

21. Големшток Г. М., Угодчиков Н. А., Фиров А. Н. Пакет прикладных программ (ППП) решения нестационарных нелинейных задач диффузии и теплопроводности // Комплексы программ математической физики: Труды VIII Всесоюз. семинара по комплексам программ математической физики/Под ред. Н. Н. Яненко.— Новосибирск: ИТПМ СО АН СССР, 1985.
22. Големшток Г. М. Программная реализация вариационного принципа Германна для решения плоской и осесимметричной задач термоупругости методом конечных элементов // Алгоритмы и программы.— М.: ВЗИИТ ГУУЗа МПС СССР, 1982, № 11.— Рукопись деп. в ВИНТИ, № 1302—84.
23. Wortman J. J., Hauser J. R., Burger R. M. Effect of mechanical stress on $p-n$ junction device characteristics // J. Appl. Phys.— 1966.— V. 37, N 7.— P. 2122.

Поступила в редакцию 12 июня 1987 г.

УДК 537.311.322

С. Г. САЗОНОВ, Ю. Н. ЮРЬЕВ

(Ленинград)

ПРОВОДИМОСТЬ СОБСТВЕННЫХ ОКСИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ $A^{III}B^V$

Широкое использование полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ в современной микро- и оптоэлектронике поставило весьма важный с практической точки зрения вопрос о проводимости собственных оксидов (СО) на поверхности этих материалов. В данной работе изложены некоторые результаты экспериментального исследования и численного моделирования химического состава и кинетики переноса заряда в таких структурах.

Электронные свойства аморфных материалов, к которым можно отнести СО на поверхности $A^{III}B^V$, обусловлены их ближним порядком и химическим составом [1]. Изменение элементно-фазового состава (ЭФС) оксидов по мере роста [2] приводит к появлению в запрещенной зоне широкого спектра зарядовых центров. Их ионизация определяет объемную проводимость оксидов. На сквозной проводимости диэлектрика сказывается также неоднородность распределения этих ловушек, в частности, повышенная концентрация вблизи границы раздела (ГР) полупроводник — СО.

Численное моделирование процессов переноса заряда на высокопроизводительных ЭВМ дает возможность рассматривать все более сложные нестационарные модели, учитывающие нелинейные эффекты и особенности электронной зонной структуры оксидов.

В работе проведено численное моделирование и экспериментальное изучение процессов переноса заряда в МДП-структурах на основе антимона, арсенида и фосфида индия.

Методами ВФХ, ВАХ и импульсных ВАХ в интервале температур 77—423 К изучен захват, накопление и растекание заряда в объеме оксида и на границе раздела с полупроводником.

Слои СО (7—250 нм) выращивались на поверхности n — InSb $(1-2) \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$, n — InAs $(2 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$), n — InP $(2-4) \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ в идентичных условиях методом планарного анодного окисления [3] в электролите типа АГВ. Для определения ЭФС использовался эмиссионный спектральный анализ, Оже, ЭСХА и ДВА [4]. Проводился низкотемпературный отжиг структур (353—523 К) в ампулах, очищенных от кислорода с помощью молибденовых геттеров и наполненных аргоном.

Исследование ЭФС показало [2], что уже в сверхтонких слоях ($d_{ox} < 10$ нм) относительное содержание In и B^V больше 1 и растет при увеличении плотности тока анодного окисления (табл. 1) и толщины оксида, достигая для внешних анализируемых слоев СО величины не

Таблица 1

Влияние плотности тока анодного окисления (АО) на относительное содержание In и B^V (Sb, As, P) в собственном оксиде

In B^V	Плотность тока АО, мА/см ²				
	0,1	0,25	1	2,5	4
InSb	0,89	1,16	1,33	1,3	1,4
InAs	1,08	1,12	—	1,2	1,52
InP	0,9	0,97	1,06	1,25	1,66
Плотность тока АО InP, мА/см ²	0,1	0,5	1	1,5	2

