

## Генерация поверхностных электронных состояний на границе раздела кремний—сверхтонкий окисел в процессе полевого повреждения структур металл—окисел—полупроводник

© Е.И. Гольдман, С.А. Левашов, В.Г. Нарышкина, Г.В. Чучева

Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, 141190 Фрязино, Россия

E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

(Получена 10 января 2017 г. Принята к печати 20 января 2017 г.)

Проведены измерения высокочастотных вольт-фарадных характеристик структур металл—окисел—полупроводник (МОП) на *n*-Si—МОП подложках с толщиной окисла 39 Å, подвергнутых повреждению при полевоом стрессе. Показано, что воздействие на сверхтонкий изолирующий слой сильного, но допробойного, электрического поля приводит к образованию большого числа дополнительных пограничных локализованных электронных состояний с уровнем, отстоящим от дна зоны проводимости кремния на 0.14 эВ. Обнаружено, что перезарядка вновь образованных центров с ростом полевого напряжения обеспечивает накопление у границы раздела кремний—окисел избыточного заряда до  $8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Время жизни, рожденных при полевоом воздействии, локальных центров составляет двое суток; после этого зависимости заряда, локализованного на границе раздела полупроводник—диэлектрик, от напряжения на затворе в состояниях до стресса и после стресса практически совпадают.

DOI: 10.21883/FTP.2017.09.44881.8512

Воздействие сильного, но допробойного, электрического поля на слои окислов кремния приводит к так называемому „повреждению“ изоляторов, выражающемуся в увеличении их туннельной проводимости, и возрастанию концентрации локализованных электронных состояний на границе раздела (ГР) полупроводник—диэлектрик [1]. Исследования этих явлений для достаточно толстых (более 5 нм) слоев SiO<sub>2</sub> проводятся уже более 40 лет [2], и к настоящему времени развиты достаточно полные представления о механизмах проявляющихся эффектов [3–6]. Разработка наномасштабных электронных устройств стимулировала изучение повреждения тонких, и в особенности сверхтонких (толщиной менее 4 нм), изолирующих пленок. Полученные в этой связи результаты в основном описывают увеличение туннельной проводимости окисла за счет накопления на ГР в процессе стресса дополнительного встроенного заряда [1,7]. Образование центров генерации дырок во время полевого повреждения кремниевых структур металл—окисел—полупроводник (МОП) с толщиной окисла  $\sim 40 \text{ Å}$  рассматривалось в работе [8]. Собственно из анализа данных динамических вольт-амперных характеристик образца после стресса фиксировалось повышение темпа рождения неосновных носителей заряда в состоянии обеднения ГР. Непосредственную информацию об изгибе зон в полупроводнике, изменении заряда пограничных состояний и концентрации неосновных носителей заряда у ГР можно получать из вида высокочастотных емкостных характеристик структур металл—диэлектрик—полупроводник [9]. В данной работе будут описаны результаты, полученные на основе измерений высокочастотных емкостей *n*-Si—МОП структур в динамическом режиме.

Есть несколько особенностей исследований свойств ГР полупроводник—диэлектрик на основе полевых зависимостей высокочастотной емкости структур со сверхтонкими изолирующими слоями по сравнению со слоями относительно толстых объектов [10]. Во-первых, это необходимость учета возможного проявления вкладов проводимости полупроводниковой подложки, туннельных токов через окисел и процессов генерации неосновных носителей заряда. Во-вторых, необходимы проведение измерений с повышенной точностью и применение сглаживающих шумов методов обработки экспериментальных данных. Наши опыты проводились на *n*-Si—МОП структурах, аналогичных использованным в [11]. Как показано в указанной работе, величина активной составляющей импеданса этих образцов лежит вне области допустимых измерений, а в емкостных характеристиках из особенностей для сверхтонких изоляторов проявляется только сопротивление полупроводниковой части. Это означает, что достаточно измерять полевые характеристики реактивной составляющей импеданса объектов только на двух высоких частотах и из них определять и проводимость подложки [10,12], и емкость поверхностной заряженной области у ГР полупроводник—диэлектрик.

