

用真空紫外辐照研究 Si-SiO₂ 界面的 氧化层陷阱和界面态

杜瑞瑞 孙恒慧 董国胜

(复旦大学物理系)

1981年10月26日收到

提 要

以氦灯真空紫外光源研究了辐照下 n(100) 硅衬底 MOS 样品的氧化层陷阱和 Si-SiO₂ 界面态。发现在湿氧和干氧氧化层中都存在密度为 10¹²/cm² 数量级的空穴陷阱, 部分氧化层中有密度为 10¹¹/cm² 的受主型电子陷阱。湿氧样品在正偏置和零偏置辐照后出现具有确定能级 ($E_c - E_t \approx 0.40\text{eV}$) 的界面态密度宽峰。辐照引进的界面态和空穴被陷阱俘获有关, 在 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ 范围, 禁带中央界面态密度正比于被俘获空穴的密度。辐照产生的界面态不能由电子注入加以消除。本文由空穴俘获-弱键破裂模型讨论了实验结果。

一、引 言

以能量大于 SiO₂ 禁带宽度 (~9eV) 的真空紫外 (VUV) 光子, 激发 MOS 结构 SiO₂ 表面层的电子-空穴对, 同时在栅极上加适当极性的直流偏压, 则电子或空穴将向 SiO₂ 体内注入并到达 Si-SiO₂ 界面^[1]。曾用此法研究载流子在 SiO₂ 层内的迁移性质^[2], 氧化层空穴陷阱和电子陷阱^[2,3], Si-SiO₂ 界面态^[2,4], 及空穴注入时界面态与到达界面的空穴数目的关系^[2,4]。使用的 VUV 光子能量为 10.2eV (氢谱线)^[1,2,4], 或 16.85eV (氖谱线)^[2]。本文研究氦灯 VUV 光源 (主要光子能量为 21.2eV) 辐照下 MOS 样品的氧化层电荷和 Si-SiO₂ 界面态。

二、实验方法

1. 样品: MOS 样品的衬底为 n(100) 硅, 电阻率 5—8Ω·cm。W 22 系列样品氧化层在 1050℃ 水汽氧化至 2240 Å, D18 系列样品在 1050℃ 干氧氧化至 1780 Å, 二种氧化层均在 900℃ 磷处理 15 分钟后经过 30 分钟氮气退火, 其可动离子密度 < 1 × 10¹⁰/cm²。栅电极 (面积 1.92 × 10⁻² cm²) 为 150~200 Å 的半透明铝膜。样品背面欧姆接触为 2000 Å 的金。二种样品的禁带中央界面态密度 N_{SS7} 为 (1~3) × 10¹⁰ cm⁻² · eV⁻¹。

2. 光源: VUV 光源为氦放电灯 (氦气压强 0.6 托, 放电电压 500V, 电流 30mA), 其谱线能量为 21.2eV 和 40.8eV, 两者的辐射强度随氦气压强变化如图 1^[5], 在本文工作条

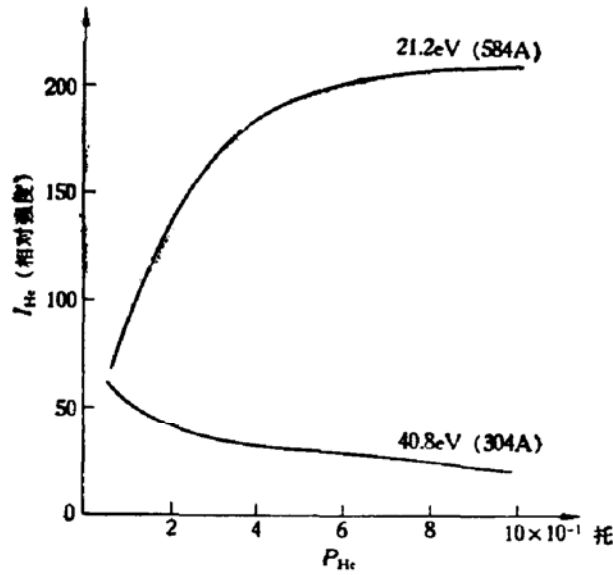


图1 汞谱线的辐射强度与氮气压强的关系曲线

件下两者强度之比约 7:1. 样品与汞灯在同一真空系统中, 光束垂直入射样品. 由 77K 的 1MHz $C \sim V$ 曲线检验辐照后样品, 表明辐照引起的氧化层电荷分布横向非均匀性可忽略^[6]. 辐照时样品保持室温, 辐照后在 10^{-3} 托真空和室温下进行测试.