менее 2 (при $d_{ox} \geq 30-40$ нм) и не менее 4 (при $d_{ox} > 150$ нм). Обнаружено, что в состав сверхтонких слоев оксида на InSb и InAs входят B^V (Sb, As), In_2O_3 и B_2O_3 , причем B^V присутствует в элементарном виде в аморфной и кристаллической модификациях. В состав тонких слоев входят высшие окислы B^V : B_2O_4 , B_2O_5 , InB^VO_4 , их относительное содержание растет по мере увеличения d_{ox} . В отличие от InSb и InAs интегральный состав СО на InP отвечает формуле ортофосфата $InPO_4$ (в приграничном слое обнаружен In_2O_3). Общим для всех трех соединений является закономерное изменение ЭФС по мере увеличения d_{ox} , причем более широкозонные окислы оказываются, как правило, на внешней по отношению к ГР стороне.

Таким образом, в первом приближении СО можно представить в виде двух слоев — приграничной области с избытком B^V в элементарном виде (In_2O_3 и B_2O_3) и остальной части, закономерно обогащаемой все более окисленными формами B^V . Справедливость модели подтверждается существованием вблизи ГР туннельно перезаряжаемых ловушек донорного типа. Об этом свидетельствуют инжекционный характер гистерезиса ВФХ, асимметрия в захвате заряда, проявляющаяся в ВФХ и в скорости релаксации тока (зависящей от знака приложенного напряжения), а также зависимость начальной стадии релаксации тока от концентрации ловушек вблизи ГР.

ВАХ оксидов фосфида, арсенида и антимонида индия в основном «спрямляются» в координатах Пула — Френкеля (рис. 1), хотя для каждой системы есть свои особенности.

Кинетические зависимости сквозного тока могут быть описаны формулой $I \sim t^{-n}$, где $n \approx 0,15-0,23$ (InSb), $n \approx 0,2-0,3$ (InAs). Скорость релаксации тока зависит от знака приложенного напряжения [5]: при положительном напряжении на затворе ток падает существенно медленнее. Оказалось, что она в начальный момент коррелирует с избыточным содержанием в оксиде элементной сурьмы вблизи ГР. Сопоставление этих фактов с ВФХ, носящими инжекционный характер, также позволяет говорить о донорном типе ловушек вблизи ГР. При $V_g > 0$ они почти полностью заряжены и существенно замедляют скорость ре-

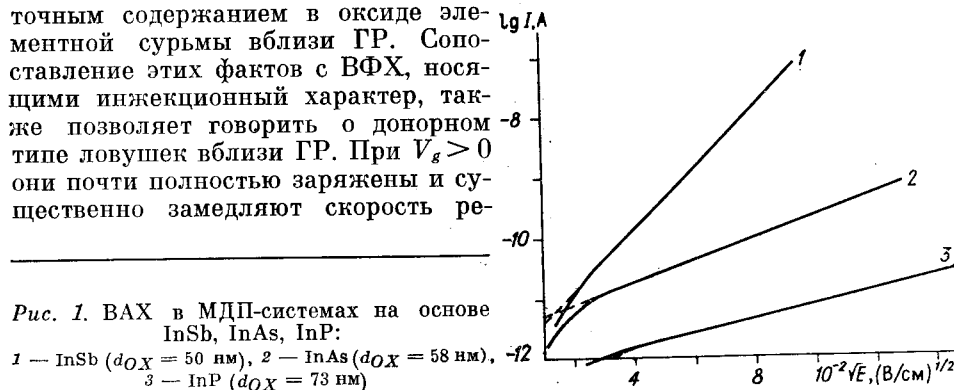


Рис. 1. ВАХ в МДП-системах на основе InSb, InAs, InP:

1 — InSb ($d_{ox} = 50$ нм), 2 — InAs ($d_{ox} = 58$ нм), 3 — InP ($d_{ox} = 73$ нм)

Таблица 2

Изменение параметров СО (β и Φ_B) в зависимости от температуры отжига и толщины оксида

Образец	d_{OX} , нм	$\beta_{экс} 10^2$, (В/см) $^{-1/2}$	$\beta_{теор} 10^2$, (В/см) $^{-1/2}$	Φ_B , эВ
InSb*	95,0	1,03	1,0	0,46
80 °С	—	1,83	1,0	0,59
120 °С	—	2,4	1,0	0,76
шAs ^{III}	85,0	0,97	0,85	0,3
A III	77,5	0,98	0,87	0,47
—	38,0	2,2	0,98	0,63
InP*	73,0	1,2	1,26	1,1

* Без отжига.