Эксперименты проводились на частотах 0.5 и 1 МГц с использованием прецизионного измерителя LCR Agilent E4980A на *n*-Si—МОП структурах с толщиной окисла 39 Å и площадью полевого электрода  $S = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ . Образцы подвергались полевоому стрессу, так же как и в [8]: при комнатной температуре выдерживались в течение 1 ч при напряжении на полевоом электроде  $V_g = -3.8 \text{ В}$ . Таким образом, при обедняющей полупроводник полярности  $V_g$  учитывались задержка полевого воздействия на изолятор в связи с

медленным накоплением у ГР неосновных носителей заряда (дырок) и частичное падение внешнего напряжения на кремнии в стационарном состоянии. Измерение импеданса структур проводилось в динамическом режиме,  $V_g$  изменялось со временем с постоянной скоростью полевой развертки  $\beta = 15$  мВ/с вначале от 1.5 В до -1.5 В (прямая ветвь), затем от -1.5 В до 1.5 В (обратная ветвь). Такое ограничение амплитуды развертки полевого напряжения предохраняло образец от

дополнительного повреждения в процессе регистрации его емкости. На рис. 1 показаны вольт-фарадные характеристики образцов  $C_1(V_g) - 0.5$  МГц и  $C_2(V_g) - 1$  МГц на различных до стрессовых и после стрессовых стадиях. Мы полагаем, что для частот, на которых проводились измерения, перезарядка поверхностных состояний и генерация-рекомбинация неосновных носителей заряда не успевают откликаться на колебания внешнего напряжения. Высокочастотная емкость  $\bar{C}$ , отвечающая поверхностному заряженному слою полупроводника и изолирующему промежутку, а также проводимость полупроводниковой подложки  $\rho_b$  определялись в соответствии с работами [10,12] из экспериментальных значений  $C_1(V_g)$  и  $C_2(V_g)$  по формулам:

$$\bar{C} = \frac{C_1 C_2 (\omega_1^2 - \omega_2^2)}{\omega_1^2 C_1 - \omega_2^2 C_2},$$

$$\rho_b = \frac{\sqrt{(C_2 - C_1)(\omega_1^2 C_1 - \omega_2^2 C_2)}}{C_1 C_2 (\omega_1^2 - \omega_2^2)}, \quad (1)$$

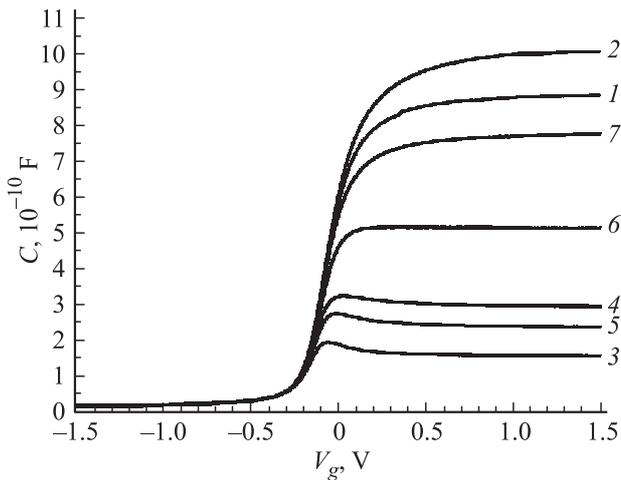
где  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — циклические частоты изменения тестирующего напряжения.

Графики  $\bar{C}(V_g)$  представлены на рис. 2, кривые прямой и обратной ветви практически совпадают, они различимы только в области генерации дырок, которая запаздывает и проявляется в основном на обратной ветви. Вычисленная зависимость  $\rho_b(V_g)$  имеет вид плато со значением  $\rho_b \approx 65$  Ом<sup>-1</sup>, переходящее при отрицательных напряжениях в резкий пик с максимумом при  $V_g = -0.26$  В. Пик — это не физическая особенность, обусловленная слиянием в данной области полевых напряжений всех емкостных кривых, что приводит к ошибкам при расчетах — в формуле (1) фигурирует корень квадратный от разности емкостей — двух близких величин. Форма особенности (пик) связана и с резким замедлением уменьшения емкостей при переходе от -0.2 к -0.5 В (рис. 1).

