), представленной на рис. 1 кривой *1*. На высокой частоте активная проводимость, $\tilde{G}(T)$, всех диодов обнаруживала тенденцию немонотонно изменяться с понижением температуры (кривые 2, 3, 6, 7). Изменение с температурой емкостной компоненты высокочастотной проводимости $\omega C(T)$ (C — измеряемая емкость диодов, $\omega = 2\pi f$, где f — частота зондирующего напряжения) иллюстрируется зависимостью $\tilde{B}(T)$, где $\tilde{B} \equiv \omega(C - C_0)$, $C_0 \equiv C(T = 300 \text{ K})$ (рис. 1, кривая 4). Корреляция хода кривых $\tilde{G}(T)$ и $\tilde{B}(T)$ указывает на то, что температурные особенности измеряемой емкости обусловлены изменением реактивной проводимости канала утечки с температурой. Отметим, что зависимости G(T), $\tilde{G}(T)$ и $\omega C(T)$ обратимы при термоциклировании.

Зависимости модуля высокочастотной проводимости $\tilde{Y} \equiv (\tilde{G}^2 + \tilde{B}^2)^{1/2}$ от температуры представлены на рис. 1 кривыми 5, 8. Подобный характер имеют температурные кривые слоевой проводимости образцов $G_s(T)$, отражающие температурный ход поверхностной проводимости $\sigma_s(T)$, так как измеренные значения G_s превышают проводимость по объему (~ $1 \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹ при 300 K) (рис. 1, кривые 9, 10). Из рис. 1 видно, что немонотонность хода кривых $\tilde{G}(T)$, $\tilde{B}(T)$, $\tilde{Y}(T)$ в образцах с термическим окислом выражена слабее, чем в контрольных, но изменение наклона наблюдается при близких температурах.



Рис. 1. Температурные зависимости статической проводимости G(T)(I), активной компоненты $\tilde{G}(T)(2, 3, 6, 7)$, емкостной компоненты $\tilde{B}(T)(4)$ и модуля высокочастотной проводимости $\tilde{Y}(T)(5, 8)$ поверхностного канала на границе Si с термическим (1-5) и естественным окислом (6-8), а также слоевой проводимости образца Si с термическим окислом $G_s(T)$ после хранения образца в течение нескольких дней (9) и нескольких месяцев (10) в естественных условиях. Стрелками отмечены температурные положения пиков спектра 1 на рис. 2. Для кривых 1-5, 7, 8 — левая шкала, для кривых 6, 9, 10 — правая. Температура окисления, °C: (1-8) — 1050, (9, 10) — 850. U, B: 6 — 0.5; 2 — 1.5; 3, 4 — 2.5; 1, 5, 7 — 3.5; 8 — 8. f = 160 кГц.



Рис. 2. Релаксационные спектры емкостной компоненты высокочастотной проводимости поверхностного канала на границе Si с естественным (1) и термическим окислом (2, 3). $t_1 = 2 \text{ мс}$, $t_2 = 10 \text{ мс. } f = 160 \text{ кГц. Переключение: } 1, 2 - (0 \rightarrow 4.5 \text{ B}),$ $3 - (1 \rightarrow 2.5 \text{ B}).$

Аналогичность температурного хода проводимости в исследованных образцах более отчетливо видна из релаксационных спектров (рис. 2), представляющих собой температурные кривые нестационарной емкостной проводимости $\Delta \tilde{B}(T) = \omega [C(t_2) - C(t_1)]$, полученные по стандартной методике, использующейся для емкостной спектроскопии глубоких центров. Как уже отмечалось в [10], выбор для исследований высокоомного Si исключает возможность проявления в спектрах эффектов перезарядки глубоких центров, так как ширина обедненной области уже в равновесных условиях значительно превышает глубину проникновения дефектов упаковки (< 1 мкм) и при переключении напряжения край области объемного заряда свипирует область без дефектов. Спектры контрольных образцов идентичны наблюдавшимся в [10] в Si с приповерхностными дефектами упаковки и содержат 5 основных пиков с максимумами A₁ (94 K), A₂ (126 K), B₃ (187 K), C (226 K) и D (273 К) Из рис. 2 видно, что в структурах с расширенным электродом, несмотря на значительный монотонный фон, пики в спектрах наблюдаются вблизи тех же температур.