лаксации тока. Их разрядка при $V_g < 0$ происходит значительно быстрее (при постоянном опустошении ловушек в туннельно тонком слое СО), что и приводит к повышенному темпу релаксации тока.

Параметры объемных эмиссионных пул-френкелевских центров (ЭПФЦ) (Φ_B , β), определяющих в первом приближении сквозную проводимость в СО на InV^V , сведены в табл. 2. Средняя глубина залегания ЭПФЦ в СО на InSb меньше, чем на арсениде и фосфиде индия, что связано в первую очередь с отличием потенциалов ионизации: Sb ($-8,64$ эВ), As ($-9,81$ эВ), P ($-10,55$ эВ).

Величина энергии активации ЭПФЦ не остается постоянной при изменении толщины оксида и проведении отжига. Например, Φ_B увеличивается (в случае антимонида индия) от $\sim 0,4$ до $0,7-0,8$ эВ по мере повышения $T_{отж}$. Наибольшее расхождение с законом Аррениуса наблюдается при меньшем напряжении на затворе, когда определяющими являются приграничные области, отличающиеся по элементно-фазовому составу. Отжиг приводит к изменению ЭФС в сторону более термодинамически стабильных фаз оксида, хотя необходимо при этом учитывать атмосферу отжига (H_2 , N_2 , Ar) [2, 4].

Разница в поведении сквозных токов и напряженности поля пробоя оксидов на полярных гранях полупроводника позволяет предположить, что на проводимости сказываются характеристики границы раздела. Они регулируют заполненность ловушек в объеме СО и концентрацию носителей в зоне проводимости.

Анализ экспериментальных данных по изучению электрофизических и структурно-химических параметров СО, полученных в единых условиях при смене компоненты V^V в составе полупроводника, позволяет сформулировать некоторые предположения о механизме электронной проводимости. (При этом необходимо учесть, что модификация проводимости в собственных оксидах $A^{III}V^V$ связана с основной изменяющейся их частью — окислами поливалентной компоненты V^V , так как у A^{III} устойчиво существует только один окисел ($A_2^{III}O_3 - Ga_2O_3, In_2O_3$). Закономерное изменение свойств СО по толщине и есть следствие этой поливалентности V^V .)

Закономерное изменение ЭФС по толщине обуславливает вариацию $\Phi_B^{лок}$ — локального значения энергии активации ЭПФЦ (вследствие изменения электронного окружения эмиссионного центра) — и вариацию ширины запрещенной зоны, так как состав СО изменяется от $In_2O_3 + V^V$ вблизи ГР до InV^VO_4 на внешней границе.

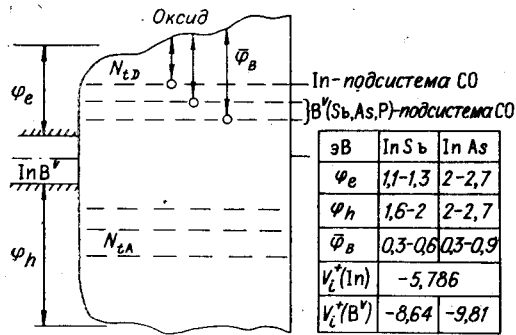


Рис. 2. Зонная диаграмма системы собственный оксид — полупроводник

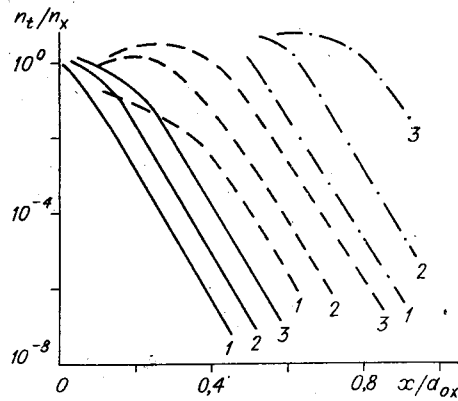


Рис. 3. Зависимость распределения захваченного заряда n_t от геометрического расположения ловушек:

