

Д. КРОПМАН, М. СЕЙЛЕНТХАЛ, Л. ПИРН, М. ВИННАЛ

ПРИРОДА НЕКОТОРЫХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В СИСТЕМЕ Si—SiO₂

(Представил Э. Липпмаа)

Введение

Известно, что при термическом окислении Si в приповерхностной области Si и в SiO₂ образуются центры, влияющие на электрофизические свойства системы Si—SiO₂ и характеристики интегральных микросхем, в которых эта система используется. Тип образующихся центров и их концентрация зависят от условий получения SiO₂. Информация, необходимая для идентификации центров, может быть получена методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

В системе Si—SiO₂ образуются парамагнитные центры с *g*-факторами 2,000 и 2,002 — т. н. *P_A*- и *P_B*-центры [1]. *P_A*-центры связываются с дефектами в Si и SiO₂ [2]. Центры, расположенные в приповерхностной области Si, представляют собой комплексы вакансий кремния, а *P_A*-центры в SiO₂ — вакансии кислорода [3, 4]. Из-за близкого по величине *g*-фактора *P_A*-центры иногда отождествляются с электронами проводимости [5]. *P_B*-центры связываются с ионами Si⁺ в SiO₂ [1] и с поверхностными атомами, у которых оборваны валентные связи [5]. Окончательно природа парамагнитных центров в системе Si—SiO₂ не установлена. Для выяснения их природы необходимо привлечение независимых экспериментальных методов, дающих информацию об электрофизических и структурных свойствах исследуемых объектов. В частности, представляет интерес сопоставление сигнала ЭПР *P_A*-центров с плотностью образующихся на границе раздела Si—SiO₂ поверхностных состояний (ПС). Данные об энергетическом положении ПС, их типе (доноры или акцепторы) и концентрации могут быть получены измерением спектральной зависимости поверхностной фотоэдс [6, 7].

В настоящей работе приводятся результаты комплексного исследования системы Si—SiO₂, полученной при различных условиях окисления Si, методами ЭПР и спектроскопии поверхностной фотоэдс.

Методика эксперимента

Исследовался монокристаллический Si *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением 15 Ом·см. Окисление проводилось при 1200 °C в сухом кислороде. Продолжительность окисления и степень осушки кислорода варьировались. Для дополнительной осушки кислорода использовалась охлаждаемая жидким азотом ловушка, понижающая точку росы от —65 до —90 °C. ЭПР измерялся на мелкодисперсных порошках Si при 77 К.

Чувствительность измерительной установки 10^{11} спин/гс. Для повышения чувствительности использовалось накопление сигнала с помощью многоканального анализатора. Одновременно с порошками окислялись пластины. Структуры металл—диэлектрик—полупроводник (МДП) для измерения поверхностной фотоэдс и заряда в SiO₂ создавались напылением на SiO₂ через трафарет алюминиевых контактов диаметром 1 мм. Поверхностная фотоэдс измерялась в режиме обеднения. Фотовозбуждение осуществлялось светом с энергией кванта 1,1—0,4 эВ. Эффективный заряд в SiO₂ при потенциале плоских зон рассчитывался из вольт-фарадных характеристик МДП структур, измерявшихся на частоте 1 МГц по стандартной методике.

Результаты эксперимента и их обсуждение

По знаку сигнала поверхностной фотоэдс было установлено, что фотовозбуждение преимущественно вызывает переход электронов с поверхностных уровней в зону проводимости. У большинства исследованных образцов наблюдается сигнал с максимумом $\sim 0,49$ эВ. На рис. 1 изображена зависимость интенсивности I сигнала поверхностной фотоэдс, соответствующей максимуму 0,49 эВ, от толщины окисла для двух серий образцов, окислявшихся в разной среде (точка росы -90°C и -65°C ; кривые 1 и 2 соответственно здесь и далее на рисунках). Как видно, при изменении толщины окисла I изменяется. Дополнительная осушка кислорода влияет как на величину, так и на зависимость I от толщины окисла. Зависимость $I(d)$ образцов, окислявшихся в осушенном кислороде, имеет минимум при $d = 0,25\text{--}0,35$ мкм, а образцов, окислявшихся в более влажном кислороде, — максимум при $d \sim 0,4$ мкм. Рис. 2 иллюстрирует зависимость сигнала ЭПР P_A -центров от толщины окисла для образцов, полученных в тех же условиях. Из сравнения кривых на рис. 1 и 2 видно, что между I и сигналом ЭПР существует корреляция. Исключение составляют образцы с $d \geq 0,4$ мкм, окислявшиеся в более влажном кислороде. Корреляция между сигналом ЭПР и поверхностной фотоэдс позволяет предположить, что между P_A -центрами и ПС существует взаимосвязь. Большой по величине сигнал поверхностной фотоэдс