4. Корреляция температурных зависимостей $\tilde{Y}(T)$ и $\Delta \tilde{B}(T)$ с зависимостью $G_s(T)$ может быть интерпретирована в рамках рассмотренной в [10] модели, устанавливающей связь между плотностью электронов на границе Si/SiO_2 и проводимостью электронного канала, шунтирующего потенциальный барьер. В этой модели учтено, что внешнее напряжение изменяет не только ширину области объемного заряда и длину канала, но и ширину канала, так как из-за различного распределения продольного поля в канале и в обедненной области на их границе возникает поперечное поле, при экранировании которого канал сужается у истока и расширяется к стоку. Отрицательная обратная связь в канале существенным образом влияет на время экранирования. Так, при ступенчатом увеличении напряжения рост тока в результате расширения канала у стока подавляется перераспределением напряжения вдоль канала, вызывающим сужение канала у истока. Последующий спад тока и сужение у стока замедляется расширением у истока. Отрицательная обратная связь расширяет частотную характеристику и в область высоких, и в область низких частот, уменьшая время нарастания тока $au_f(T) \sim \sigma_s^{-1}(T)$ и увеличивая время медленного спада тока $\tau_s(T) \sim \sigma_s(T)$ [10]. На высоких частотах из-за осцилляций ширины канала измерения проводимости отражают проводимость "раскрытого" канала и температурные изменения $\sigma_s(T)$ отчетливее проявляются в зависимостях $\tilde{G}(T), \tilde{B}(T), \tilde{Y}(T)$ и слабее в зависимостях G(T), в большей степени отражающих перекрытие канала обедненной областью и влияние роста диффузионного потенциала при понижении температуры. Кроме того, при $\omega \tau_f \sim 1$ температурное изменение σ_s приводит к изменению отношения \tilde{G}/\tilde{B} , что также проявляется в ходе кривых $\tilde{G}(T)$ и $\tilde{B}(T)$. Зависимость $\tau_s = f(\sigma_s)$ приводит к ряду пиков в релаксационных спектрах при измерениях $\Delta \tilde{B}(T) = \omega [C(t_2) - C(t_1)]$ в

5. Приведем некоторые соображения о возможной связи температурного изменения проводимости поверхностных краевых каналов и поверхностной плотности электронов с температурным перераспределением электронного заряда между окислом и кремнием, опирающиеся на известные из литературы низкотемпературные свойства кислорода в адсорбированных кислородных и водород-кислородных конденсатах, а также в твердой фазе.

заданном выбором t_2 и t_1 окне времен релаксации.

Аналогия с температурным переходом от донорной к акцепторной активности кислородных адсорбционных комплексов. Кислород может быть как акцептором, так и донором электронов. Донорная активность кислородных центров на поверхности кристалла Si, как и кислородных термодоноров в его объеме, связывается с электронами орбиталей неподеленных пар в сверхкоординированных атомах кислорода. К выталкиванию уровня электрона в зону проводимости приводит увеличение числа атомов кислорода в комплексе, а также увеличение энергии связи и уменьшение межатомных расстояний [12]. Движущей силой температурных изменений электроотрицательности и перехода от донорной к акцепторной активности в адсорбированных на холодной подложке субмонослоях кислорода являются структурные переходы, наблюдающиеся с ростом температуры. Так, адсорбированный при 100 К на поверхности Si кислород обнаруживает электроположительные свойства и уменьшает работу выхода, формируя у поверхности изгиб зон вниз. При нагреве работа выхода увеличивается и зоны изгибаются вверх, что связывается с переходом молекулярно адсорбированного кислорода к химически адсорбированному [13]. Трансформация молекулярных форм кислорода в атомарные, наблюдавшаяся в работе [14] в субмонослоях кислорода, адсорбированного при 100 К на поверхности Си, сопровождается ступенчатым ростом работы выхода в тех же температурных интервалах, что и пики A_2, B_3, C, D в релаксационных спектрах в данной работе. Аналогичное изменение работы выхода наблюдалось и в системе H₂O/O₂/Cu [15]. При этом в окрестности тех же температур, что и пики B_3 , C, D в данной работе, в [15] наблюдались пики в термодесорбционных спектрах, отражающие потерю устойчивости водород-кислородных комплексов при 190, 220 и 280 К.