$$N_t = N(x) = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \quad (\text{сплошная кривая}), \quad N(x) = 2N_t x \quad (\text{штриховая}), \quad N(x) = \begin{cases} 0; & x < 0,5 d_{OX}; \\ N_t; & x \geq 0,5 d_{OX} \end{cases} \quad (\text{штрихпунктирная})$$

Связь между механизмом проводимости в СО на $A^{III}B^V$ и характеристиками зонной структуры можно проиллюстрировать с помощью диаграммы (рис. 2). Здесь φ_e и φ_h — соответственно барьеры для электронов и дырок, ширина запрещенной зоны изменяется с толщиной оксида. Перенос заряда осуществляется путем ионизации объемных ЭПФЦ, глубина залегания которых характерна для «индиевой» и «сурьмяной» (или «мышьяковой», или «фосфорной») подсистем оксида.

Таким образом, экспериментальные факты, которые могут быть положены в основу модели, следующие:

1. Реальный собственный анодный оксид многослоен. В первом приближении собственный анодный оксид можно представить в виде двух слоев: приграничной области с повышенным содержанием B^V — компоненты толщиной ~ 10 нм — и остальной части. Ее главной чертой является варизонность, т. е. изменение ширины запрещенной зоны по толщине.

2. Вблизи границы раздела существуют туннельно перезаряжаемые ловушки донорного типа.

3. Носители в объеме СО движутся по механизму Пула — Френкеля.

4. Средняя глубина залегания эмиссионных пул-френкелевских центров на InSb меньше, чем в СО на InAs: $\sim (0,3-0,6)$ эВ — InSb, $\sim (0,3-0,9)$ эВ — InAs, $\sim (0,6-1,1)$ эВ — InP.

5. Поскольку высота барьера на ГР полупроводник — оксид в ~ 2 раза меньше для электронов, чем для дырок в первом приближении, проводимость в СО на $A^{III}B^V$ можно считать монополярной.

6. При моделировании процессов переноса заряда в МДП-структурах на $A^{III}B^V$ необходимо, наряду с объемным механизмом Пула — Френкеля, учитывать туннельную и шоттки-компоненты тока.

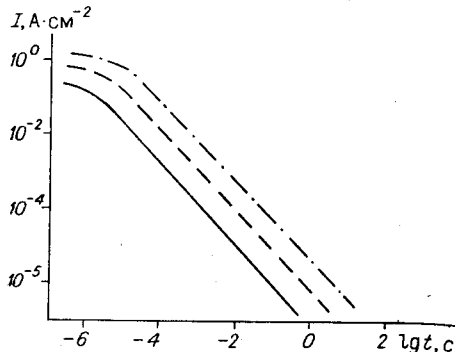


Рис. 4. Расчетные зависимости.

Кинетика релаксации тока во времени для трех вариантов распределения ловушек (туннельный механизм инжекции заряда)

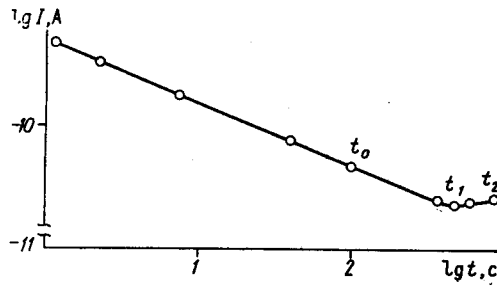


Рис. 5. Длинновременная релаксация тока (шоттки-механизм инжекции заряда в оксид)

