УДК 621.382.2

## МЕХАНИЗМЫ ДЕГРАДАЦИИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОП-СТРУКТУР С НІGH-К ДИЭЛЕКТРИКАМИ

(c) 2013 М.Б. Шалимова, В.С. Афанасков, Е.Н. Хавдей<sup>2</sup>

Представлены результаты изучения процессов изменения электрофизических характеристик при различных режимах работы МОП-структур и анализ наиболее вероятных механизмов деградации структур. Затворный диэлектрик изготавливался из оксидов редкоземельных элементов (high-k диэлектрики). Проводилась оценка влияния электрического поля и температуры на изменение зарядового состояния исследуемых структур, определялась величина энергетической плотности поверхностных состояний на границе раздела диэлектрик-полупроводник.

**Ключевые слова:** МОП-конденсатор, надежность, пробой оксида, затворный диэлектрик, оксиды редкоземельных элементов.

## Введение

В результате прогрессирующего уменьшения размеров структур металл-окиселполупроводник (МОП) и электронных приборов на их основе толщина слоя затворного диэлектрика уменьшилась до размеров менее 10 нм. Поэтому даже при малых прикладываемых напряжениях локальные электрические поля в диэлектрике и на поверхности полупроводника могут быть значительными, близкими к напряжению пробоя. Установлено, что в таких условиях происходит постепенная деградация диэлектрика и границы раздела диэлектрик-полупроводник, что ограничивает надежность приборов на основе МОП-структур и уменьшает их срок службы. В настоящей работе изучаются кремниевые МОП-структуры, в которых используются пленки оксидов с высоким значением диэлектрической проницаемости (high-k диэлектрики), а именно оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ). При одинаковом значении емкости МОП-структур слои с более высоким значением диэлектрической проницаемости могут быть изготовлены физически толще слоя SiO<sub>2</sub>, традиционно используемого в качестве диэлектрика в МОП-структурах, и ток утечки затвора может быть уменьшен на несколько порядков.

Технологическим недостатком внедрения материалов с высоким значением диэлектрической проницаемости является захват заряда, что является обычным явлением, наблюдаемым в большинстве таких материалов. Захваченный заряд явля-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Шалимова Маргарита Борисовна (shamb@samsu.ru), Афанасков Виктор Сергеевич (sapfir@samsu.ru), кафедра радиофизики, полупроводниковой микро- и наноэлектроники Самарского государственного университета, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Хавдей Елена Николаевна (havdei@fian.smr.ru), Физический институт им. П.Н. Лебедева, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Ново-Садовая, 221.

ется главным вопросом надежности устройств, так как он вызывает смещение напряжения плоских зон и со временем приводит к деградации работающего устройства. По этой причине вызывает интерес изучение механизмов захвата заряда в оксидах с высоким значением диэлектрической проницаемости, а также свойств электронных активных дефектов в объеме диэлектрика и на границе раздела диэлектрик-полупроводник.

Рассогласование решеток между Si и оксидом РЗЭ приводит к тому, что некоторые атомы кремния на границе раздела остаются несвязанными. Этот трехвалентный атом кремния на границе раздела Si и оксида РЗЭ имеет неспаренный валентный электрон на оборванной орбитали.

На подложке ориентации (100), обычно используемой для интегральных схем, электронным спиновым резонансом на границе раздела Si/SiO<sub>2</sub> детектируются два дефекта, названные  $P_{b0}$  и  $P_{b1}$ . Оба являются дефектами оборванных связей Si, при этом центральный атом кремния связан с тремя другими атомами кремния точно на границе раздела Si/SiO<sub>2</sub>. Центры  $P_{b0}$  и  $P_{b1}$ представляют самую большую часть поверхностных состояний на границе раздела Si/SiO<sub>2</sub> в МОП-транзисторах на основе оксида кремния. Главная разница между этими двумя дефектами состоит в ориентации оборванной связи и плотности состояний. Орбиталь оборванной связи  $P_{b0}$  направлена вдоль направления <111>, оборванная связь  $P_{b1}$  направлена вдоль направления <211>. В обоих случаях эти дефекты имеют амфотерную природу. Это означает, что оборванные орбитали могут быть заняты либо 0, либо 1, либо 2 электронами, что может сделать один и тот же дефект положительно заряженным (донороподобным) или отрицательно заряженным (акцептороподобным) в зависимости от положения уровня Ферми на границе раздела [1]. В течение последующих ступеней процесса изготовления эти оборванные связи обычно пассивируются атомами водорода, которые создают на границе раздела связь SiH. Несмотря на значительное улучшение начальных параметров приборов на основе этих структур, эти связи могут быть разорваны в течение срока службы устройства, что в свою очередь ведет к деградации его параметров.