3. 测试方法: 样品界面态密度 N_{ss} 由 1MHz $C \sim V$ 曲线和准静态曲线联合分析的 Castagne 方法^[1]测得, 1MHz $C \sim V$ 曲线亦用于测量氧化层电荷. 实验时每一样品在固定栅偏压 V_G 下辐照一段时间($10 \sim 10^3$ 秒)后, 中断辐照立即测试以免 $C \sim V$ 曲线的弛豫^[1,2]对测试结果的影响, 上述辐照-测试步骤反复进行直到氧化层电荷饱和.

三、实验结果

1. 氧化层电荷 由 ΔV_{MG} (辐照前后禁带中央点电压 V_{MG} 之差) 计算辐照引入的氧化层电荷密度 ΔQ_0 ^[8]

$$\Delta Q_0 = |\Delta V_{MG}| C_{ox} \quad (1)$$

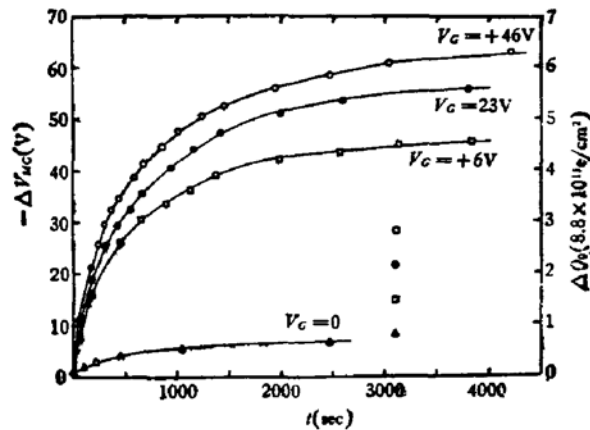


图2 $V_G \geq 0$ 时, ΔQ_0 随辐照累计时间 t 的变化(湿氧样品)
 ○ W22-2 ● W22-1 □ W22-3 ▲ W22-4

C_{ox} 为单位面积氧化层电容 (W22 样品为 $1.41 \times 10^{-8} \text{F/cm}^2$, D18 样品为 $1.93 \times 10^{-8} \text{F/cm}^2$).

(a) 湿氧样品的 ΔQ_0 与辐照时 V_G 的关系: $V_G > 0$ (正偏置) 时 ΔV_{MG} 向负电压方向移动如图 2, 表示空穴注入后被界面附近陷阱俘获^[9], 引起氧化层正电荷的积累. 饱和 ΔQ_0 值随 V_G 而增加约 10^{12}e/cm^2 量级. $V_G = 0$ 辐照时氧化层中也积累空穴, 饱和密度约 10^{11}e/cm^2 量级. 具体数值见表 1, E 为辐照开始时氧化层体内平均电场, d_{ox} 为氧化层厚度.

表 1 湿氧样品在 $V_G \geq 0$ 辐照时饱和 ΔQ_0 值

样 品	$V_G(\text{V})$	$E \approx V_G/d_{ox}(\text{MV/cm})$	$-\Delta V_{MG}(\text{V})$	$\Delta Q_0(\text{e/cm}^2)$
W22-2	+46	2	63.8	5.6×10^{12}
W22-1	+23	1	56.0	4.9×10^{12}
W22-3	+6.0	~ 0.25	47.5	4.2×10^{12}
W22-4	0	~ 0	7.2	6.0×10^{11}

$V_G < 0$ 辐照时, 在开始的短时期内, 氧化层中也引进净的正电荷积累, ΔQ_0 随 $|V_G|$ 增加并都大于同一辐照时间零偏压辐照时的 ΔQ_0 值如图 3. 继续辐照, 这些正电荷被注入电子中和并最终引起净的负电荷积累, 部分样品净的负电荷积累约 10^{11}e/cm^2 量级, 部分样品较小.