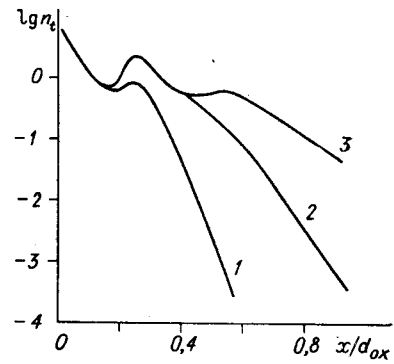


Рис. 6. Распределение захваченного заряда по толщине оксида: кривая 1 — через 100, 2 — через 500, 3 — 1000 с; $V_g = 1$ В; $N_t = 2 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$, $\Phi_t = 0,7$ эВ,
 $\epsilon_{opt} = \begin{cases} 2; & x < 0,5 d_{OX}; \\ 4; & x \geq 0,5 d_{OX} \end{cases}$

Исходя из этих предпосылок, перенос носителей заряда может быть описан системой нелинейных дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \partial n_c / \partial t + v_d (\partial n_c / \partial x) = -n_c \sigma_i v_d (N_t - n_t) + \nu n_t \exp [-(\Phi_t - \beta \sqrt{E}) / kT]; \\ \partial n_t / \partial t = n_c \sigma_i v_d (N_t - n_t) - \nu n_t \exp [-(\Phi_t - \beta \sqrt{E}) / kT]; \\ \partial^2 \varphi / \partial x^2 = q (n_t + n_c) / \epsilon \epsilon_0, \quad E_{OX} = -d\varphi / dx \end{cases}$$

с граничными условиями

$$n_t(x, 0) = n_c(x, 0);$$

$$\varphi|_{d_{OX}} = V_g; \quad \varphi(0) = 0;$$

$$n_c(0, t) = J_{OX} / q v_d;$$

$$J_{OX} = A E_{OX}^2 \exp [-\xi U^{3/2} / E_{OX}];$$

$$J_{OX} = A E_{OX}^2 \exp [-\xi U^{3/2} / E_{OX}] + B T^2 [-(U - \beta/2 \sqrt{E}) / kT];$$

$$A = 2,2 \cdot 10^{-6} A B^{-2}; \quad B = 52 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}.$$

Для решения их разностного аналога по неявной схеме использовался итерационный метод Ньютона, реализованный с помощью матричной прогонки. В ходе численного моделирования варьировались глубина ловушки Φ_t , ϵ_{opt} — величина «оптической» диэлектрической постоянной, U — высота барьера на границе раздела полупроводник — оксид. Задавались три типа распределения ловушек по объему оксида: равномерное с плотностью $N(x) = \text{const} = 2 \cdot 10^{19}$ см $^{-3} = N_t$; линейное $N(x) = 2N_t x$; ступенчатое

$$\begin{cases} 0, & x < 0,5 d_{OX}; \\ 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}, & \\ d_{OX} > x \geq 0,5 d_{OX}. \end{cases}$$

«Оптическая» высокочастотная диэлектрическая постоянная либо бралась неизменной по всей толщине оксида, либо задавались два ее значения, соответствующие областям с разным элементарно-фазовым составом.

Зависимость распределения захваченного заряда от геометрического размещения ловушек показана на рис. 3. Каждая отдельная кривая демонстрирует распределение n_t по прошествии времени $1,4 \cdot 10^{-8}$, $1,5 \cdot 10^{-6}$ и $3,6 \cdot 10^{-1}$ с. Как видно, уже в случае линейного распределения ловушек наблюдается накопление заряда вблизи инжектирующего контакта. По-видимому, при повышенной концентрации центров захвата вблизи

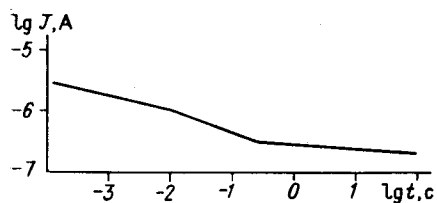


Рис. 7. Расчетная кинетическая зависимость для n — InSb: учет туннельной и шоттки-компонент тока ($V_g = 3$ В, $\Phi_t = 0,7$ эВ, $N_t = 2 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$)

