

КВАЗИСТАЦИОНАРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛЕНКАХ ДИЭЛЕКТРИКОВ. ДИАГНОСТИКА ПЛЕНОК

© 2013 г. С. Г. Дмитриев

*Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Российская Федерация, 141190, Фрязино Московской обл., пл. Введенского, 1*

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

Поступила в редакцию 20.02.2013 г.

Обсужден принцип частичного квазиравновесия при исследовании структур с полупроводниками и диэлектриками в своем составе, в частности, при диагностике пленок диэлектриков в структурах металл–диэлектрик–полупроводник (МДП). Отмечена возможность одновременного измерения усредненных конвективных токов в диэлектрике и токов через границу раздела полупроводник–диэлектрик в МДП-структурах. Проанализированы методы определения концентрации подвижных ионов в пленке диэлектрика.

DOI: 10.7868/S0033849413090027

ВВЕДЕНИЕ

При физических исследованиях часто используются *квазистационарные*, т.е. достаточно медленно меняющиеся, электрические поля $\vec{\mathcal{E}}(t)$: $v \ll c/L$ или $\lambda \gg L$ [1] (λ и v – длина волны и ее частота, c – скорость света, а L – характерный размер в задаче). При этом временные изменения поля не приводят к существенной генерации новых полей, а эффекты излучения и запаздывания малы. Поэтому ток $I(t)$ вдоль проводов измерительной цепи в каждый момент времени постоянен, а ячейка с изучаемым образцом электронейтральна. Кроме того, электрические поля, как правило, потенциальны, $\vec{\mathcal{E}} = -\text{grad}\phi$, что позволяет использовать электрохимический потенциал (уровень Ферми) и напряжение V при описании полупроводниковых структур [2]. Такой подход применяется и при электрофизической диагностике структур с диэлектриками, таких как структуры металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) [3, 4] (магнитные поля обычно отсутствуют). На практике используются частоты от долей герца до $\sim 10 \dots 100$ МГц; при дальнейшем росте частоты становятся заметными волновые эффекты [4].

При анализе эксперимента весьма полезны соотношения общего типа между измеряемым во внешней цепи током $I(t)$ и изменяющимися параметрами образца. Это позволяет избегать упрощающих предположений. Такой подход использовался при описании вакуумных СВЧ-приборов [5–7], в частности, при описании вклада от отдельных электронов (в связи с дробовыми шумами) [5]. Обобщение на случай произвольного неоднород-

ного (твердотельного) образца O , расположенного между двумя металлическими электродами A и B произвольной формы, рассмотрено в [8]. Формула для тока I , втекающего в электрод A из внешней цепи, имеет вид

$$I = C \frac{d\Phi^A}{dt} + \iiint_O \vec{\mathcal{E}}_0 \left(\vec{j} + \partial \vec{P} / \partial t + \vec{\mathcal{E}} \frac{\partial \epsilon}{\partial t} \right) dV. \quad (1)$$

Здесь $\vec{j}(t, \vec{r})$, $\vec{P}(t, \vec{r})$ и $\vec{\mathcal{E}}(t, \vec{r})$ – плотность конвективного тока, поляризация и поле в нем, соответственно $\epsilon(t, \vec{r})$ – диэлектрическая проницаемость, Φ^A – потенциал электрода A (электрод B заземлен), C – емкость структуры, а $\vec{\mathcal{E}}_0$ – вспомогательное, нормированное на потенциал поле, которое возникло бы в образце при отсутствии в нем зарядов и поляризации. Поле $\vec{\mathcal{E}}_0$ играет здесь роль функции Грина. Под образцом O понимается та часть пространства, где отличны от нуля \vec{j} , \vec{P} и ϵ . Формула (1) получена в приближении квазистационарных полей и в пренебрежении влиянием подводящих проводов. Она справедлива и в случае, когда токи через границы электродов (из образца) отличны от нуля, хотя образец может и не касаться электродов. Заметим, что первое слагаемое под интегралом в (1):

$$I_{\text{кон}} = \iiint_O \vec{\mathcal{E}}_0 \vec{j} dV \quad (2)$$

описывает вклад от конвективных токов в образце в измеряемый ток, т.е. ток, индуцируемый зарядами в образце. Зачастую выделение именно

этого вклада представляет интерес при диагностике. Далее будет рассмотрено применение предлагаемого подхода к нескольким известным задачам.