Перераспределение заряда на границе кремнийокисел при собственных температурах кислородной подсистемы окисла. В тех же температурных интервалах, что и пики A_1 , A_2 , B2. С и D, наблюдается последовательность структурных фазовых превращений: аморфный конденсат —> спекание — размягчение — вязкая жидкость — кристаллизация — плавление — жидкость — газ при отогреве синтезированных при 80 К твердых водород-кислородных конденсатов [16], а также аморфной твердой воды α-H₂O [17]. В результате этих превращений концентрации молекулярных ионов перекиси кислорода О2и ионов O_2^- , а также структур O_3 и O_4 , содержащих -ОО- связь, немонотонно уменьшаются с температурой, а атомарных ионов O^- и O^{2-} увеличиваются: $O_2 \rightarrow O_2^- \rightarrow O_2^{2-} \rightarrow O^- \rightarrow O^{2-}$ [16]. Отметим также, что в районе температур, соответствующих пикам A_2 , B_3 , C и D, в работе [18] методом электронного парамагнитного резонанса наблюдалось ступенчатое уменьшение концентрации перекисных радикалов \equiv Si-OO- при пострадиационном отжиге аморфного SiO₂ с высоким содержанием растворенных молекул О₂.

Отмеченные здесь аналогии позволяют предположить, что и в кислородной подсистеме SiO₂ в области 77÷300 К существует ряд температур, при которых обратимо изменяется энергия взаимодействия в кислородных комплексах, содержащих связь -OO-, что сопровождается изменением их электроотрицательности и перераспределением электронного заряда между окислом и кристаллом кремния, в результате чего может изменяться плотность связанных и свободных электронов на поверхности Si. Эти температуры в конечном счете связаны с температурами фазовых превращений: кипения кислорода (90 K) и озона (161 K); разрыва молекулярной связи -OO- в молекулярных ионах O_2^- (145 K) и перекиси кислорода O_2^{2-} ; начала разложения твердого конденсата $H_2O_2-H_2O$ (190 K) и плавления эвтектики $H_2O_2-H_2O$ (220 K); плавления льда (273 K), спекания (~ 100 K), стеклования (~ 136 K) и кристаллизации (~ 158 K) твердых водород-кислородных конденсатов [16,17]. При этом изменение электронной плостности на границе Si/SiO₂ в окрестности этих температур зависит от реальных структурных особенностей SiO₂ и дефектов на поверхности Si, а также присутствия водорода в SiO₂.

Аналогия с температурным механизмом межслоевой передачи заряда в слоистых оксидах. Высказанные выше качественные модельные соображения опираются также на "кислородно-дырочную" модель квазидвумерной проводимости и сверхпроводимости в слоистых оксидах, базирующуюся на пространственном разделении электронов и дырок между плоскостями с различной концентрацией кислорода [19] и на доминирующей роли кислородной подсистемы окисла. В этой модели затягивание электронов в слой с дефицитом кислорода приводит к увеличению концентрации дырок в проводящем слое. Предполагается, что димеризация дырок $2O^{2-} - 2e \rightarrow 2O^{-} \rightarrow O_{2}^{2-}$ и связывание дырок на перекиси кислорода O_{2}^{2-} приводит к сверхпроводимости вблизи 90 К [20,21], а температурная зависимость проводимости контролируется температурным смещением атомов кислорода в кислородных мостиках между слоями [22]. Сопоставление экспериментальных данных позволяет отметить общие характерные температуры изменений межатомных расстояний в слоистых оксидах, контролирующих плотность дырок в проводящих слоях [22], и изменений плотности электронов на границе раздела Si/SiO2 по данным настоящей работы. Это является указанием на возможную общность электронных химических процессов, ответственных за межслоевое перераспределение заряда. Отмеченная аналогия поддерживает выдвинутые в данной работе модельные представления о микроскопических фазовых превращениях на границе Si/SiO₂ как физической причине температурной корреляции электронных и структурных свойств и косвенно подтверждает, что температурные трансформации между молекулярными и атомарными формами кислорода в окисле обратимы в температурных циклах. Эта аналогия позволяет также предположить, что рост электронной плотности на границе Si/SiO2 при охлаждении может сопровождаться увеличением длины связи мостикового кислорода (кислорода в фрагменте структуры \equiv Si-O-SiO₃) с решеткой Si.

