УДК 621.382:537.222.2

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ЗАРЯДА ПОДВИЖНЫХ ИОНОВ В ОБЛАСТИ МЕЖФАЗОВОЙ ГРАНИЦЫ ДИОКСИД КРЕМНИЯ – КРЕМНИЙ СТРУКТУРЫ МО – SIO₂ – SI

¹Золочевский Ю.Б., ¹Романов В.П., ²Соколов А.Ю.

¹ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, e-mail: romanov.valeri@gmail.com; ²ООО «Трансфинанслизинг», Москва

Методом динамических вольт-амперных характеристик проведены экспериментальные исследования ионных дрейфово-диффузионных процессов в слоях диоксида кремния структур молибден – диоксид кремния – кремний. Установлено, что при температурах более 450 К на динамических вольт-амперных характеристиках появляется дополнительный пик тока, обусловленный уходом электронов с центров захвата, индуцированных ионами натрия в переходной области диоксид кремния – кремний. Проведено математическое моделирование термоэлектронной полевой эмиссии из зоны проводимости кремния на центры захвата в переходной области диоксид кремния – кремний и показано, что это приводит к нейтрализации ионного заряда. Проведены расчеты теоретических динамических вольт-амперных характеристик данных структур, учитывающие термоэлектронную полевую эмиссию, и показано, что они хорошо согласуются с экспериментальными.

Ключевые слова: диоксид кремния, подвижные ионы, нейтрализация, термополевая эмиссия электронов, динамические вольт-амперные характеристики

STUDY OF MOBILE IONS CHARGE NEUTRALIZATION IN SILICON DIOXIDE – SILICON INTERPHASE BOUNDARY REGION OF MO – SIO₂ – SI STRUCTURE

¹Zolochevsky Yu.B., ¹Romanov V.P., ²Sokolov A.Yu.

¹National Research University MIET, Moscow, e-mail: romanov.valeri@gmail.com; ²Transfinanslizing, Moscow

Mobile ions drift and diffusion processes in silicon dioxide layers of molybdenum-silicon dioxide-silicon structures are experimentally investigated by a dynamic current-voltage characteristics technique. It is established that at the temperature exceeding 450 K an additional peak of current emerges at dynamic current-voltage characteristics conditioned by electrons runaway from trap centers induced by mobile sodium ions in the silicon dioxide–silicon interphase boundary region. Mathematical simulation of the thermionic field emission originating from the silicon conduction band into the trap centers in the silicon dioxide – silicon interphase boundary region is derived showing that thermionic field emission results in the neutralization of the mobile ions charge. Calculation of theoretical dynamic current-voltage characteristics taking into account the thermionic field emission is performed and shows a close fit with experimental data.

Keywords: silicon dioxide, mobile ions, neutralization, thermionic field emission, dynamic current-voltage characteristics

Одной из причин нестабильности электрических характеристик МДП-приборов (приборов на основе структур металл – диэлектрик – полупроводник) являются ионные процессы, протекающие в диэлектрических слоях, изолирующих полевой электрод. Наибольший объем исследований по влиянию подвижных ионов в диэлектриках на электронные процессы в МДП-структурах выполнен применительно к ионам натрия в диоксиде кремния структур металл – диоксид кремния - кремний. Ионы натрия приводят к ряду эффектов, среди которых образование центров захвата для электронов в SiO, [4] и индуцированных электронных поверхностных состояний на границе раздела Si – SiO₂ [10]. В работах [1, 6] сообщается о нейтрализации заряда подвижных ионов в диоксиде кремния структур $Al - SiO_2 - Si$. B [1] сделано предположение о том, что нейтрализация заряда подвижных ионов может происходить за счет термоэлектронной полевой эмиссии из зоны проводимости кремния на состояния, индуцированные ионами натрия в диоксиде кремния. Авторы работы [8], изучая поведение структур Al – SiO₂ – Si при лавинной инжекции электронов из кремния в слой диоксида кремния, установили, что имеет место захват инжектированных электронов на центры, концентрация которых пропорциональна заряду подвижных ионов натрия, оттесненных к границе с кремнием за счет предварительно проведенных термополевых воздействий при положительном потенциале на полевом электроде. Было высказано предположение, что центрами захвата являются состояния, образованные ионами натрия, связанными с трехвалентным кремнием.