1. МДП-СТРУКТУРЫ

При диагностике структур, содержащих полупроводники и диэлектрики применяются, как правило, квазистационарные режимы полей. Но анализ неравновесных электронных и ионных процессов любой сложности вряд ли целесообразен. Рассмотрим принцип частичного квазиравновесия. Речь идет об использовании квазиравновесия в некоторой подсистеме с тем, чтобы использовать его для изучения неравновесных процессов в другой части системы. При наличии в структуре полупроводников и диэлектриков естественно применять квазиравновесие в полупроводниках для исследования неравновесных процессов в диэлектриках. Применение такого подхода к структурам металл–полупроводник (МОП) дает [8]:

$$I - C_{\text{кк}} \frac{dV}{dt} = \frac{C_{\text{пп}}}{C_0 + C_{\text{пп}}} I_{\text{кон}} + \frac{C_0}{C_0 + C_{\text{пп}}} I_{\text{эм}}, \quad (3)$$

$$\frac{d\varphi_{\text{пп}}}{dt} = \frac{C_0}{C_0 + C_{\text{пп}}} \frac{dV}{dt} + \frac{1}{C_0 + C_{\text{пп}}} (I_{\text{кон}} - I_{\text{эм}}).$$

Здесь $I(V)$ – измеряемый ток, $C_{\text{кк}}(V) = C_0 C_{\text{пп}} / (C_0 + C_{\text{пп}})$ – квазистатическая электронная емкость структуры, C_0 – емкость окисла, $C_{\text{пп}}(\varphi_{\text{пп}})$ – квазистатическая емкость полупроводника, включая (быстрые) поверхностные состояния на границе полупроводник–диэлектрик, $\varphi_{\text{пп}}$ – потенциал границы полупроводник–диэлектрик (отсчитанный от объема полупроводника), а $I_{\text{эм}}$ ток через границу полупроводник–диэлектрик (ток эмиссии из диэлектрика в полупроводник). Отметим равенство $C_{\text{пп}} = C_0 C_{\text{кк}} / (C_0 - C_{\text{кк}})$ при $(C_0 \geq C_{\text{кк}})$.

Система (3) выведена в том же приближении для полей, но граница полупроводник–диэлектрик должна быть эквипотенциальна, а емкость полупроводника не должна меняться в течение процесса. Это обычные для диагностики МДП-структур предположения [3, 4]. Токи же через границу металл–диэлектрик могут быть отличны от нуля.

Обратимся теперь к вопросам диагностики. При квазистатических измерениях можно контролировать, например, ток I и низкочастотную емкость $C_{\text{нч}}$ в зависимости от времени или напряжения, и само напряжение V . При этом можно определить C_0 и $C_{\text{пп}}$. Измерения двух параметров при контроле за третьим применяются в целом ряде методик. Например, при измерении спектров поверхностных состояний (ПС) на границе полупроводник–диэлектрик предполагается, что в структуре присутствуют только квазиравновесные электронные токи в полупроводнике. Тогда

полный ток имеет емкостной характер $I = \beta_V C_{\text{кк}}$, где $\beta_V = dV/dt$ – развертка напряжения (обычно линейная), и для определения спектров ПС, кроме тока, требуются еще измерения высокочастотной электронной емкости $C_{\text{вч}}$ [3, 4, 9]. Аналогичный подход с измерениями квазистатической емкости по току, но емкости уже не электронной, а полной, был предложен для измерения концентрации подвижных ионов в пленке диэлектрика [3, 10–12]. Однако уже сама возможность достижения полного квазиравновесия в системе с ионами в условиях реальных измерений вызывала сомнения [13, 14] (попытка их преодолеть предпринята в [15]). В этой ситуации естественно попробовать измерить квазистатическую электронную емкость на некоторой достаточно низкой частоте, т.е. $C_{\text{кк}} \approx C_{\text{нч}}$ [16, 17]. Возможность такой замены на практике обсуждалась в обзоре [18].