Температурная аналогичность релаксационных спектров проводимости и спектров внутреннего трения. Дополнительным подтверждением этих выводов служит аналогичность температурных особенностей высокочастотной проводимости поверхностных каналов, наблюдавшихся нами здесь, а также в [10,11], и поглощения звуковых волн в килогерцовом диапазоне частот, наблюдавшихся, как и аномалии проводимости, в кристаллах Ge и Si, содержащих дислокации в объеме и в приповерхностном слое, в [23,24]. Так, в спектрах внутреннего трения в кристаллах Si [23] в области 80÷200 К пики наблюдались при 91, 124 и 192 К, что близко к температурам пиков A_1, A_2, B_3 в релаксационных спектрах проводимости. Подобные пики в слоистых оксидах и сопутствующие резкие изменения параметров решетки оксида [25] наблюдались при 90, 126, 180, 220 К, что соответствует температурному положению пиков A_1 , А2, В3, С. Механизм низкоэнергетичных релаксационных процессов в оксидах, так же как и в полупроводниковых кристаллах, несмотря на долгую историю вопроса, остается дискуссионным. Аномалии в поглощении упругих волн в Si связываются с размораживанием вращательной подвижности точечных дефектов, в том числе кислородных [26] или водородных [27], затормаживающих упругие колебания дислокаций. В оксидах эти аномалии часто связываются с кислородной подсистемой оксида: внутренней структурной нестабильностью, связанной с кислородными вакансиями, с изменением спектра колебаний кислородсодержащих комплексов и т.д. (см., например, обзор [28]).

Отметим также, что в рамках модельных представлений о температурных изменениях электроотрицательности кислородных и водород-кислородных комплексов могут найти объяснение наблюдавшиеся ранее температурные аномалии подвижности в электронных инверсных каналах в кремниевых полевых транзисторах [6], а также пострадиационного положительного встроенного заряда в SiO₂ [18] и плотности разорванных связей кремния на границе Si/SiO₂ [29]. Это позволяет высказать мнение, что предложенная модель может дать ключ к пониманию механизма модификации пограничных состояний на границе Si/SiO₂ под влиянием температуры, электрического поля и облучения.

6. Основываясь на анализе полученных здесь результатов с привлечением литературных данных, можно заключить, что наблюдаемый немонотонный рост проводимости электронных каналов на границе раздела Si/SiO_2 с понижением температуры контролируется температурным перераспределением электронов и дырок между Si и SiO₂ в окрестности собственных температур кислородной подсистемы окисла, приводящим к формированию обогащенного электронами поверхностного слоя вблизи 80 К.

Авторы благодарны участникам научного семинара лаборатории неравновесных процессов в полупроводниках ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН за обсуждение работы.

Список литературы

 E.H. Poindexter, C.F. Young, G.J. Gerardy. In: *Fundamental* Aspects of Ultrathin Dielectrics on Si-based Devices, ed. by E. Garfunkel et al. (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1998).