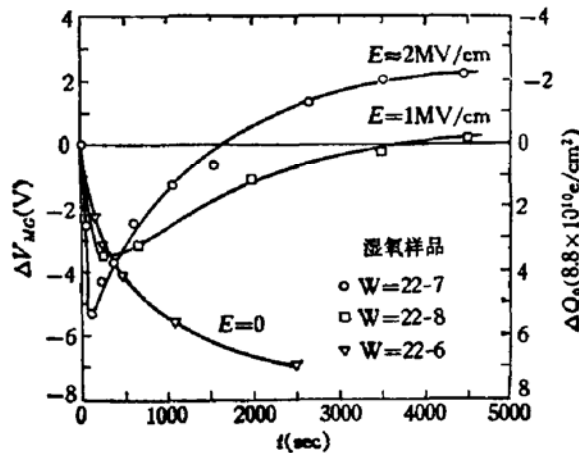


图 3 $V_G < 0$ 时, ΔQ_0 随辐照累计时间 t 的变化(湿氧样品)

(b) 干氧样品在 $V_G \geq 0$ 和 $V_G < 0$ 辐照时氧化层电荷积累特性与湿氧样品相似, 图 4a, c 为 $V_G \geq 0$ 时二种样品 ΔQ_0 的比较. 图 4b 的干氧样品 D18-3 先在 $V_G = -20$ 伏辐照至饱和, 积累负电荷 $1.2 \times 10^{14} \text{e/cm}^2$, 然后再进行 $V_G = +20$ 伏辐照, 接近饱和时的正电荷为 $1.6 \times 10^{12} \text{e/cm}^2$. (比 D18-1 小) 以后再进行 $V_G = -20$ 伏辐照 2240 秒, 则积累正电荷减小为 $5.1 \times 10^{11} \text{e/cm}^2$, 相当积累负电荷 $1.1 \times 10^{12} \text{e/cm}^2$. 这一循环说明陷阱俘获的载流子能被另一种载流子所中和.

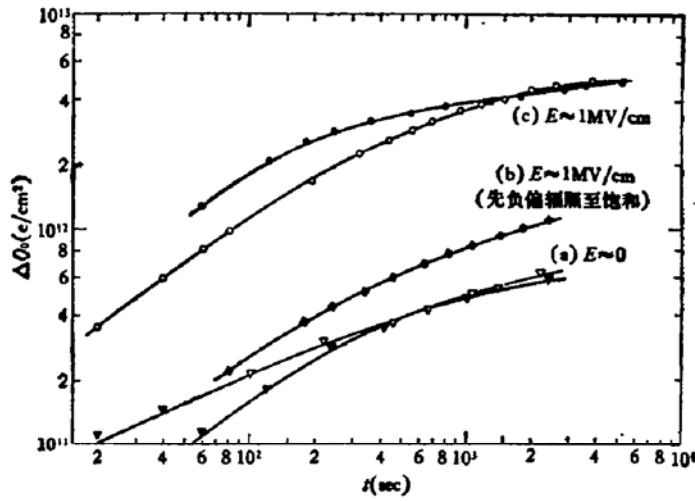


图 4 二种样品的氧化层电荷密度的比较

湿氧样品 ∇ W22-6 \circ W22-1
干氧样品 \blacktriangledown D18-2 \bullet D18-1 \blacklozenge D18-3

2. 界面态密度 N_{SS}

(a) VUV 辐照下界面态的产生依赖于辐照时栅偏压的极性和大小,正偏置电场增强界面态产生,在电场和辐照时间相同时,湿氧样品的 N_{SS} 大于干氧样品. 表 2 为辐照 60 秒后的数据,上述结论对辐照时间长至 5×10^3 秒仍成立.