В данной работе рассматривается влияние нейтрализации подвижных ионов на динамические вольт-амперные характеристики (ДВАХ) структур Mo – SiO₂ – Si.

Экспериментальные динамические вольт-амперные характеристики

На экспериментальных ДВАХ структур Мо – SiO₂ – Si, измеренных при высокой температуре, имеются два пика тока (рис. 1, кривые 2 и 3). С уменьшением температуры пик тока, находящийся в области положительных потенциалов на полевом электроде (условно назовем его пиком 2), стремится к пику тока, находящемуся в области нулевого потенциала (пик 1), и при сравнительно низких температурах (как правило, ниже 450 K) оба пика совпадают (кривая 1).



Рис. 1. Динамические вольт-амперные характеристики структуры $Mo - SiO_2 - Si$, измеренные при различных температурах: 1 - T = 476 K; 2 - T = 526 K; 3 - T = 576 K

Концентрация, ат. %



Рис. 2. Профили элементного состава структуры Mo – SiO, – Si

Аналогичную тенденцию в поведении демонстрируют пики тока ДВАХ структур $Mo - SiO_2 - Si$ и при увеличении скорости развертки, которая варьировалась в пределах нескольких десятков милливольт в секунду. Объяснить такое поведение пика 2 удается, если предположить,что он имеет не ионную, как пик 1, а электронную природу. Он возникает вследствие ухода электронов с центров захвата, индуцированных подвижными ионами в переходном слое диоксид кремния - кремний и частично заполненных электронами за счет термоэлектронной полевой эмиссии из кремния при больших положительных потенциалах на полевом электроде.

Исследование элементного состава структур Мо – SiO₂ – Si методом Оже – электронной спектроскопии при послойном травлении показывают, что существует достаточно широкая переходная область от кремния к диоксиду кремния (рис. 2), которая для данных образцов составляла от 12 нм до 25 нм в зависимости от времени окисления кремния при фиксированных значениях технологических параметров.

Переходный слой на границе раздела Si – SiO₂ имеет переменный стехиометрический состав. Химическая формула вещества переходного слоя записывается в виде SiO_x, где x – параметр, характеризующий стехиометрию, изменяется от x = 0 для кремния до x = 2 для диоксида кремния. Плавное изменение стехиометрии состава ведет к плавному изменению физических свойств материала, например, ширина запрещенной зоны изменяется при этом от $\Delta E_G = E_C^D - E_V^D = 8,15$ эВ для диоксида кремния до $\Delta E_G = E_C^D - E_V^D = 8,15$ эВ для диоксида кремния (рис. 3). Здесь E_C^S и E_C^D – энергии потолка валентной зоны полупроводника и диэлектрика соответственно; E_V^S и E_V^D – энергии потолка валентной зоны полупроводника и диэлектрика соответственно.

Зависимость ширины запрещенной зоны SiO_x от параметра стехиометрии х рассмотрена в работе [7]. Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(x)$ и энергия активации $E_D(x)$ электронного состояния, индуцированного подвижной примесью в переходном слое, также зависят от степени стехиометрии, а следовательно, являются функциями координаты. Так $\varepsilon(x)$ изменяется от 11,7 для кремния до 3,9 для диоксида кремния, а $E_D(x)$ для натрия изменяется от ~ 0,03 эВ в кремнии до ~ 1,7 эВ в диоксиде кремния [5].