- [2] J.M.M.de Nijs, K.G. Druijf, V.V. Afanas'ev, E. van der Drift, P. Balk. Appl. Phys. Lett., 65, 2428 (1994).
- [3] S.V. Kravchenko, W.E. Mason, G.E. Bowker, J.E. Furneaux, V.M. Pudalov, M.D'Iorio. Phys. Rev. B, 51, 7038 (1995).
- [4] B.L. Altshuler, D.L. Maslov. Phys. Rev. Lett., 82, 145 (1999).
- [5] T. Ando, A.B. Fowler, F. Stern. Rev. Mod. Phys., 54, 437 (1982).
- [6] K. Rais, G. Ghibaudo, F. Balestra. Phys. St. Sol. (a), 146, 853 (1994).
- [7] А.В. Ржанов. Электронные процессы на поверхности полупроводников (М., Наука, 1971).
- [8] С.И. Кириллова, М.Д. Моин, В.Е. Примаченко, С.В. Свечников, В.А. Чернобай. ФТП, 26, 1399 (1992).
- [9] Ю.В. Дубровский, С.В. Морозов. Поверхность. Физика, химия, математика, N 9, 143 (1987).
- [10] Н.И. Бочкарева, А.В. Клочков. ФТП, 32, 1432 (1998).
- [11] Н.И. Бочкарева. ФТП, 25, 537 (1991).
- [12] P. Deak, L.C. Snyder, J.W. Corbett. Phys. Rev. B, 45, 11612 (1992).
- [13] D. Schmeisser. Surf. Sci., 137, 197 (1984).
- [14] A. Spitzer, H. Luth. Surf. Sci., 118, 136 (1982).
- [15] P.A. Theil, T.E. Madey. Surf. Sci. Rep., 7, 211 (1987).
- [16] Т.В. Ягодовская, Л.И. Некрасов. ЖФХ, 51, 2434 (1977).
- [17] G.P. Johari, A. Hallbrucker, E.L. Mayer. J. Chem. Phys., 95, 2955 (1991).
- [18] D.L. Griscom. Phys. Rev. B, 40, 4224 (1989).
- [19] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki. G.W. Grabtree, H. Claus, W.K. Kwok. Phys. Rev. B, 41, 1863 (1990).
- [20] M.S. Hegde, P. Ganguly. Phys. Rev. B, 38, 4557 (1988).
- [21] И.Я. Дзялошинский. Письма ЖЭТФ, 49, 119 (1989).
- [22] J.Konstantinovic, G. Parette, Z. Diordjevic. Sol. St. Commun., 70, 163 (1989).
- [23] L.P. Khiznichenko, P.F. Kromer, D.K. Kaipnazarov, E. Otenyazov, D. Yusupova, L.G. Zotova. Phys. St. Sol., 21, 805 (1967).
- [24] B.M. Mecs, A.S. Nowick. Appl. Phys. Lett., 8, 75 (1966).
- [25] Y. Wang, H. Shen, J. Zhu, Z. Xu, M. Gu, Z. Niu, Z. Zhang. J. Phys. C, 20, L665 (1987).
- [26] В.С. Постников, В.И. Кириллов, Ю.А. Капустин, В.С. Борисов. ФТТ, 27, 1906 (1985).
- [27] А. Новик, Б. Берри. Релаксационные явления в кристаллах (М., Атомиздат, 1975).
- [28] В.Н. Беломестных, О.Л. Хасанов, Ю. Кон-Сю. СФХМ, 2, 119 (1989).
- [29] D.L. Griscom. J. Appl. Phys., 58, 2524 (1985).

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of low-temperature charge redistribution at the Si/SiO₂ interface on the surface electron channel conductivity

N.I. Bochkareva, S.A. Khorev

A.F. loffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St.Petersburg, Russia

Abstract The temperature behaviour of electron density at the Si/SiO_2 interface has been studied using hf conductance measurements in edge surface electron channels that shunt Schottky barriers in *n*-Si. The results obtained are consistent with a model in which the metal-like temperature behaviour of conductance is an evidence in favour of the electron charge redistribution between oxide and silicon crystal at temperatures peculiar to oxygen subsystem in the oxide.