Граница раздела Si/SiO<sub>2</sub> в настоящее время является наиболее изученной, однако эксперименты указывают, что на границе раздела Si с оксидами металлов (в частности, оксидов P3Э) также обнаруживаются  $P_{b0}$  и  $P_{b1}$ -центры, часть из которых пассивирована водородом, а часть — кислородом. Данные типы дефектов остаются доминирующими, в том числе и потому, что между кремнием и слоем оксида часто присутствует тонкий промежуточный слой SiO<sub>2</sub>. Кроме того, в объеме оксидов обычно присутствуют дефекты — кислородные вакансии, часто положительно заряженные. В научной литературе содержатся сведения о присутствии кислородных вакансий в пленках оксидов редкоземельных элементов, таких как CeO<sub>2</sub> [2], Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3], La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4], Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5], обнаружены такие дефекты в других оксидах с высоким значением k, HfO<sub>2</sub> [6; 7].

Таким образом, в исходном состоянии все реальные МОП-структуры уже содержат ловушки в слое диэлектрика и на границе раздела диэлектрик-полупроводник. Поскольку для традиционного использования МОП-структур такие ловушки обычно нежелательны, необходимо стремиться к их минимальной величине. Для этого необходимо оптимизировать технологию изготовления МОП-структур и подбирать режимы работы, при которых формирование ловушек практически не наблюдается.

В процессе работы устройства повреждения на границе раздела оксида с кремнием и в объеме диэлектрика могут быть генерированы различными способами,

при этом происходит разрыв связи кремний-кислород или кремний-водород. К настоящему времени микроскопические детали деградации границы раздела оксидполупроводник и пленки оксида в процессе работы МОП-устройства не ясны, но имеется общее согласие в том, что электрическое поле в той или иной степени способствует генерации ловушек. Случай наибольшей деградации наблюдается при приложении отрицательного напряжения на затворе, когда подложкой является nSi (инверсионный канал *p*-типа) [8–10]. Проходящие (инжектированные) носители заряда и электрическое поле будут воздействовать на границу раздела диэлектрик-полупроводник и на сам диэлектрик. Установлено, что такое воздействие при определенных условиях приводит к образованию ловушек в объеме диэлектрика, при других условиях — к формированию ловушек на границе раздела диэлектрикполупроводник (поверхностных состояний). Эти процессы также могут происходить одновременно. Большинство экспериментов указывают, что транспорт заряда в процессе инжекции горячих носителей или пробоя оксида явно или неявно активирует деградацию границы раздела. Чтобы сравнить справедливость различных подходов для описания деградации, важно получить некоторое новое понимание данного процесса.

#### 1. Детали эксперимента

Для экспериментальных исследований в качестве подложек МОП-структур использовались монокристаллические пластины кремния *n*- или *p*- типа проводимости с удельным сопротивлением 4,5–5 Ом см ориентации (111) или (100) соответственно. Термическое испарение редкоземельных металлов проводилось на установке вакуумного напыления в вакууме порядка  $10^{-5}$  Тор. Окисление металлических пленок РЗЭ проводилось в потоке сухого кислорода или на воздухе в печи лабораторного типа при температурах 500–800 °C в течение 20–30 минут. Перед нанесением слоя редкоземельного металла все кремниевые пластины проходили обработку ацетоном в ультразвуковой ванне, затем промывались в бидистиллированной воде и обрабатывались в слабом растворе плавиковой кислоты (HF:H<sub>2</sub>O=1:10) для снятия слоя естественного окисла (SiO<sub>2</sub>). Полученные пленки оксидов РЗЭ толщиной 0,2–0,3 мкм имели поликристаллическую структуру, состав их был близок к стехиометрическому. Для получения МОП-структур на окисел методом термического испарения в вакууме через трафарет наносились алюминиевые электроды диаметром 0,5–0,7 мм.

Поверхностная морфология пленок оксидов была исследована с помощью атомно-силового микроскопа. На рис. 1 представлен соответствующий двухмерный AFM-образ пленки Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Размеры отдельных кристаллов для исследованных структур находятся в области 30–50 нм, шероховатость поверхности составляет 8–12 нм.