Итак, контроль за тремя параметрами не раз использовался в литературе. Этого все же недостаточно, так как на два уравнения в (3) остаются три неизвестных: $I_{\text{кон}}$, $I_{\text{эм}}$ и $d\varphi_{\text{пп}}/dt$. Поэтому при диагностике МДП-структур обязательно делаются дополнительные предположения [3]. Обычно это $I_{\text{эм}} = 0$. Тогда из (3) следует:

$$I_{\text{кон}} = \frac{C_0}{C_{\text{кк}}} \left(I - C_{\text{кк}} \frac{dV}{dt} \right), \quad (4a)$$

$$\frac{d\varphi_{\text{пп}}}{dt} = \frac{C_{\text{кк}}}{C_0} \frac{dV}{dt} + \frac{1}{C_{\text{пп}}} \left(I - C_{\text{кк}} \frac{dV}{dt} \right). \quad (4б)$$

Формула (4a) служит обобщением известного метода Берглунда [3, 19] для определения релаксации потенциала $\Delta\varphi_{\text{пп}}$. В рамках этого метода предполагается, что в образце присутствуют только электронные квазиравновесные токи в полупроводнике. Тогда $I = C_{\text{кк}}(dV/dt)$ и $d\varphi_{\text{пп}}/dt = (C_{\text{кк}}/C_0)(dV/dt)$. Формула (4a) является основой метода измерения концентрации подвижных ионов в пленках диэлектриков (и мы еще к ней вернемся). Как видно из (3), диагностика также возможна и в случае сквозных токов $I_{\text{кон}} = I_{\text{эм}} \neq 0$.

Вернемся теперь к общему случаю, когда $I_{\text{эм}} \neq 0$. Теоретически остается возможность для контроля за $I_{\text{кон}}(t)$ и $I_{\text{эм}}(t)$, но для этого нужен метод определения $d\varphi_{\text{пп}}/dt$ в течение процесса (старые методы не годятся). С этой целью можно заранее найти зависимость $C_{\text{пп}}(\varphi_{\text{пп}})$ и, используя обратную зависимость, – $\varphi_{\text{пп}}(C_{\text{пп}})$, определять $\varphi_{\text{пп}}(t)$ по $C_{\text{пп}}(t)$. Если невозможно и это, то в [20] предложен более сложный метод, в котором $d\varphi_{\text{пп}}/dt$ определяется, исходя из быстрых измерений $dC_{\text{пп}}/d\varphi_{\text{пп}}$ в медленных процессах. Если $d\varphi_{\text{пп}}/dt$ определено, то

$$I_{\text{кон}} = I - C_0 \frac{d(V - \varphi_{\text{пп}})}{dt}, \quad (5a)$$

$$I_{\text{эм}} = I - C_{\text{пп}} \frac{d\varphi_{\text{пп}}}{dt}. \quad (5б)$$

Напомним, что ток через границу металл–диэлектрик здесь может быть и не равен нулю, только определить его не удастся. Возможность же определения тока $I_{эм}$ через границу полупроводник–диэлектрик обеспечивается измерениями $C_{пп}$ (по $C_{кк}$). То есть полупроводниковый контакт к диэлектрической пленке играет методически полезную роль.

Информация о токах $I_{эм}$ представляет, очевидно, интерес при диагностике радиационных повреждений в пленках диэлектриков, при анализе туннельных процессов в тонких современных пленках, при изучении транспорта протонов через границы раздела и т.п. Однако работы по прямому измерению этих токов практически отсутствуют.