Нейтрализация ионного заряда

Рассмотрим подробно вопрос о взаимодействии электронов зоны проводимости

INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED AND FUNDAMENTAL RESEARCH № 6, 2016 кремния с центрами захвата, индуцированными подвижной примесью (ионами натрия) в переходной области границы раздела диоксид кремния – кремний. В случае сильного электрического поля при повышенных температурах преобладающим механизмом заполнения центров захвата в переходном слое границы раздела может стать термоэлектронная полевая эмиссия из зоны проводимости кремния и самого переходного слоя. Для описания туннелирования электронов воспользуемся квантовомеханической теорией возмущения. В этом случае вероятность захвата электронов в единичном объеме и единичном интервале энергий $w_{t}(E)$ может быть записана в виде:

$$w_{tf}(E) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_t^*(x) U_{int} \Psi_f(x) dx \right|^2 g(E),$$

где $\hbar = h/2\pi$; h — постоянная Планка; $\psi_l(x)$ — волновая функция электрона на центре захвата; $\psi_l(x)$ — волновая функция свободного электрона; E — энергия электрона; U_{int} — энергия взаимодействия электрона с полем центра захвата; $g(E) = g[E_D(x)] = [N(x) - n_t(x)]/\Delta E$ —плотность свободных электронных состояний (число свободных электронных состояний в единичном объеме и единичном интервале энергий); ΔE — размытие энергетического уровня центра захвата вследствие электронфононного взаимодействия; N(x) — концентрация подвижной примеси; $n_t(x)$ — концентрация электронов на центрах захвата.

Плотность потока электронов на центры захвата в единице объема, приходящегося на единичный интервал энергии электронов, имеет вид:

$$J_t = w_{tf}(E)N_s(E)f(E) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_t^*(x)U_{int}\psi_f(x)dx \right|^2 \frac{N(x) - n_t(x)}{\Delta E}N_s(E)f(E), \quad (1)$$

где $N_{S}(E)$ – плотность состояний в зоне проводимости полупроводника; f(E) – функция распределения Ферми–Дирака.

Переход электронов с центра захвата в зону проводимости полупроводника также происходит посредством туннелирования. Вероятность такого перехода для центров захвата, приходящихся на единичный объем и единичный интервал энергии, $w_a(E)$ можно записать следующим образом:

$$w_{ft}(E) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_f^*(x) U_{int} \psi_f(x) dx \right|^2 N_S(E) \left[1 - f(E) \right]$$

Плотность потока электронов, уходящих с центров захвата в единичном объеме и в единичном интервале энергий, можно представить в виде

$$J_{f} = w_{ft}(E)\frac{n_{t}(x)}{\Delta E} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{f}^{*}(x)U_{int}\psi_{t}(x)dx \right|^{2} \frac{n_{t}(x)N_{S}(E)[1-f(E)]}{\Delta E}.$$
 (2)



Рис. 3. Схематическое изображение энергетической диаграммы МДП-структуры

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНЫХ И ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ № 6, 2016 Изменение концентрации электронов на центрах захвата за единицу времени определяется разностью потоков (1) и (2), а именно:

$$\frac{1}{\Delta E}\frac{\partial n_t(x)}{\partial t} = J_t - J_f = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_t^*(x) U_{\text{int}} \psi_t(x) dx \right|^2 \frac{N_s(E)}{\Delta E} \left[N(x) F(E) - n_t(x) \right].$$
(3)

В (3) учтено, что квадраты модулей матричных элементов рассматриваемых переходов имеют одинаковые значения, а именно:

$$\left|\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_t^*(x) U_{\text{int}} \Psi_f(x)\right|^2 = \left|\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_f^*(x) U_{\text{int}} \Psi_t(x) dx\right|^2.$$

При условии динамического равновесия $\partial n_t(x) / \partial t = 0$ и из (3) непосредственно следует выражение, связывающее концентрацию электронов на центрах захвата с концентрацией примеси:

$$n_t(x) = N(x)F(E) . \tag{4}$$

Из (3) и (4) непосредственно следует, что при равенстве потоков электронов из зоны проводимости кремния на центры захвата, связанные с подвижной примесью в переходной области границы раздела Si – SiO₂, и с центров захвата в зону проводимости кремния имеет место динамическое равновесие между электронами зоны проводимости переходной области и центрами захвата. Это позволяет сравнительно просто учесть влияние нейтрализации ионов на их пространственное распределение.