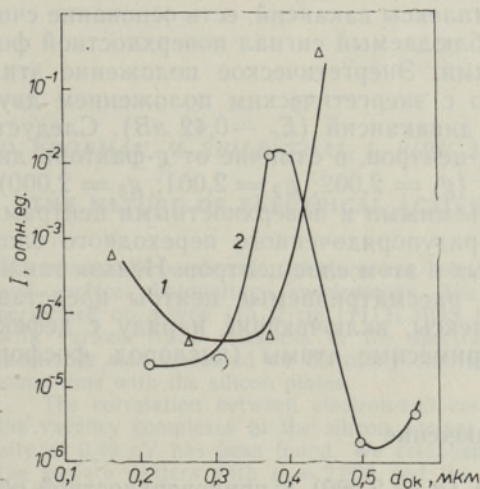


Рис. 1.

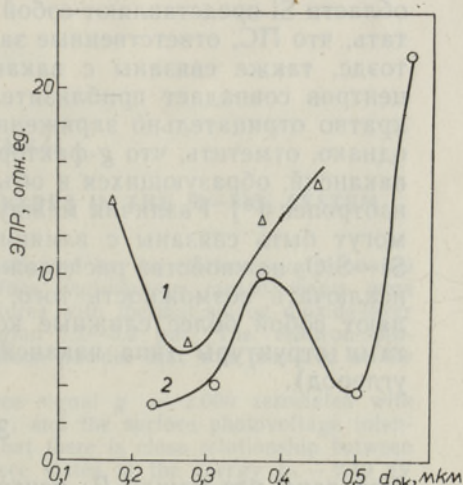


Рис. 2.

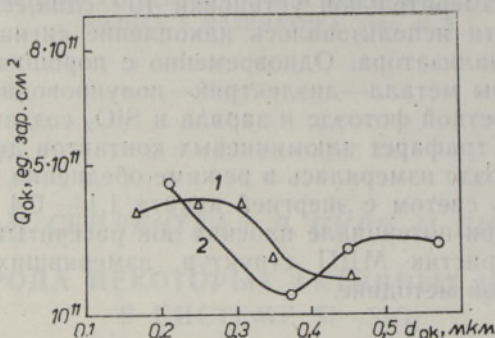


Рис. 3.

у образцов, окислявшихся в осушенном кислороде, объясняется увеличением плотности ПС в результате уменьшения в окислительной среде содержания влаги и водорода, насыщающего разорванные связи поверхностных атомов. В то же время молекулы воды, как известно, ослабляют связи поверхностных атомов, в результате чего окисление в более влажном кислороде может сопровождаться более сильным разупорядочением поверхности и ростом плотности ПС. Конкурирующим влиянием этих факторов может, по-видимому, быть объяснена сложная зависимость сигналов ЭПР и поверхностной фотоэдс от толщины окисла и характера окислительной среды. Как уже отмечалось выше, P_A -центры с $g = 2,000$ образуются не только в приповерхностной области Si, но и в SiO_2 . Об этом, в частности, свидетельствует ослабление сигнала ЭПР при стравливании окисла. Это позволяет предположить, что отсутствие в некоторых случаях корреляции между сигналами ЭПР и поверхностной фотоэдс связано с образованием P_A -центров преимущественно в SiO_2 .