表 2 湿氧和干氧样品辐照 60 秒后的 $N_{SS}(\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1})$

样 品	$E \approx -1\text{MV/cm}$	$E \approx 0$	$E \approx 0.25\text{MV/cm}$	$E \approx 1\text{ MV/cm}$	$E \approx 2\text{ MV/cm}$
湿氧 W22	9.5×10^{10}	1.4×10^{11}	3.8×10^{11}	5.4×10^{11}	1.3×10^{12}
干氧 D18	5.6×10^{10}	8.1×10^{10}		4.3×10^{11}	

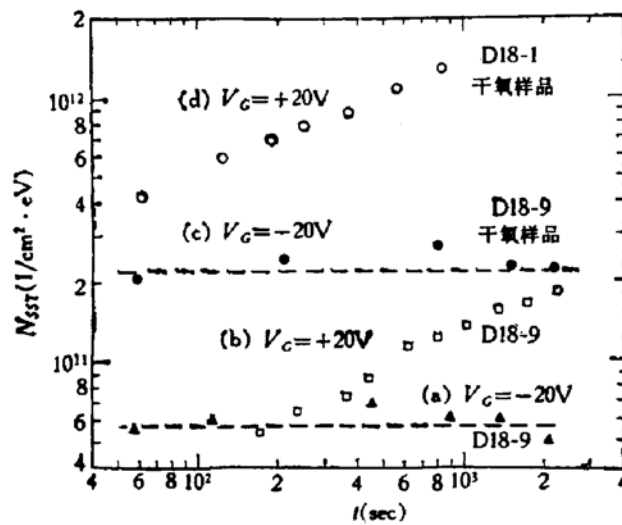


图 5 各种偏置条件下 N_{SS} 随辐照时间 t 的变化(干氧样品)

D18-9 干氧样品的原始 N_{SS} 为 $2.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$, 在 $V_G = -20$ 伏辐照 60 秒

后 N_{SS_T} 增大至 $5.6 \times 10^{10} \text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ ，继续辐照 N_{SS_T} 基本不变如图 5(a)。再进行 $V_G = +20$ 伏辐照， N_{SS_T} 随辐照时间增大但小于 D18-1 样品如图 5(b, d)。这以后再继续进行 $V_G = -20$ 伏辐照， N_{SS_T} 变动甚少如图 5(c)，说明注入电子能中和空穴减小 ΔQ_0 ，但不能减小 N_{SS_T} 。

(b) 界面态密度与俘获空穴密度定量关系：若氧化层正电荷积累完全由 Si-SiO₂ 界面附近陷阱俘获空穴引起，则 $\Delta Q_0/q$ 即为俘获空穴密度 N_h (cm^{-2})。研究湿氧和干氧样品在 $E \approx 0$ 和 $E \approx 1 \text{MV/cm}$ 辐照时 N_{SS_T} 和 N_h 的关系，发现在 1×10 到 $5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ 间为一直线，图 6 为湿氧样品的结果。表 3 给出了湿氧和干氧样品的 $N_{SS_T} \sim N_h$ 关

表 3 $N_{SS_T} \sim N_h$ 关系的斜率值

辐照条件	$E \approx 0$	$E \approx 1 \text{MV/cm}$	$E \approx 1 \text{MV/cm}$ (先负偏置辐照至饱和)
湿氧 W22	0.82	0.63	
干氧 D18	0.75	0.31	0.15

系的斜率值。由图 5, 6 发现界面态密度增加是和空穴在 Si-SiO₂ 界面附近的俘获积累相关的，正偏置时界面积累大量空穴产生的 N_{SS} 就大，负偏置初期有少量空穴积累因此 N_{SS} 略增大。 $N_{SS_T} \sim N_h$ 直线关系的斜率表示在界面的禁带中央单位 eV 间隔，一个俘获空穴产生一个界面态的几率，它与样品氧化工艺(湿氧或干氧)和辐照时的偏置条件有关。