Исследовалось влияние на полученные структуры электрических полей, при которых в структурах наблюдается явление электроформовки. Процесс электроформовки состоит в том, что под действием электрических полей  $V_{cr} \sim 0, 5-4$  MB/см в исходно однородной пленке оксида создается локальная негомогенная область канал проводимости [11]. Однако это состояние не является необратимым, и при обратной полярности прикладываемого напряжения имеется возможность переключения исследуемой структуры обратно в диэлектрическое состояние. При обратном переключении в высокоомное состояние не происходит полной гомогенизации пленки, на месте канала проводимости остаются локальные высокопроводя-

М.Б. Шалимова, В.С. Афанасков, Е.Н. Хавдей



Рис. 1. Морфология поверхности пленки  $\rm Er_2O_3$ для 333,3×333,3 <br/>нм² области сканирования, 2-х мерное изображение

щие включения, либо остается канал проводимости определенной длины. Подобная модификация слоя диэлектрика может приводить к увеличению/уменьшению тока утечки через окисел.

Процесс электроформовки характеризуется двумя стадиями:

— стадией высокого электрического поля в диэлектрике и на поверхности полупроводника в течение времени задержки  $\tau_{del}$ , при этом ток через диэлектрик мал. Пороговое переключение в низкоомное состояние происходят при достижении критической напряженности электрического поля  $V_{cr}$ . Образец в высокоомном состоянии является изолятором, и емкость C заряжается током I;

— стадией, характеризующейся током высокой плотности в области проводящего канала (каналов) в процессе его образования в течение собственного времени электроформовки  $\tau_s$ . Когда напряжение превышает  $V_{cr}$ , образец переключается в низкоомное состояние, и емкость разряжается через него. После короткого времени  $\tau_s$ , сравнимого со временем разрядки, напряжение уменьшается до определенного значения  $V_{rest}$ , при этом поле в диэлектрике и ток разрядки также уменьшаются.

Длительность первой стадии уменьшается с ростом напряжения электроформовки; при обычном напряжении электроформовки ~ 30 В это время составляет  $\tau_{del} \sim 2$  мкс для структур на основе оксидов РЗЭ, длительность второй стадии для этих структур составляет  $\tau_s \sim 0,4$  мкс.

Для возвращения в исходное высокоомное состояние через образец необходимо пропустить ток определенной величины, вызывающий джоулевый нагрев проводящего канала. При этом происходят локальные атомные перемещения, приводящие к исчезновению канала. Была использована возможность многократного переключения структур из высокоомного состояния в низкоомное и обратно, так как данные МОП-структуры с пленками оксидов РЗЭ обладают свойством бистабильного переключения. Это дает возможность провести емкостные измерения для сравнения полученных после электроформовки характеристик с исходными характеристиками. Механизмы деградации электрофизических характеристик МОП-структур ... 111

# 2. Результаты эксперимента

Изучалось влияние электрического поля, действующего на образец в процессе электроформовки, с последующим мониторингом параметров структур после каждого цикла электроформовки. В частности, определялась величина эффективного заряда, захваченного в структуре, и плотность ловушек на границе раздела оксид — полупроводник. Эти данные получались из анализа высокочастотных (1 МГц) вольтъемкостных характеристик. В результате электроформовки происходит как сдвиг вольтъемкостных кривых по оси напряжения, что свидетельствует об изменении напряжения плоских зон, так и растягивание характеристик вдоль оси абсцисс, что указывает на изменение величины плотности поверхностных состояний. Модификация величины эффективного заряда  $\Delta Q_{ss}$  складывается из изменения заряда поверхностных состояний  $\Delta Q_{it}$  и изменения заряда в окисле  $\Delta Q_f$ 

$$\Delta Q_f + \Delta Q_{it} = \Delta Q_{ss} = C_D \Delta U_{FB},\tag{1}$$

где  $U_{FB}$  — напряжение плоских зон, определяется как напряжение, при котором поверхностный потенциал принимает значение, равное нулю

$$U_{FB} = \Phi_{MS} - \frac{Q_f}{C_D} - \frac{Q_{it}}{C_D},\tag{2}$$

 $\Phi_{MS}$  — разность работы выхода металл-полупроводник,  $C_D$  — удельная емкость диэлектрика. Сдвиг напряжения плоских зон относительно идеальной характеристики

$$\Delta U_{FB} = -\frac{\Delta Q_f}{C_D} - \frac{\Delta Q_{it}}{C_D}.$$
(3)

В общем случае эффективное число ловушек на единице площади поверхности рассчитывается по формуле:

$$N_f = \frac{\Delta Q_{ss}}{e},\tag{4}$$

где e — элементарный заряд.