Отметим, что обсуждаемые соотношения не сводятся к эквивалентным схемам, поскольку токи $I_{кон}$ и $I_{эм}$ в диэлектрике (это могут быть токи ионов, электронов и дырок) не определяются однозначно разностью потенциалов на пленке диэлектрика. Отметим также, что в качестве равновесной можно рассматривать не только полупроводник, но и другие подсистемы. Например, при низких температурах, когда генерация неосновных носителей заряда в приповерхностной области полупроводника отсутствует, основные носители заряда могут быть равновесны. Тогда для диагностики системы можно использовать эти носители (и связанные с ними емкости).

Формулу (1) можно обобщить и на случай кристаллов с анизотропной диэлектрической проницаемостью ϵ_{ij} . При этом изменяется лишь последнее слагаемое под интегралом: $\mathcal{E}_0 \mathcal{E}_j \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial t}$ (при выводе нужно учитывать симметрию $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$) [21].

2. КОНЦЕНТРАЦИЯ ПОДВИЖНЫХ ИОНОВ В ПЛЕНКАХ ДИЭЛЕКТРИКОВ. МЕТОД “ВЫЧИТАНИЯ”

Рассмотрим применение общих формул к измерению концентрации N_S подвижных ионов в пленках диэлектриков МДП-структур. На практике применяют различные варианты метода “вычитания”, основанного на формуле

$$\eta N_S = \frac{1}{qS} \int_{V_1}^{V_2} \frac{C_0}{C_{кк}(V)} [I - \beta_V C_{кк}(V)] \frac{dV}{\beta_V}, \quad (6)$$

где q – элементарный заряд, а S – площадь образца. Обычно используют постоянную развертку напряжения $\beta_V = \text{const}$.

В первых работах [3, 10–12] предлагалось использовать квазиравновесный и по ионам, и по электронам режим, а границы пленки диэлектрика предполагались блокирующими для ионов. Возможность реализации квазиравновесия по ионам подвергалась критике [13, 14], но, как мы

видели, вполне достаточно и равновесия по электронам в полупроводнике. Емкостный делитель $C_0/C_{кк}$, введенный в работах [17, 22], учитывает эффект деления “подаваемой” на структуру разности потенциалов $V + \varphi_{крп}$ ($\varphi_{крп}$ – контактная разность потенциалов между полупроводником и диэлектриком). В правой части (6) стоит интеграл от $I_{кон}$ (см. (4а)) фактически по времени ($dV/\beta_V = dt$), равный той части протекающего во внешней цепи заряда, которая индуцируется ионами. В случае блокирующих электродов (и одномерной геометрии) этот же заряд можно выразить через смещение центроида ионов X в течение эксперимента: $\xi = (X_2 - X_1)/d \approx 1$ [3, 11, 12], где d – толщина пленки. Вывод (6) с учетом емкостного делителя приведен в [23]. Формулы для двух диэлектрических пленок предложены в [24]. Общий случай рассматривался в [21]. В рамках одномерной геометрии, например, можно отказаться от условия блокирующих электродов. Нужно только использовать более общее выражение для $I_{кон}$ из (5). При этом N_S будет равно концентрации всех зарядов, создававших ток $I_{кон}$ в течение эксперимента (включая и те, которые уже успели попасть в электроды). Смысл величины ξ более сложен, ее можно выразить через среднюю по зарядам разность нормированных потенциалов вспомогательного поля, введенного в (1). Потенциалы при этом берутся в начальных и конечных точках движения зарядов между электродами (подробнее см. [21]).