(c) 界面态密度分布 $N_{SS} \sim E_C - E_S$ ：发现湿氧样品在 $V_G \geq 0$ 辐照后禁带上半部 $E_C - E_S \approx 0.40 \text{eV}$ 处出现宽峰如图 7。这一宽峰在辐照时间为数十秒时已出现，其相对高度随辐照时间而增加，但与偏置电场大小无明显关系。在 $V_G < 0$ 辐照时则不出现宽峰。干氧样品在 $V_G \geq 0$ 和 $V_G < 0$ 辐照后均不出现宽峰。图 7 为 $V_G = 0$ 辐照时二种

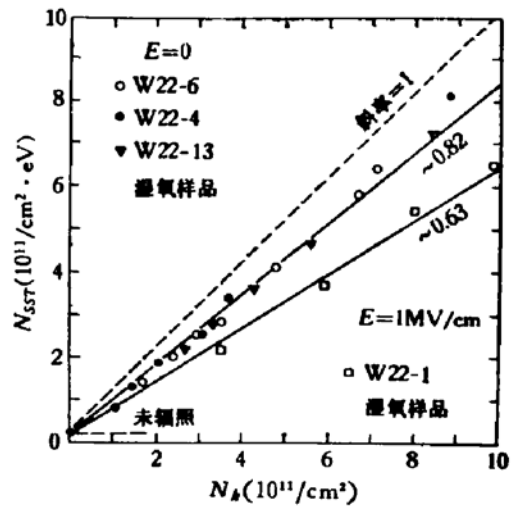


图 6 $N_{SS_T} \sim N_h$ (湿氧样品)

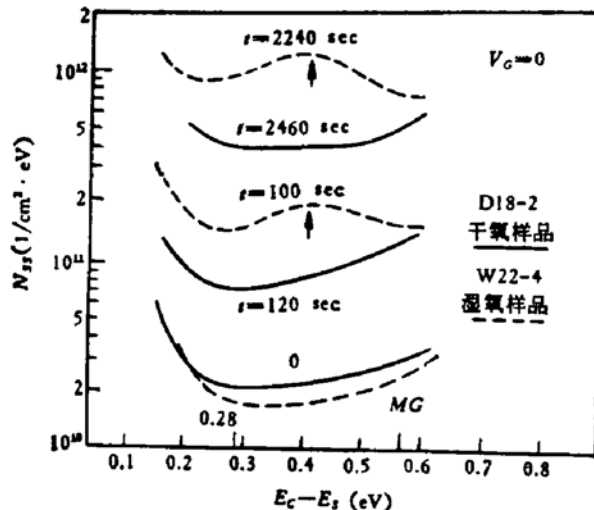


图 7 $V_G = 0$ 时， N_{SS} 随能级深度 $E_C - E_S$ 的分布

样品界面态密度分布的比较. 本文 n 型样品用 Castagne 方法分析的能量范围为禁带中央点 MG 到导带边以下 0.28eV 处^[7]. 图中“0”处二曲线分别为二样品原始界面态密度分布. t 为辐照累计时间.

3. 氧化层陷阱参数 用 VUV 光子注入空穴(电子)后, 测量 t 时刻每平方厘米注入空穴总数 $N_{inj}^+(t)$ (注入电子总数 $N_{inj}^-(t)$) 及由此引起的氧化层电荷密度 $Q_0(t)$ 和界面态电荷密度 $Q_{ss}(t)$, 根据 N_{inj} 与 Q_0, Q_{ss} 的关系式^[2]

若注入空穴,

$$Q_0(t) + Q_{ss}(t) = qN_{TT}\{1 - \exp[-\sigma_p N_{inj}^+(t)]\} + \text{常数} \quad (2)$$

若注入电子,

$$Q_0(t) + Q_{ss}(t) = qN_{T0}\exp\{-\sigma_n N_{inj}^-(t)\} + \text{常数} \quad (3)$$