Изменение эффективного заряда в ряде циклов электроформовки при различных температурах для структур Al-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nSi и Al-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pSi, рассчитанное по формуле (4), показано на рис. 2. Для структур на основе кремния n-типа наблюдается тенденция роста положительного заряда при увеличении числа циклов электроформовки, для структур на основе кремния p-типа наблюдается тенденция роста отрицательного заряда.

Аналогичные измерения эффективного заряда для структур Al-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-*n*Si также показали рост положительного заряда при последовательном увеличении числа циклов электроформовки.

Так как переключение структур из высокоомного в низкоомное состояние происходило при полярности напряжения, соответствующей режиму инверсии, это указывает на то, что ответственными за изменение зарядового состояния МОПструктур являются основные носители из инверсионного канала на поверхности кремния. Для МОП-структур с подложками *n*-типа деградация характеристик обусловлена в основном дырками, инжектируемыми из инверсионного канала в диэлектрик. Для структур с подложками *p*-типа подобная деградация обусловлена в основном электронами.

Из зависимости поверхностного потенциала от напряжения U можно рассчитать распределение энергетической плотности поверхностных состояний  $D_{it}$  в за-





прещенной зоне кремния по формуле:

$$D_{it} = \frac{C_D}{e^2} \left( \frac{dU}{d\phi_s} - 1 \right) + \frac{C_s}{e^2}.$$
(5)

Здесь  $C_s$  — емкость обедненной области полупроводника,  $\phi_s$  — величина поверхностного потенциала. Данный метод дает U-образный вид энергетического распределения плотности поверхностных состояний в запрещенной зоне кремния для исследованных структур.

Проводилось сравнение значений энергетической плотности поверхностных состояний в минимуме распределения  $D_{it}$  по энергиям в запрещенной зоне полупроводника от числа циклов электроформовки. Измерения, проведенные при нескольких температурах, показаны на рис. 3. Происходит возрастание плотности поверхностных состояний при увеличении числа циклов электроформовки, при проведении эксперимента при температуре 8 °С зависимости представляют самый слабый рост. Это указывает на то, что процесс создания поверхностных состояний является термически активированным. Для структуры Al-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pSi наблюдается более медленный рост плотности поверхностных состояний при аналогичных температурах. Аналогичные измерения для структур Al-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nSi также показали рост плотности поверхностных состояний при аналогичных числа циклов электроформовки.

Таким образом, анализ экспериментальных результатов показывает, что в процессе электроформовки создаются новые ловушки на границе раздела диэлектрикполупроводник. При этом диэлектрик подвергается воздействию электрического поля напряженностью ~ 0,5 — 4 MB/см, т. е. поле также ниже того, которое ведет к деградации горячими носителями (6 MB/см). Состояния на границе раздела могут быть генерированы различными способами, повреждающими границу раздела. Если пассивированная связь SiX на границе раздела диссоциирует при взаимодействии с дыркой, то при этом формируются оборванная связь Si<sup>+</sup> и некоторое мобильное образование X

$$\operatorname{SiX} + h^+ \Leftrightarrow \operatorname{Si}^+ + \operatorname{X},$$
 (6)

где  $h^+$  — дырка.



Рис. 3. Возрастание энергетической плотности поверхностных состояний при росте числа циклов электроформовки, измеренное при различных температурах, для структуры Al-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nSi и Al-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pSi

Возможно образование нейтральных и стабильных заряженных образований. Мобильные образования, генерированные на границе раздела, могут мигрировать либо в структуру оксида, либо в кремний. Сформировавшийся заряженный дефект выступает как ловушка на границе раздела ( $D_{it}$ ). В работе [12] данный механизм применялся для объяснения разрыва связи кремний-водород, т. к. в больпинстве производственных технологий изготовления МОП-структур оборванные связи Si на границе раздела Si/оксид пассивируются атомами водорода в процессе изготовления. В условиях нашего эксперимента такая специальная пассивация не проводилась. Поэтому повреждение структуры вблизи границы раздела Si/оксид вероятнее всего происходит либо при разрыве связи кремний-водород, либо кремний-кислород.