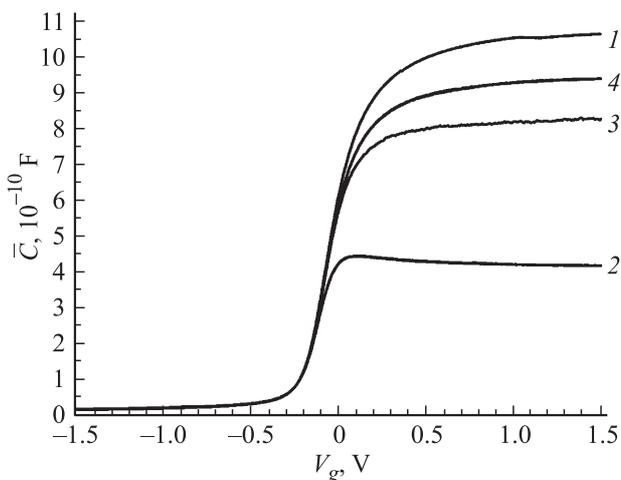
Связь изгиба зон в полупроводнике  $n$ -типа со значением высокочастотной емкости  $\bar{C}$  без учета эффектов размерного квантования и вырождения электронной системы на основе классических формул [9] может быть представлена в виде

$$\frac{\bar{C}}{C_i - C} = \left( \frac{qV_{sh}}{T} \right)^{(1/2)} (e^{-v_s} + v_s - 1)^{-(1/2)} |1 - e^{-v_s}|, \quad (2)$$

где  $C_i$  — емкость диэлектрического слоя,  $V_s$  — падение напряжения на полупроводнике,  $v_s = -qV_s/T$  — безразмерный изгиб зон в полупроводнике ( $v_s > 0$  при обеднении и  $v_s < 0$  при обогащении),  $q$  — элементарный заряд,  $T$  — температура в энергетических единицах,  $V_{sh} = \frac{2\pi\epsilon_s q N_d h^2}{\epsilon_i^2}$ ,  $\epsilon_s$  и  $\epsilon_i$  — диэлектрические проницаемости полупроводника и изолятора,  $h$  — толщина окисла,  $N_d$  — концентрация легирующей примеси у ГР. За величину  $C_i$  принималось значение  $\bar{C}$  для не поврежденного образца в состоянии глубокого обогащения



**Рис. 1.** Высокочастотные вольт-фарадные характеристики Si-MOP структуры, измеренные до и после полевого воздействия. 1 — до стресса, 1 МГц; 2 — до стресса, 0.5 МГц; 3 — сразу после стресса, 1 МГц; 4 — сразу после стресса, 0.5 МГц; 5 — через 2 ч после стресса, 1 МГц; 6 — через 2 ч после стресса, 0.5 МГц; 7 — через 4 ч после стресса, 0.5 МГц. В масштабе рисунка кривые, соответствующие состоянию через 2 дня после стресса при 1 МГц и 0.5 МГц, слились с линиями 1 и 2 соответственно. График, отвечающий измерениям через 4 ч после стресса при 1 МГц, практически совпал с кривой 6.



**Рис. 2.** Высокочастотные полевые зависимости емкости  $\bar{C}(V_g)$ : 1 — до стресса, 2 — сразу после стресса, 3 — через 2 ч после стресса, 4 — через 4 ч после стресса. В масштабе рисунка кривая, соответствующая состоянию через 2 дня после стресса, слилась с линией 1.