Условия, при которых справедливы наши построения, могут, конечно, и нарушаться (см. [21]). Возможен вклад в ток от зарядов и диполей на периферии МДП-структуры, в том числе и на внешней ее поверхности, вблизи металлического электрода. Проникновение водорода в полупроводник приводит к пассивации легирующей примеси и к изменению емкости полупроводника.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При диагностике сложных структур с полупроводниками и диэлектриками в своем составе полезны соотношения общего типа между измеряемыми токами и параметрами структуры. Они позволяют судить о числе параметров, которые можно измерить, и о характере измерений, которые необходимо для этого предпринять. Такое соотношение можно получить для случая *квазистационарных*, т.е. достаточно медленно меняющихся, полей (см. (1)). В случае МДП-структур этот подход в сочетании с частичным квазиравновесием в структуре позволяет определять усредненные (см. (2)) конвективные токи в пленке диэлектрика и токи через границу полупроводник–диэлектрик (см. (4), (5а) и (5б)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
2. Бонч-Бруевич В.Л., Калашиников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1990.
3. Nicollian E.R., Brews J.R. MOS (Metal–Oxide–Semiconductor) Physics and Technology. N.Y.: J. Wiley & Sons, 1982.
4. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984.
5. Shockley W. // J. Appl. Phys. 1938. V. 9. № 10. P. 635.
6. Rato S. // Proc. IRE. 1939. V. 27. № 9. P. 584.
7. Лопухин В.М. Возбуждение электромагнитных колебаний и волн электронными потоками. М.: Гостехиздат, 1953.
8. Дмитриев С.Г. // ФТП. 2009. Т. 43. № 6. С. 854.
9. Castagné R. // C. R. Acad. Sci. 1968. V. B267. № 17. P. 866.
10. Kerr D.R. // Int. Conf. on the Properties and Use of MIS Structures. Grenoble. 17–20 Jun. 1969. Grenoble: Centre D’Etudes Nucleaires, 1969. P. 303.
11. Chou N.J. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. № 4. P. 601.
12. Kuhn M., Silversmith D.J. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. № 6. P. 966.
13. Hino T., Yamashita K.J. // Appl. Phys. 1979. V. 50. № 7. P. 879.
14. Yamashita K., Iwamoto M., Hino T. // Jap. J. Appl. Phys. 1981. V. 20. № 8. P. 1429.
15. Дмитриев С.Г., Маркин Ю.В. // ФТП. 2008. Т. 42. № 1. С. 45.
16. Greeuw G., Hillen M.W., Könke G.H.P. // Rev. Sci. Instrum. 1982. V. 53. № 9. С. 1452.
17. Quick J., Schley P. // Electron. Lett. 1993. V. 29. № 3. P. 275.
18. Дмитриев С.Г., Маркин Ю.В., Сизов В.Е. // РЭ. 2006. Т. 51. № 2. С. 133.
19. Berglund C.N. // IEEE Trans. 1966. V. ED-13. № 10. P. 701.
20. Дмитриев С.Г. // ФТП. 2011. Т. 45. № 2. С. 192.
21. Дмитриев С.Г. // РЭ. 2012. Т. 57. С. 1229.
22. Arzt P. // Dissertation. Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt, 1983.
23. Schroder D.K. Semiconductor Material and Device Characterization. N. Y.: J. Wiley @ Sons, 1998.
24. Barile C.A., Dockerty R.C., Nagarajan A. // J. Electrochem. Soc. 1974. V. 121. № 7. P. 907.

Сдано в набор 13.05.2013 г. Подписано к печати 16.07.2013 г. Дата выхода в свет 23 еж. Формат 60 × 88¹/₈
 Цифровая печать Усл. печ. л. 16.5 Усл. кр.-отг. 2.8 тыс. Уч.-изд. л. 16.7 Бум. л. 8.25
 Тираж 164 экз. Зак. 1585 Цена свободная

Учредители: Российская академия наук, Институт радиотехники и электроники РАН

Издатель: Российская академия наук. Издательство “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
 Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”
 Отпечатано в ППП «Типография “Наука”», 121099 Москва, Шубинский пер., 6