Модель реакции-диффузии [13] предполагает, что когда к затвору приложено напряжение, это инициирует зависящую от поля реакцию на границе раздела кремний-оксид, в результате которой генерируются ловушки при разрыве пассивированных Si-X связей. Хотя ясный механизм, который вызывает такую диссоциацию связи, остается неопределенным, большинство исследователей предполагают, что этой диссоциации предшествует захват связью Si-X (благодаря туннелированию с помощью поля) дырок из инверсионного слоя. Существующая связь Si-X более легко разрывается при более высокой температуре. Вновь освобожденное мобильное образование X диффундирует прочь от границы раздела, располагаясь позади положительно заряженных состояний (Si<sup>+</sup>) на границе раздела, которые ответственны за смещение порогового напряжения. Этот процесс описывается следующими уравнениями:

$$\frac{dN_{it}}{dt} = k_F (N_0 - N_{it}) - k_R N_X(0) N_{it},$$
(7)

$$\frac{dN_{it}}{dt} = D_X \frac{dN_X}{dx} + N_X \mu_X E_{ox} \frac{\delta}{2} \frac{dN_X(0)}{dt}.$$
(8)

Здесь x = 0 обозначает границу раздела Si/SiO<sub>2</sub>;  $N_{it}$  — число поверхностных ловушек на данный момент;  $N_0$  — начальное число неразорванных связей Si-X;  $N_X$  — концентрация мобильного образования X;  $k_F$  — константа скорости прямой диссоциации, зависящая от поля в оксиде;  $k_R$  — константа скорости восстановления;  $D_X$  — коэффициент диффузии мобильного образования;  $\mu_X$  — подвижность мобильных образований;  $\delta$  — толщина границы раздела кремний-оксид.

В случае если диффундирующие образования предполагаются нейтральными, они диффундируют с коэффициентом диффузии  $D_X$ , или дрейфуют с подвижностью  $\mu_X$ , если они заряжены. Микроскопические детали процесса генерации и восстановления ловушек, которые происходят в пределах нескольких ангстрем на границе раздела кремний-оксид (т. е.  $\delta$ ), скрываются в константах  $k_F$  и  $k_R$ . Константа скорости прямой диссоциации  $k_F$  пропорциональна числу дырок в инверсионном слое, которые захватываются связью Si-X (для подложки *n*-типа). Связь Si-X ослабляется при захвате дырки, и эта ослабленная связь (под действием электрического поля) легко разрывается при относительно небольших температурах. Оборванные связи кремния действуют как донорные ловушки и вносят вклад в смещение порогового напряжения.

Атомы X, освобожденные в этом процессе, могут восстановить разорванные связи, что описывается вторым членом в правой части уравнения (7).

Оценки показывают, что в течение самой ранней фазы как  $N_{it}$ , так и  $N_X$  малы, диффузией мобильного образования X можно пренебречь, и, следовательно, из уравнения (7)

$$N_{it} \sim k_F N_0 t \tag{9}$$

В течение второй фазы скорость генерации в (7) обычно мала по сравнению со скоростями диссоциации и восстановления, т. к.  $N_{it} << N_0 \approx 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , поэтому прямая и обратная реакции в уравнении (7) велики, но приблизительно равны, следовательно

$$\frac{k_F N_0}{k_R} \approx N_X(0) N_{it}.$$
(10)

Из уравнения (7) получим

$$\Delta N_{it} \sim \left(\frac{k_F N_0}{k_R}\right)^{1/2} \Delta t. \tag{11}$$

Оценки показывают, что обе эти фазы заканчиваются через несколько микросекунд и, следовательно, реализуются в наших измерениях, т. к. при обычном напряжении электроформовки ~ 30 В время задержки составляет  $\tau_{del} \sim 2$  мкс и собственное время электроформовки  $\tau_s = 0,2$  мкс для структур на основе оксидов РЗЭ.

При более длительных процессах образования ловушек в дальнейшем образования X диффундируют и начинают контролировать процесс генерации ловушек.