Вычисление параметров  $(V_g, (\frac{qV_{sh}}{T})^{(1/2)} \text{ и } N_d)$  при различных  $v_s$

$v_s$	0	-1	-2	-3	-4
$V_g, \text{ В}$	-0.199	-0.225	-0.258	-0.284	-0.312
$(\frac{qV_{sh}}{T})^{1/2}$	$9.764 \cdot 10^{-2}$	$1.011 \cdot 10^{-1}$	$9.62 \cdot 10^{-2}$	$9.744 \cdot 10^{-2}$	$9.745 \cdot 10^{-2}$
$N_d, \text{ см}^{-3}$	$2.608 \cdot 10^{15}$	$2.794 \cdot 10^{15}$	$2.531 \cdot 10^{15}$	$2.597 \cdot 10^{15}$	$2.597 \cdot 10^{15}$

полупроводника. Поскольку в процессах высокотемпературного окисления поверхности кремния и очистки получаемых структур концентрация легирующей примеси у ГР Si-SiO<sub>2</sub> может измениться по сравнению с ее значением в толще полупроводниковой подложки [13], то значение  $N_d$ , а точнее говоря, величину параметра  $V_{sh}$  необходимо определять непосредственно из экспериментальных данных. Для опытов при комнатной температуре пограничные состояния перезаряжаются практически вплоть до состояния плоских зон полупроводника. Поэтому вычислять значение параметра  $V_{sh}$  из измеренных зависимостей  $\bar{C}(V_g)$  следует в области полевых напряжений, соответствующих слабому обогащению поверхности полупроводника свободными электронами, где пограничные состояния уже практически заполнены и не изменяют свой заряд с ростом полевого напряжения, а эффекты размерного квантования еще не проявляются. В этом диапазоне выполняется соотношение

$$\left(\frac{C_i}{C_i - \bar{C}}\right)^2 \frac{2 T d\bar{C}}{q dV_g} = \frac{(e^{-2v_s} + 2v_s e^{-v_s} - 1)}{(e^{-v_s} + v_s - 1)|1 - e^{-v_s}|}, \quad (3)$$

причем левая часть выражения (3) является функцией только полевого напряжения, а правая зависит только от изгиба зон полупроводника. Задавая  $v_s = 0; -1; -2; -3; -4$  из соотношения (3), можно найти соответствующие им величины  $V_g$ . По зависимости  $\bar{C}(V_g)$  при этих  $V_g$  из формулы (2) вычисляется искомое значение параметра  $(\frac{qV_{sh}}{T})^{(1/2)}$ . В таблице приведены его величины для указанных изгибов зон не поврежденного образца, а также соответствующие им значения полевого напряжения и концентрации легирующей примеси. В дальнейших расчетах были использованы средние величины  $(\frac{qV_{sh}}{T})^{(1/2)} = 9.796 \cdot 10^{-2}$ ,  $N_d = 2.625 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ; разброс данных составил менее 1.7%.

Зависимости безразмерного изгиба зон в полупроводнике  $v_s$  и величины  $p_{sq}$  ( $p_{sq}$  — выраженный в  $\text{см}^{-2}$  суммарный заряд пограничных состояний и дырок на ГР) от напряжения на полевым электроде показаны на рис. 3 и 4. Значения  $p_{sq}$  вычислялись из выражения

$$p_{sq} = -\frac{C_i T}{S q} \times \left[ \frac{qV_g}{T} + v_s + 2 \left( \frac{qV_{sh}}{T} \right)^{(1/2)} (e^{-v_s} + v_s - 1)^{(1/2)} S g n v_s \right], \quad (4)$$