Равновесные распределения концентрации ионов подвижной примеси и электронов на центрах захвата в переходном слое SiO_x границы раздела диоксид кремния – кремний найдем, решая совместно уравнение Пуассона (5), уравнение для плотности потока примеси (6) при условии J(x) = 0, учитывающего диффузию и дрейф примеси в электрическом и упругом полях при частичной компенсации ионного заряда электронным, и уравнение (4), связывающее концентрацию электронов на центрах захвата с концентрацией примеси:

$$\nabla F(x) = \frac{qN(x) - en_t(x)}{\varepsilon(x)\varepsilon_0} - \frac{F(x)}{\varepsilon(x)}\frac{d\varepsilon(x)}{dx}, \quad (5)$$
$$J(x) = \mu [N(x) - n_t(x)]F(x) -$$

$$-\mu N(x)\frac{\gamma}{q} - D\left[1 + \frac{\alpha N(x)}{kT}\right] \nabla N(x), \quad (6)$$

$$f(E) = \left\{ 1 + \exp\left[\frac{E(x) - E_F}{kT}\right] \right\}^{-1}, \quad (7)$$

$$E = E(x) = E_C(x) - E_D(x) - e\varphi(x)$$
, (8)

$$F(x) = -\nabla \varphi(x) \tag{9}$$

при следующих граничных условиях:

$$\int_{0}^{d} F(x)dx = U_{d}, \ \varphi(d) = 0, \ \int_{0}^{d} N(x)dx = Q/q, \ (10)$$

где q и e – заряды иона и электрона соответственно; μ и D – подвижность и коэффициент диффузии ионов соответственно; $\varphi(x)$ и F(x) – потенциал и напряженность электрического поля соответственно; α – энергетический коэффициент, характеризующий изменение энергии взаимодействия иона с упругим полем при изменении концентрации ионов на единицу [2]; γ – силовой параметр, определяющий силу, действующую на ион со стороны упругого поля неконцентрационного происхождения [9].

Координатные зависимости энергии дна зоны проводимости $E_c(x)$, энергетического положения центра захвата $E_D(x)$ и относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(x)$ в переходном слое SiO_x аппроксимировались следующими функциями:

$$E_{C}(x) = E_{C}^{S} + \left(E_{C}^{D} - E_{C}^{S}\right) \left[1 - \exp\left(-b\frac{d-x}{d-x_{p}}\right)\right],$$

$$E_{D}(x) = E_{D}^{S} + \left(E_{D}^{D} - E_{D}^{S}\right) \left[1 - \exp\left(-b\frac{d-x}{d-x_{p}}\right)\right],$$

$$\varepsilon(x) = \varepsilon_{s} + \left(\varepsilon_{d} - \varepsilon_{s}\right) \left[1 - \exp\left(-b\frac{d-x}{d-x_{p}}\right)\right],$$
(11)

где E_D^S и E_D^D – энергетические положения уровня примеси в кремнии и диоксиде кремния соответственно; ε_s и ε_d – относительные диэлектрические проницаемости кремния и диоксида кремния соответственно; x_p – координата условной границы переходной области; b – безразмерный параметр, характеризующий крутизну рассматриваемых закономерностей, значение которого при расчетах принималось равным b = 3.