В рассматриваемом случае зависимость от поля  $E_{ox}$  при электроформовке должна быть обусловлена только процессами на границе раздела. Независимо от того, заряжены или нейтральны диффундирующие образования, в течение двух первых фаз электроформовки они все еще находятся на границе раздела. Константа прямой диссоциации  $k_F$  должна зависеть от числа дырок (p), их способности туннелировать в связь Si-X  $(T_{SiX})$ , поперечного сечения захвата связью  $(\sigma_0)$  и полевой зависимости Si-X связей (B), так что

$$k_F(\dots, E_{ox}) = B\sigma_0 p T_{SiX}.$$
(12)

С другой стороны, число дырок

$$p = C_D(V_G - V_T) \sim E_{ox},\tag{13}$$

где  $V_G$  — напряжение, приложенное к затвору,  $V_T$  — пороговое напряжение, т. е. напряжение, при котором на поверхности полупроводника формируется инверсионный канал. Дырки могут туннелировать через слой на границе раздела 0,1-0,2 нм, так что связи Si-X могут захватить их. Полевая зависимость коэффициента туннелирования зависит экспоненциально от локального электрического поля на границе раздела, т. е.  $T_{SiX} \sim \exp\left(\frac{E_{ox}}{E_0}\right)$ , где  $E_0$  — некоторая константа. Влияние электрического поля на диссоциацию Si-X связи неизвестно. Предпо-

Влияние электрического поля на диссоциацию SI-X связи неизвестно. Предполагается, что такая зависимость отражает тот факт, что высота барьера диссоциации связи уменьшается с ростом электрического поля. Этому может сопутствовать полевая зависимость энергии активации. Учитывая все вышесказанное, полевая зависимость  $k_F$  представляется выражением

$$k_F(..., E_{ox}) = B\sigma_0 E_{ox} \exp\left(\frac{E_{ox}}{E_0}\right).$$
(14)

Согласно формуле (11) зависимость  $N_{it}(E_{ox})$  должна отражать зависимость  $k_F(E_{ox})$ . В настоящей работе  $N_{it}$  — плотность поверхностных состояний, а  $D_{it}$  — энергетическая плотность поверхностных состояний, т. е.

$$N_{it} = \int_{E_V}^{E_C} D_{it}(E) dE, \qquad (15)$$

где  $E_C$  и  $E_V$  — энергии дна зоны проводимости и потолка валентной зоны соответственно. Таким образом, можно ожидать, что зависимость  $\frac{D_{it}}{D_{it0}}$ от поля $E_{ox}$ определяется выражением

$$\frac{D_{it}}{D_{it0}} = GE_{ox} \exp\left(\frac{E_{ox}}{E_0}\right),\tag{16}$$

где G — некоторый коэффициент. Для проверки подобной закономерности измерялось относительное изменение энергетической плотности поверхностных состояний в первом цикле электроформовки, осуществляемой при различной величине напряженности электрического поля. Данные, представленные на рис. 4 — экспериментальные точки, аппроксимированные прямыми линиями, позволяют определить тенденции в характере зависимости  $\ln \left(\frac{D_{it}}{D_{it0}E_{ox}}\right)$  от напряженности электрического поля электриоформовки.

Измерялось относительное изменение энергетической плотности поверхностных состояний в первом цикле электроформовки, осуществляемой при различной величине напряженности электрического поля. Данные, представленные на рис. 5 — экспериментальные точки, аппроксимированные прямыми линиями, позволяют определить тенденции в характере зависимости  $\ln\left(\frac{D_{it}}{D_{it0}E_{ox}}\right)$  от напряженности электрического поля электроформовки.



Рис. 4. Изменение  $\ln \left(\frac{D_{it}}{D_{it0}E_{ox}}\right)$  при изменении напряженности электрического поля структур Al-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-*n*Si и Al-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-*p*Si



Рис. 5. Экспериментальные точки и расчетная кривая  $\frac{D_{it}}{D_{it0}} = f(E_{ox})$ 

Экспериментальные данные действительно хорошо подчиняются зависимости (16), при этом для  $E_{ox} < 0.6 \text{ MB/cm}$ ;  $E_0 = -0.22 \text{ MB/cm}$ ; для  $E_{ox} > 0.6 \text{ MB/cm}$ ;  $E_0 = -2.38 \text{ MB/cm}$ . Экстраполируя аппроксимирующие прямые, мы находим точку их пересечения при  $E_{ox} = 0.6 \text{ MB/cm}$ , при котором происходит резкое изменение характера полевой зависимости  $\ln \left(\frac{D_{it}}{D_{it0}E_{ox}}\right)$ .