可以求出氧化层中空穴陷阱对空穴的俘获截面 σ_p 和电子陷阱对电子的俘获截面 σ_n , 此法称为 VUV 偏置法. (2)(3) 式中常数表示与注入无关的电荷, N_{TT} 和 N_{T0} 分别为空穴和电子陷阱的面密度. 由高频 $C \sim V$ 曲线的平带电压 $V_{FB}(t)$ 可求出 $Q_0(t)$ 和 $Q_{ss}(t)$, 测出样品的衬底电流密度可求得 $N_{inj}^+(t)$ 或 $N_{inj}^-(t)$. 将测得的一组 $Q_0 + Q_{ss}$ 和 N_{inj} 作图, 同时假设某一 N_{TT}, σ_p 值(或 N_{T0}, σ_n 值), 使按方程(2)(或(3))作图得出的曲线与实验数据很好的拟合, 此时可分别求得 N_{TT}, σ_p 或 N_{T0}, σ_n .

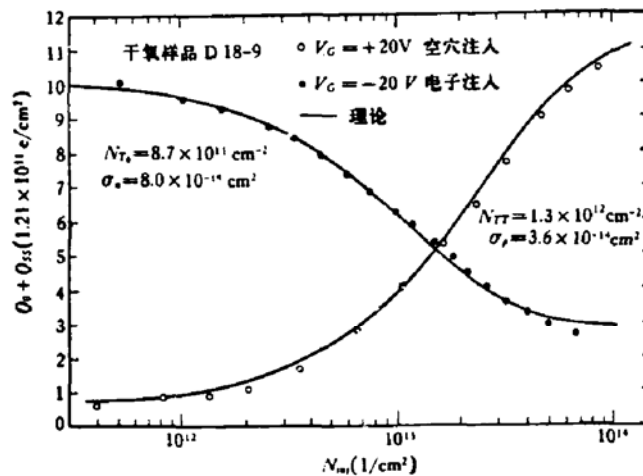


图 8 $N_{inj}(t) \sim Q_0(t) + Q_{ss}(t)$ (样品先注入电子后再测量图 8 两曲线)

图 8 为干氧样品 D18-9 注入空穴后再注入电子时的 $Q_0 + Q_{ss}$ 和 $N_{inj}(t)$ 的实验数据. 拟合曲线与实验数据符合尚好, 由此求得干氧氧化层陷阱的参数如表 4, 与已发表数据相接近, 并表明空穴陷阱俘获空穴后能转变成电子陷阱.

表 4 干氧氧化层陷阱的参数

陷阱种类	陷阱密度 ($1/\text{cm}^2$)	俘获截面 (cm^2)
空穴陷阱	$N_{TT} = 1.3 \times 10^{12}$	$\sigma_p = 3.6 \times 10^{-14}$
电子陷阱	$N_{T0} = 8.7 \times 10^{11}$	$\sigma_n = 8.0 \times 10^{-14}$

四、讨 论

(1) 辐照引入的氧化层电荷: 正偏置辐照时空穴注入到氧化层内并被位于 Si-SiO₂ 界面附近的空穴陷阱^[2,9]俘获而引起正电荷积累, 最后趋向饱和. 饱和密度还受下述二因素限制: 位于界面附近的正电荷近似认为处于一平面内, 因此它产生的电场一部分指向 SiO₂ 与栅压的电场方向相反而减小空穴向界面的输运. 另一部分电场指向 Si 与栅压的电场方向一致因而增强了硅导带电子向氧化层的隧道穿透^[10], 中和一部分被俘获的空穴. 辐照过程中空穴注入后, 使界面附近的部分电场强度增大, 隧道穿透增大, 因此反向注入的电子增大限制了空穴积累. 图 4(c) 中二种样品的 ΔQ_0 饱和时趋近同一值可能由此造成, 由图 4(c) 可知二种氧化层中均存在密度大于 $5.0 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 的空穴陷阱. 由实验结果可推测此空穴陷阱俘获空穴前为中性, 俘获空穴后呈正电性, 因为图 4(b) D18-3 样品第一次负偏辐照时积累的负电荷很小, σ_n 小陷阱呈中性, 再正偏置辐照俘获空穴后再负偏置辐照, 此时积累的负电荷大, 即 σ_n 大陷阱呈正电性, 空穴陷阱转变为电子陷阱如表 4. 图 4(b) 样品的空穴陷阱密度约 $1.6 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 与表 4 亦接近