Решая численным методом систему уравнений (4)-(11), можно найти пространраспределения концентраций ственные подвижной примеси, ионов примеси, электронов, напряженности и потенциала электрического поля. На рис. 4 представлены распределения концентраций подвижных ионов натрия и электронов в диэлектрике структуры Мо – SiO₂ – Si. Расчеты проводились в приближении, что примесь в нейтральном и ионизированном состояниях имеет одинаковые значения подвижностей, коэффициентов диффузии, коэффициентов α и γ. При расчетах принималось во внимание соотношение Эйнштейна $\mu / D = q / kT$ и использовались следующие значения физических параметров: $Q = 2 \times 10^{-7} \text{ Кл} \times \text{см}^{-2}$ $\tilde{\alpha} = 2 \times 10^{-38}$ Дж×см³; $q = 1,6 \times 10^{-19}$ Кл; $\gamma = 1 \times 10^{-12}$ H; d = 50 нм; $U_d = 1$ B; T = 550 K. Значения коэффициентов α и γ для диоксида кремния взяты из работы [3], в которой подробно рассмотрены дрейфово-диффузионные процессы в диэлектрических слоях МДП-структур и влияние на них упругих полей концентрационного и неконцентрационного происхождений.

Анализ кривых, изображенных на рис. 4, показывает, что имеет место существенная нейтрализация заряда ионов электронным зарядом, захваченным центрами, индуцированными этими ионами. Этот эффект становится ощутимее с увеличением положительного потенциала на металле. Концентрация ионов в этом случае имеет максимум. Уменьшение концентрации ионов вблизи границы с кремнием соответствует увеличению концентрации электронов на центрах захвата. Уменьшение ширины переходной области границы раздела диоксид кремния - кремний приводит к существенному уменьшению степени нейтрализации ионов примеси. Так, расчет показывает, что концентрация электронов на границе с кремнием при изменении ширины переходной области от 10 нм до 1 нм изменяется от $n_t(d) \approx 1 \cdot 10^{18}$ см⁻³ (рис. 4) до $n_t(d) \approx 4 \cdot 10^{15}$ cm⁻³ cootbetctbetho.

Обмен электронами между зоной проводимости кремния и состояниями, индуцированными подвижными ионами, может привести к появлению дополнительного пика тока на динамических вольт-амперных характеристиках МДП-структур.





Рис. 4. Распределение концентрации подвижных ионов (1) и электронов на центрах захвата (2) в переходной области границы раздела диоксид кремния-кремний

Расчет динамических вольт-амперных характеристик

Расчет ДВАХ МДП-структур будем проводить при условии, что система при линейном изменении во времени напряжения на диэлектрике переходит из одного состояния в другое через непрерывную последовательность квазиравновесных состояний. Тогда ионную и электронную составляющие ДВАХ МДП-структур можно рассчитать, используя систему уравнений:

$$I(t) = \left[\frac{dQ_{SS}^{+}(t)}{dt} - \frac{dQ_{SS}^{-}(t)}{dt}\right]S, \qquad (12)$$

$$Q_{SS}^{\pm}(t) = \left[\int_{0}^{d} \frac{dx}{\varepsilon(x)}\right]^{-1} \int_{0}^{d} \left[\int_{0}^{x} \frac{dx}{\varepsilon(x)}\right] \rho^{\pm}(x) dx, \quad (13)$$

$$\rho^+(x) = qN(x), \ \rho^-(x) = -en_t(x), \ (14)$$

$$U(t) = U_0 \pm \beta t \tag{15}$$

совместно с (4) – (11). Здесь β – скорость изменения напряжения развертки; *S* – площадь полевого электрода. С целью упрощения моделирования влияния нейтрализации подвижных ионов на динамические вольтамперные характеристики будем полагать, что напряжение, приложенное к МДПструктуре, целиком падает на диэлектрике, т.е. $U_{d}(t) = U(t)$.

На рис. 5 представлены теоретические динамические вольт-амперные характеристики МДП-структуры, рассчитанные для двух значений температуры.