Следовательно, для  $E_{ox} < 0.6 \text{ MB/см} \frac{D_{it}}{D_{it0}} = GE_{ox} \exp(-4,47E_{ox})$ , для  $E_{ox} > 0.6 \text{ MB/см} \frac{D_{it}}{D_{it0}} = GE_{ox} \exp(-0,42E_{ox})$ .

На рис. 5 показаны экспериментальные точки и расчетная кривая  $\frac{D_{it}}{D_{it0}} = f(E_{ox})$ , которая получается, если бы все данные точно ложились на аппроксимирующие прямые линии, указанные на рис. 4.

Как можно видеть из рисунка, при электрических полях менее 0,6 MB/см отношение  $\frac{D_{it}}{D_{it0}}$  растет с ростом напряженности электрического поля, и этот рост достигает максимума при  $E_{ox} = 0,6$  MB/см. В дальнейшем происходит спад величины отношения  $\frac{D_{it}}{D_{it0}}$  с ростом напряженности электрического поля, затем происходит ее стабилизация. На этом графике точка  $E_{ox} = 0,6$  MB/см также является критической, при которой происходит изменение характера зависимости  $\frac{D_{it}}{D_{it0}} = f(E_{ox}).$ 

Вероятной причиной такого изменения характера зависимости  $\frac{D_{it}}{D_{it0}} = f(E_{ox})$ может быть то, что при  $E_{ox} = 0.6 \text{ MB/см}$  наряду с процессом генерации ловушек начинается более интенсивный процесс восстановления оборванных связей кремния до их пассивированного состояния SiX. Такой процесс возможен при соответствующих условиях, т. к. реакция в выражении (6) обратима. Влияние электрического поля на диссоциацию Si-X связи неизвестно. Однако предположение, что высота барьера диссоциации связи уменьшается с ростом электрического поля, не противоречит тому, что одновременно может уменьшаться и высота барьера для восстановления этой связи. Поскольку в течение процесса электроформовки мобильным образованиям Х недостаточно времени для диффузии от границы раздела кремний/оксид, они могут восстановить оборванную связь. При напряженности поля в интервале (2-3) МВ/см эти процессы генерации и восстановления ловушек уравновешивают друг друга. Таким образом, оптимизация режима работы МОП-структуры для достижения наименьшей деградации границы раздела оксид РЗЭ-кремний может быть достигнута путем подбора рабочей напряженности электрического поля соответствующей величины.

#### Заключение

В работе изучались МОП-структуры с пленочными оксидами  $Gd_2O_3$  и  $Er_2O_3$ в условиях воздействия электрического поля, действующего на образец в процессе электроформовки, с последующим мониторингом параметров структур после каждого цикла электроформовки. Установлено, что ответственными за изменение зарядового состояния МОП-структур являются основные носители из инверсионного канала на поверхности кремния. Для МОП-структур с подложками *n*-типа деградация характеристик обусловлена в основном дырками, инжектируемыми из инверсионного канала в диэлектрик. Для структур с подложками *p*-типа подобная деградация обусловлена в основном электронами.

Анализ экспериментальных результатов показывает, что в процессе электроформовки создаются новые ловушки на границе раздела диэлектрик-полупроводник. При этом диэлектрик подвергается воздействию электрического поля напряженностью ~ 0,5 — 4 MB/см, т. е. поле ниже того, которое ведет к деградации горячими носителями.

Исследования показывают, что деградация характеристик МОП-структур существенно зависит от режимов работы. Установлено, что экспериментальная зависимость  $D_{it}/D_{it0}$  от поля  $E_{ox}$  определяется выражением  $\frac{D_{it}}{D_{it0}} = GE_{ox} \exp\left(\frac{E_{ox}}{E_0}\right)$ , где G — некоторый коэффициент, связанный с полевой зависимостью Si-X связей. При электрических полях менее 0,6 MB/см отношение  $\frac{D_{it}}{D_{it0}}$  растет с ростом напряженности электрического поля, и этот рост достигает максимума при  $E_{ox} = 0,6$  MB/см. В дальнейшем происходит спад величины отношения  $\frac{D_{it}}{D_{it0}}$  с ростом напряженности электрического поля, затем происходит ее стабилизация.