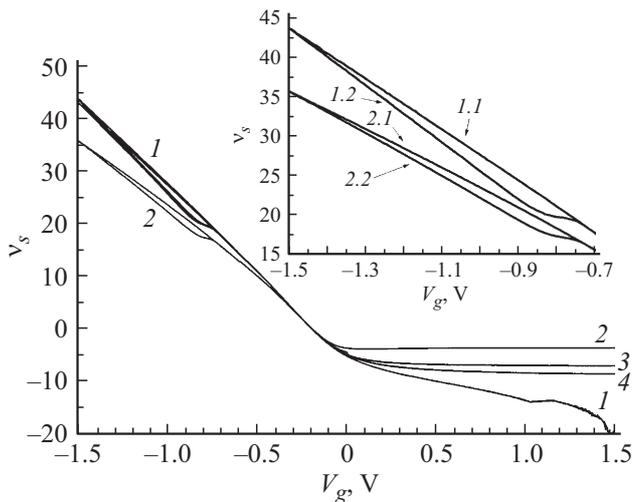
где

$$S g n v_s = \begin{cases} 1, & v_s > 0 \\ -1, & v_s < 0 \end{cases}$$

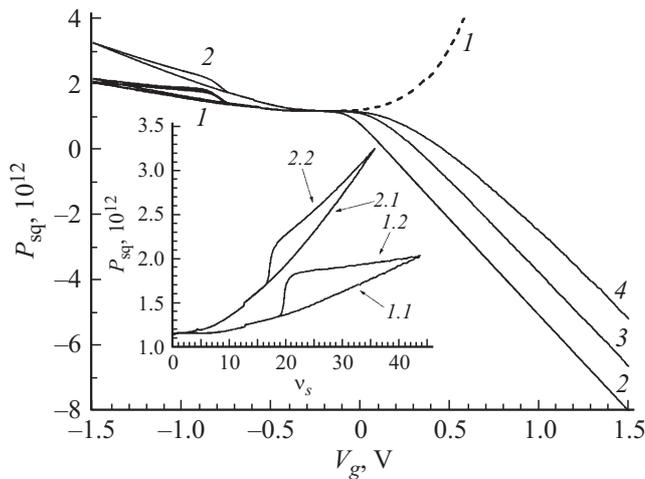
Проанализируем полученные результаты. Как видно из рис. 1, стресс приводит к существенно более низким уровням выхода емкостей образца на плато при больших положительных полевых напряжениях. Это свидетельствует о резком увеличении концентрации поверхностных состояний. Их заполнение электронами происходит при пиннинге уровня Ферми, что означает примерно постоянный изгиб зон в полупроводнике, и поэтому на этих плато  $\bar{C}$  (рис. 2) существенно меньше  $C_i$ . Графики на рис. 3 и 4 подтверждают данный вывод: на плато  $v_s \approx -3.6$ , а число отрицательных зарядов доходит до  $p_{sq} = 8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Отсюда следует, что уровень энергии электрона на данных состояниях лежит ниже дна зоны проводимости примерно на  $[T \ln(N_c/N_d) - 3.6]^1$  или на 0.14 эВ. Кривая  $p_{sq}(V_g)$  в неповрежденном образце (рис. 4) частично изображена пунктирной кривой. Это указание на нефизический характер данной зависимости в области больших полевых напряжений: величина  $p_{sq}$  должна быть постоянна, а она растет с  $V_g$ . При таких обогащающих изгибах зон в полупроводнике уже существенны эффекты размерного квантования и вырождения электронной системы. Поэтому использование в расчетах выражения (2), основанного на классических представлениях и статистике Больцмана, приводит в этой области  $V_g$  к неправильным значениям рассчитываемых величин. В подтверждение результатов работы [8], у нас также наблюдается повышение темпа генерации неосновных носителей заряда после полевого воздействия. Рождение дырок происходит в основном на обратных ветвях измерений, и оценивать величину их накопления можно по расхождению кривых  $p_{sq}$ . Но при этом сравнение величин  $p_{sq}$  нужно вести для одинаковых изгибов зон полупроводника. Поэтому на вставке к рис. 4 представлены зависимости  $p_{sq}(v_s)$  для прямой и обратной ветвей измерений в состояниях до стресса и сразу после стресса изолятора. Видно, что требуемые значения концентрации неосновных носителей заряда достигаются раньше в состоянии сразу после стресса.

В заключение сформулируем основной вывод данной работы. Воздействие на сверхтонкий изолирующий слой сильного, но допробойного, электрического поля приводит к образованию дополнительных пограничных локализованных электронных состояний с уровнем, отстоящим от дна зоны проводимости кремния на 0.14 эВ. Поскольку перезарядка вновь образованных центров с ростом полевого напряжения заведомо обеспечивает

<sup>1</sup>  $N_c$  — эффективная плотность состояний в зоне проводимости кремния.



**Рис. 3.** Зависимости безразмерного изгиба зон в полупроводнике от напряжения на полевым электроде: 1 — до стресса, 2 — сразу после стресса, 3 — через 2ч после стресса, 4 — через 4ч после стресса. При отрицательных  $V_g$  кривые 3 и 4 практически сливаются с 1. На вставке: 1.1 — до стресса (прямая ветвь), 1.2 — до стресса (обратная ветвь), 2.1 — сразу после стресса (прямая ветвь), 2.2 — сразу после стресса (обратная ветвь).