在 $V_G \leq 0$ 辐照初期 Si-SiO₂ 界面处引入正电荷, 这现象比较特殊, 但 Weinberg 等用 10.2eV VUV 负偏置辐照时^[11], 界面处亦引入正电荷与本文相近. 氩灯 VUV 光子能量大, 由它激发的高能电子或空穴还能再激发次级电子空穴对, 因为产生上述过程的阈值能量约 18eV^[12]. 负偏置注入的电子很快到达界面并在那里产生次级电子空穴对(室温时 SiO₂ 中电子迁移率为 $20-40\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$)^[9], 氧化层中存在俘获截面 σ_p 约 $10^{13} \sim 10^{14}\text{cm}^2$ 的空穴陷阱和俘获截面 σ'_n 约 $10^{-17} \sim 10^{-19}\text{cm}^2$ 的受主型电子陷阱^[9], 由于 $\sigma_p \gg \sigma'_n$, 因此次级电子空穴对中空穴先被俘获, 使辐照开始时积累正电荷. 空穴积累密度随 $|V_G|$ 增加可能是电子空穴的成对复合几率随电场上升而减小引起. 空穴陷阱俘获空穴后转变为 σ_n 约 10^{-13}cm^2 的电子陷阱^[2,9], 并逐渐俘获电子而中和空穴如表 4 所示. 因此氧化层积累的净负电荷最终是由俘获截面 σ'_n 小的受主型电子陷阱俘获的电子所建立.

光子能量为 40.8eV 的 VUV 有可能透入 SiO₂ 引起界面附近正电荷积累, 但它的强度仅为 21.2eV 的七分之一, 因此引起的效应较弱. Weinberg 等认为可能是 10.2 eV 的 VUV 光子激发的激子输运到界面而引起该处正电荷的积累^[13], 由于本文光子能量较大所以可能是间接产生的次级电子空穴对引起界面处正电荷的积累, 这一问题尚需深入研究.

(2) 辐照下产生的界面态: Sah^[22] 认为电离辐射使 Si-SiO₂ 界面处弱键破裂, 在界面附近产生随机分布的三价硅破坏硅晶格势场的周期性, 将硅导带价带中部分能态扰动至禁带中, 在 Si-SiO₂ 界面引入界面态. Winokur 等指出正偏置电场将空穴输运到界面^[14], 当它被陷阱俘获时释放的能量使界面的部分弱键例 Si-OH 键破裂. 结合二者看法可认为由于 21.2eV VUV 为非透射光, 它不会造成界面处弱键的破裂, 需由正偏置注入的空穴, 被界面处陷阱俘获后释放的能量使弱键破裂而产生界面态. 上述空穴俘获-弱键破裂模型可以解释本文实验结果.

在 $V_G > 0$ 辐照时, 大量空穴向 Si-SiO₂ 界面输运并被陷阱俘获, 释放的能量使 Si-

OH 键断裂, OH⁻离开界面而留下的三价硅引起界面态. 负偏置辐照初期有少量空穴被俘获而产生少量界面态. 干氧和湿氧样品在辐照下界面态密度的差异可能是湿氧化层在界面附近的 Si-OH 键比干氧化层丰富. 图 5, 8 表示注入电子能中和已被俘获的空穴但不能消除已产生的界面态, 亦证实界面态的产生是与键断裂相联系的电学过程而非单纯由电荷分布引起的电学过程. 图 6 $N_{SSIT} \sim N_h$ 的线性关系为上述空穴俘获-弱键断裂提供进一步证据. Hu 等测量由隧道电子碰撞离化产生的空穴俘获和界面态产生的关系^[12], 发现干氧样品的界面态密度(能量在禁带中部 0.7eV 内的所有界面态), 在 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 范围内和俘获空穴密度成正比, 斜率为 0.6~0.8, 与图 6 相近.