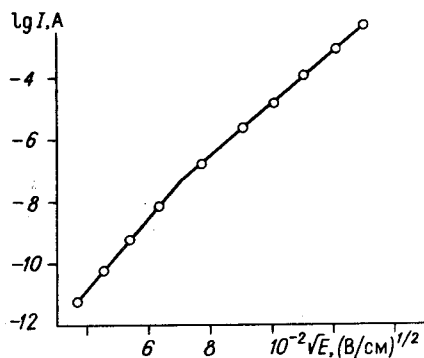


Рис. 8. Расчетная ВАХ для n — InSb:

учет туннельной и шоттки-компонент тока ($T = 300$ К, $d_{OX} = 50$ нм, $N_t = 2 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$, $\Phi_t = 0,7$ эВ)

ГР следует ожидать усиления этого эффекта. На рис. 4 представлены расчетные ВАХ, иллюстрирующие релаксацию тока во времени для трех вариантов распределения ловушек при учете только туннельного механизма инжекции заряда. Наклон этих кривых определяет показатель n в зависимости $I \sim t^{-n}$ ($n \approx 1$). В случае, когда превалирует шоттки-компонент тока (рис. 5), $n \approx 0,5$. Интересно отметить, что учет изменения ширины запрещенной зоны и ϵ_{opt} вследствие изменения состава оксида по толщине привел при моделировании к появлению участка нарастания тока со временем. Подобное поведение тока наблюдалось нами в эксперименте, что связывалось с перераспределением захваченного заряда в объеме СО. На рис. 6 показано распределение захваченного заряда по толщине в моменты времени, обозначенные на рис. 5: t_0 , t_1 , t_2 . Здесь также распределение ловушек равномерное, а ϵ_{opt} имеет два значения. Как видно, распределение n_i носит немонотонный характер. Одновременный учет туннельной и шоттки-компонент тока приводит к кинетической зависимости вида, показанного на рис. 7. На рис. 8 приведена ВАХ для гипотетической МДП-структуры на антимониде индия с собственным оксидом. Видно качественное согласие с экспериментом, так как на экспериментальных ВАХ часто наблюдается излом.

Можно сказать, что описание проводимости собственных оксидов на $A^{III}B^V$ должно включать следующие эффекты: Фаулера — Нордгейма (особенно в начальный момент поляризации), Шоттки, превалирующий над вкладом туннельного тока при больших временах, Френкеля — Пула как основной механизм ионизации объемных центров в собственных оксидах. Стационарный уровень тока определяется параметрами центров: концентрацией N_t , глубиной залегания Φ_t , сечением захвата σ_t и частотным фактором ν .

ЛИТЕРАТУРА

1. Аморфные полупроводники/Под ред. М. Бродски.— М.: Мир, 1975.
2. Сазонов С. Г., Левин Д. М. Некоторые закономерности роста, элементно-фазового состава и электрофизических свойств систем собственный оксид — полупроводник (InSb, InAs, InP) // Письма в ЖТФ.— 1985.— Т. 11, вып. 19.
3. Мацас Е. П., Чайкин В. И., Малютенко В. К., Снитко О. В. Электрополирование антимонида индия // Электрохимия.— 1975.— Т. 2, № 12.
4. Белый В. И., Захарчук Н. Ф., Смирнова Т. П. и др. Электрохимические методы анализа технологических сред и тонких слоев // Электрон. пром-сть.— 1980.— № 11-12.
5. Сазонов С. Г., Травков И. В., Юрьев Ю. Н. Учет туннельной и шоттки-компонент тока в модели проводимости собственных оксидов на $A^{III}B^V$ // Всесоюз. науч. конф. «Физика окисных пленок»: Тез. докл.— Ч. II.— Петрозаводск, 1987.

Поступила в редакцию 2 ноября 1987 г.