На рис. 3 показана зависимость эффективного заряда в SiO_2 от толщины окисла. Интересно отметить, что при толщинах окисла, которым соответствует максимум сигнала фотоэдс, заряд окисла уменьшается. Это объясняется компенсацией положительного заряда окисла отрицательно заряженными ПС и свидетельствует об их акцепторной природе. Поскольку, как предполагается в [3], P_A -центры в приповерхностной области Si представляют собой комплексы вакансий, есть основание считать, что ПС, ответственные за наблюдаемый сигнал поверхностной фотоэдс, также связаны с вакансиями. Энергетическое положение этих центров совпадает приблизительно с энергетическим положением двукратно отрицательно заряженных дивакансий ($E_c - 0,42 \text{ эВ}$). Следует, однако, отметить, что g -фактор P_A -центров, в отличие от g -фактора дивакансий, образующихся в объеме ($g_1 = 2,002$; $g_2 = 2,001$; $g_3 = 2,000$), изотропен [8]. Различия между объемными и поверхностными центрами могут быть связаны с влиянием разупорядоченного переходного слоя Si— SiO_2 на свойства расположенных в этом слое центров. Нельзя также исключать возможность того, что рассматриваемые центры представляют собой более сложные комплексы, включающие наряду с дефектами структуры типа вакансий примесные атомы (кислород, фосфор, углерод).

Заключение

Показано, что между P_A -центрами ($g = 2,000$) в приповерхностной области Si и поверхностными акцепторными состояниями $E_c - 0,49 \text{ эВ}$, дающими вклад в поверхностную фотоэдс, существует взаимосвязь. Это

позволяет предположить, что эти центры представляют собой комплексы вакансий. Обнаружена сложная, зависящая от условий окисления кинетика генерации поверхностных центров при термическом окислении кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nishi, Y., Jap. J. Appl. Phys., **10**, № 1, 52—62 (1971).
2. Caplan, P. J., Helbert, J. N., Wagner, B. E., Poindexter, E. H., Surface Sci., **54**, № 1, 33—42 (1976).
3. Kropman, D., Sūgis, A., Vinnal, M., Phys. status solidi (a), **44**, № 1, K1—K3 (1977).
4. Kropman, D., Pirn, L., Sūgis, A., Vinnal, M., In: Proc. of the XXth Congress AMPERE, Tallinn, 1978, p. 284.
5. Caplan, P. J., Poindexter, E. H., Deal, B. E., Razouk, R. R., J. Appl. Phys., **50**, № 9, 5847—5854 (1979).
6. Gatos, H. C., Lagowski, J., J. Vac. Sci. Technol., **10**, № 1, 130—135 (1973).
7. Lüth, H., Appl. Phys. (Springer), **8**, № 1, 1—14 (1975).
8. Watkins, G. D., Corbett, J. W., Phys. Rev., **A138**, № 2, 543—560 (1965).

Институт химической и биологической
физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12/II 1981

Научно-исследовательский проектно-технологический институт
Таллинского электротехнического завода им. М. И. Калинина

D. KROPMAN, M. SEILENTHAL, L. PIRN, M. VINNAL

SUSTEEMI Si—SiO₂ MÕNINGATE AKTIIVSETE TSENTRITE OMADUSED

Artiklis on esitatud erinevates tingimustes termiliselt oksüdeeritud Si—SiO₂ struktuuride uurimise tulemused. Mõõtmised teostati elektron-paramagnetilise resonantsi (EPR) ja pinna fotopinge spektroskoopia abil. EPR signaali $g = 2,000$ ja pinna fotopinge signaali 0,49 eV intensiivsuse vahel valitseb korrelatsioon, mis näitab, et need signaalid on seotud pooljuhi keelutsoonis oleva pinnatsentriga, mille energia E_c võrdub —0,49 eV. On analüüsitud nende tsentrite võimalikke mudeleid.

D. KROPMAN, M. SEILENTHAL, L. PIRN, M. VINNAL

THE NATURE OF ELECTRICAL ACTIVE CENTRES IN THE Si—SiO₂ SYSTEM

The silicon-silicon dioxide interface has been investigated by the electron-spin-resonance and surface photovoltage spectroscopy. The surface photovoltage measurements were performed on *n*-type (15 Ω·cm, [111]) MOS structures with thermal silicon dioxide layer with various oxide thickness in the spectral region 1.2—3.2 μm. The electron-spin-resonance was measured on thermally oxidised silicon powder that was prepared at the same time with the silicon plates.

The correlation between electron-spin-resonance signal $g = 2,000$ associated with the vacancy complexes in the silicon surface layer, and the surface photovoltage intensity at 0.49 eV has been found. We established that there is close relationship between the surface centers with $g = 2,000$ and the surface states at the energy $E_c - 0.49$ eV in the silicon surface bandgap. The possible model of these surface states are discussed.