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНЫХ И ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ № 6, 2016



Рис. 5. Теоретические ДВАХ структуры $Mo - SiO_2 - Si$, рассчитанные при $\beta = 10$ мB/с для температур T = 500 K (a) и T = 600 K (б): 1 - полный ток; 2 - ионный ток; 3 - электронный ток

Наряду с полными ДВАХ (кривые 1), имеющими по два ярко выраженных пика, на данном рисунке изображены ионные (кривые 2) и электронные (кривые 3) составляющие полного тока. Видно, что за один из пиков на полной ДВАХ ответственность несет ионный дрейфово-диффузионный процесс, а за другой пик – эмиссия электронов с центров захвата, индуцированных подвижными ионами в переходной области границы раздела диоксид кремния – кремний. С уменьшением температуры «электронный» пик смещается в сторону меньших напряжений. Такое поведение данного пика тока хорошо согласуется с поведением аналогичного пика тока на экспериментальных ДВАХ (рис. 1).

656

Выводы

1. Экспериментальные и теоретические исследования ионных и электронных процессов в структуре Mo – SiO₂ – Si показали, что в переходной области диоксид кремния – кремний имеет место нейтрализация подвижных ионов электронным вследствие термоэлектронной полевой эмиссии из зоны проводимости кремния.

2. Методом математического моделирования в одномерном приближении получены пространственные распределения концентраций подвижных ионов и электронов на центрах захвата, индуцированных этими ионами.

3. Установлено, что дополнительный пик тока на экспериментальных ДВАХ

структур Мо – SiO₂ – Si имеет электронную природу и обусловлен уходом электронов с центров захвата в переходной области диоксид кремния – кремний.

Список литературы

1. Романов В.П., Чаплыгин Ю.А. Аномальный сдвиг вольт-фарадных характеристик структуры Al – SiO₂ – Si при термополевых воздействиях // Полупроводниковые приборы: Сб. науч. тр. по проблемам микроэлектроники МИЭТ. – М.: МИЭТ, 1979. – С. 129 – 132.

2. Романов В.П., Золочевский Ю.Б., Сапольков А.Ю. Атомистический метод анализа ионных дрейфово-диффузионных процессов в диэлектриках // Изв. вузов. Электроника. – 1997, № 5. – С 3 – 7.

3. Романов В.П., Соколов А.Ю. Ионные процессы в диэлектрических слоях МДП-структур. – М.: Издательский дом «РТ–Пресс», 2001. – 130 с.

4. DiMaria D.J. Capture and release of electrons on Na⁺ – related trapping sites in the SiO₂ layer of metal – oxide – semiconductor structures at temperatures between 77° and 296° K // J. Appl. Phys. – 1981. – Vol. 52, $N_{\rm D}$ 12. – P. 7251 – 7260.

5. Hartstein A., Fowler A.B. Impurity bands in inversion layers // Surface Sci. - 1978. - Vol. 73. - P. 19 - 30.

6. Hino T., Yamashita K. Neutralization of mobile ions in the SiO₂ film of MOS structures // J. Appl. Phys. – 1979. – Vol. 50, N_{2} 7. – P. 4879 – 4882.

7. Hubner K. Energy-gab variation at the Si – SiO $_x$ – SiO $_2$ interface // Phys. Stat. Sol. (b). – 1979. – Vol. 94. – P. K35 – K39.

8. Ramesh K., Chandorkar A.N., Vasi J. Study of electron traps in silicon dioxide due to mobile sodium ions at the Si-SiO_2 interface // IETE Tech. Rev. - 1987. - Vol. 4. - P. 38- 40.

9. Romanov V.P. Stationary distribution of mobile ions in a dielectric with regard to their elastic interaction with medium // Phys. Stat. Sol. (a). -1982. – Vol. 70. – P. 525 – 532.

10. Rosencher E., Coppard R. Transient capacitance spectroscopy of Na⁺ – induced surface states at the Si / SiO₂ interface // J. Appl. Phys. – 1984. – Vol. 55, N^o 4. – P. 971–979.