**Рис. 4.** Зависимость суммарного заряда пограничных состояний и дырок от напряжения на полевым электроде: 1 — до стресса, 2 — сразу после стресса, 3 — через 2ч после стресса, 4 — через 4ч после стресса. При отрицательных  $V_g$  кривые 3 и 4 практически сливаются с 1. На вставке: 1.1 — до стресса (прямая ветвь), 1.2 — до стресса (обратная ветвь), 2.1 — сразу после стресса (прямая ветвь), 2.2 — сразу после стресса (обратная ветвь).

накопление у ГР кремний–окисел избыточного заряда с концентрацией  $8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , то общее количество новых локализованных состояний может превышать  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Такое большое значение заряда у ГР полупроводник–диэлектрик должно оказывать решающее влияние на изменение туннельной вольт-амперной характеристики Si–МОП структур после стресса.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований президиума РАН „Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий“ и гранта РФФИ № 16-07-00666.

## Список литературы

- [1] G. Cellere, S. Gerardin, Al. Paccagnella. In: *Defects in Micro-electronic Materials and Devices*, ed. by D.M. Fleetwood, S.T. Pantelides, R.D. Schrimpf (CRC Press, 2008) chap. 17, p. 497.
- [2] E.H. Poindexter. *Semicond. Sci. Technol.*, **4**, 961 (1989).
- [3] F.B. McLean. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **27**, 1651 (1980).
- [4] T.R. Oldham, F.B. McLean, H.E. Boesch, J.M. McCarrity. *Semicond. Sci. Technol.*, **4**, 986 (1989).
- [5] M.L. Reed. *Semicond. Sci. Technol.*, **4**, 980 (1989).
- [6] M. Durr, Z. Hu, A. Biedermann, U. Hofer, T.F. Heinz. *Phys. Rev. B*, **63**, 121315(R) (2001).
- [7] K. Komiyama, Y. Omura. *J. Appl. Phys.*, **92**, 2593 (2002).
- [8] Е.И. Гольдман, Н.Ф. Кухарская, В.Г. Нарышкина, Г.В. Чучева *ФТП*, **45**, 974 (2011).
- [9] S.M. Sze, K.Ng. Kwok. *Physics of semiconductor devices* (N.J., John Wiley and Sons, Inc., 2007).
- [10] L.F. Lonnun, J.S. Johannessen. *Electron. Lett.*, **22**, 456 (1986).
- [11] Е.И. Гольдман, А.И. Левашова, С.А. Левашов, Г.В. Чучева. *ФТП*, **49**, 483 (2015).
- [12] J.Y. Kevin, H. Chenming. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **46**, 1500 (1999).
- [13] E.H. Nicollian, I.R. Brews. *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology* (N.Y., John Wiley and Sons, 1982).

Редактор Г.А. Оганесян

## The generation of surface electronic states at the silicon–ultrathin oxide interface during a field stress of metal–oxide–semiconductor structures

E.I. Goldman, S.A. Levashov, V.G. Naryshkina, G.V. Chucheva

Fryazino branch of the Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, 141190 Fryazino, Russia

**Abstract** High-frequency capacitance–voltage ( $C-V$ ) characteristics of metal–oxide–semiconductor (MOS) structures on  $n$ -Si-substrates with the oxide thickness of 39 Å, subjected to damage in the field stress, are measured. It is shown, that the exposure to an ultra-thin insulating layer of the strong, but before breakdown, electric field leads to the formation of a large number of additional interface localized electronic states at a level, spaced from the bottom of the conduction band of the silicon to 0.14 eV. It has been found, that the recharge of newly formed centers with increasing of field voltage provides the accumulation at the silicon–oxide interface of the excess charge up to  $8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . The lifetime, born in field stress of local centers, is of two days; then depending of localized charge at the semiconductor–dielectric interface on the gate voltage in states before and after the stress are practically the same.