Вероятной причиной такого изменения характера зависимости  $\frac{D_{it}}{D_{it0}} = f(E_{ox})$  может быть то, что при  $E_{ox} = 0.6$  MB/см наряду с процессом генерации ловушек начинается более интенсивный процесс восстановления оборванных связей кремния до их пассивированного состояния SiX. Поскольку в течение процесса электроформовки мобильным образованиям X недостаточно времени для диффузии от границы раздела кремний-оксид, они могут восстановить оборванную связь.

Результаты эксперимента указывают на то, что оптимизация режима работы МОП-структуры для достижения наименьшей деградации границы раздела оксид РЗЭ-кремний может быть достигнута путем подбора рабочей напряженности электрического поля соответствующей величины.

# Литература

- Identification of atomic-scale defects involved in the negative bias temperature instability in plasma-nitrided metal-oxide-silicon field-effect transistors / J.P. Campbel [et al.] // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 044505 (1-11).
- [2] Theoretical study of environmental dependence of oxigen vacancy formation in  $CeO_2$  / Y. Jiang [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 141917.
- [3] Superior electrical properties of cristalline  $\text{Er}_2O_3$  films epitaxially grown on Si substrates / S. Chen [et al.]// Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 222902.
- [4] Xiong K., Robertson J. Oxygen vacancies in high dielectric constant oxides La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and LaLuO<sub>3</sub> // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. P. 022903.
- [5] Postdeposition annealing induced transition from hexagonal  $Pr_2O_3$  to cubic / T. Weisemoeller [et al.] // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 124108.
- [6] Examination of flatband and threshold voltage tuning of HfO<sub>2</sub>/TiN field effect transistors by dielectric cap layers /S. Guha [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 092902.
- [7] Umezawa N. Effects of barium incorporation into HfO<sub>2</sub> gate dielectrics on reduction in charged defects: First-principles study // Appl. Phys. Lett. 2009.
   V. 94. P. 022903.
- [8] Schroder D.K., Babcock J.A. Negative bias temperature instability: Road to cross in deep submicron silicon semiconductor manufacturing // J. Appl. Phys. Applied Physics Reviews — Focused Review. 2003. V. 94. № 1. P. 1–18.
- Huard V., Denais M., Parthasarathy C. NBTI degradation: From physical mechanisms to modelling // Microelectronics Reliability. 2006. V. 46. P. 1–23.
- [10] Probing negative bias temperature instability using a continuum numerical framework: Physics to real world operation / S. Chakravarthi [et al.] // Microelectronics Reliability. 2007. V. 47. P. 863–872.
- [11] Шалимова М.Б., Шеянова А.В. Модификация процесса электрической деградации МОП-структур с high-k диэлектриками в условиях повышенных температур // Физика диэлектриков: материалы XII международной конференции. СПб., 2011. Т. 1. С. 396–398.
- [12] Guerin C., Huard C., Bravaix A. General framework about defect creation at the Si/SiO2 interface // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 114513.

[13] A comprehensive model for PMOS NBTI degradation: Recent progress / M.A. Alam [et al.] // Microelectronics Reliability. 2007. V. 47. P. 853–862.

Поступила в редакцию 2/*III*/2013; в окончательном варианте — 2/*III*/2013.

### MECHANISMS OF DEGRADATION OF ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS OF MOS-STRUCTURES WITH HIGH-K DIELECTRICS

© 2012 M.B. Shalimova, V.S. Afanaskov<sup>3</sup>, E.N. Khavdey<sup>4</sup>

Results of study of the processes of change of electrophysical characteristics are presented at various operating modes of MOS-structures and the analysis of the most probable mechanisms of degradation of structures was spent. The gate dielectric was made from rare-earth oxides (high-k dielectrics). The estimation of influence of electric field and temperature on change of a charge of investigated structures was spent, the value of energetically density of states on the interface dielectric — semiconductor was defined.

**Key words:** MOS capacitors, reliability, oxide breakdown; gate dielectric; oxides of other rare earth elements.

Paper received 2/*III*/2013. Paper accepted 2/*III*/2013.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Shalimova Margarita Borisovna (shamb@samsu.ru), Afanaskov Viktor Sergeevich, (sapfir@samsu.ru), the Dept. of Radiophisics, Semiconductor, Micro- and Nano-electronics, Samara State University, Samara, 443011, Russian Federation.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Khavdey Elena Nikolaevna (havdei@fian.smr.ru), the P.N. Lebedev Physical Institute, Samara, 443011, Russian Federation.