(3) 湿氧样品界面态密度分布的宽峰: 这一宽峰可能来源于 Si-SiO₂ 界面某种与水汽氧化工艺有关的弱键的断裂. 湿氧化层在界面附近除了 Si-OH 键外, 与水汽氧化有关的弱键还有 Si-H 键和 Si-O、Si-O-Si 应力键等, 由于态密度峰出现于正偏置或零偏置, 引起峰的弱键可能是 Si-O 或 Si-O-Si 键.

本文工作得到上海无线电十四厂薛自同志和复旦大学李振华、薛兴泉、张国清、张明芬和邱仁江等同志的帮助, 在此一并表示感谢.

参 考 文 献

- [1] R. J. Powell and G. F. Derbenwick, *IEEE Trans.*, NS-18, 99 (1971).
- [2] A. R. Stivers and C. T. Sah, *J. Appl. Phys.*, 51, 6292 (1980).
- [3] D. J. DiMaria, Z. A. Weinberg and J. M. Aitken, *J. Appl. Phys.*, 48, 899 (1977).
- [4] P. S. Winokur, J. M. McGarrity and H. Boesch, Jr., *IEEE Trans.*, NS-23, 1580 (1976).
- [5] 真空紫外光源试制报告, 复旦大学电光源研究所, 1980年11月.
- [6] C. C. Chang and W. C. Johnson, *IEEE Trans.*, ED-24, 1249 (1977).
- [7] R. Castagne and A. Vapaille, *Surf. Sci.*, 28, 157 (1971).
- [8] G. A. Scoggon and T. P. Ma, *J. Appl. Phys.*, 48, 294 (1977).
- [9] D. J. DiMaria, *Inter. Topical Conf. on the Physics of SiO₂ and It's Interface* (1978), ed. S. T. Pantelides, N. Y. Pergamon Press, 160 (1978).
- [10] R. J. Powell, *IEEE Trans.*, NS-22, 2240 (1975).
- [11] Z. A. Weinberg and G. W. Rubloff, *Appl. Phys. Lett.*, 32, 184 (1978).
- [12] C. T. Sah, *IEEE Trans.*, NS-23, 1563 (1976).
- [13] Z. A. Weinberg and G. W. Rubloff, *Inter. Topical Conf. on the Physics of SiO₂ and It's Interface* (1978), ed. S. T. Pantelides, N. Y. Pergamon Press, 24 (1978).
- [14] P. S. Winokur, H. E. Boesch, Jr., J. M. McGarrity and F. B. McLean, *J. Appl. Phys.*, 50, 3492 (1979).
- [15] Gende Hu and W. C. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, 36, 590 (1980).

A Study of the Oxide Traps and Interfacial States at the Si-SiO₂ Interface by VUV Irradiation

Du Ruirui, Sun Henghui and Dong Guosheng

(Dept. of Physics, Fudan University)

Abstract

The oxide traps and Si-SiO₂ interfacial states introduced in MOS samples with n (100) silicon substrate by VUV irradiation (Helium discharge source) are studied. Experimental evidence indicates that hole traps with density in the order of 10¹³/cm³ exist in both the 'Wet' and 'Dry' oxides, and that the acceptor like electron traps with density in the order of 10¹¹/cm² exist in part of these oxides. A broad peak of interfacial states density with definite energy level ($E_c - E_s \approx 0.40\text{eV}$) appears in the 'Wet' oxide samples under irradiation with positive or zero gate bias. The density of interfacial states depends upon the hole trapping process. In the range of 1×10^{10} to 5×10^{11} cm⁻³·eV⁻¹, the midgap density of interfacial states is proportional to the density of holes trapped. Interfacial states introduced by irradiation cannot be annihilated by injecting electrons. The results are explained by a hole trapping-weak bonds breaking model.