

La 在 Si/SiO₂ 界面的电效应*

李思渊 张同军 李寿嵩 王毓珍
(兰州大学)

(一) 引言 除金(Au)^[1]以外,作者们还曾详细地介绍过稀有金属钯(Pd)^[2]、钆(Gd)^[3]、铑(Rh)^[4]等在 Si/SiO₂ 界面呈现的类似的负电效应. 并且讨论过该效应的普遍性及其改善器件表面性质的可能性. 近来我们在实验中,又观察到镧(La)也是具有负电效应的杂质,同样能引起 MOS 结构 C-V 曲线,包括高频和准静态曲线,沿正栅压方向明显移动. 本文介绍的是掺 La 界面电特性的主要结果.

(二) 实验 MOS 样品是在电阻率为 8—12Ωcm 的〈111〉p 型 Si 单晶片上制成的. Si 片是经研磨、SiO₂ 胶体抛光和化学抛光制成的,厚度约为 300μm. 在 1150℃ 下 HCl 和干氧的混合气流中氧化 30min,使 Si 片表面生成厚度约为 1200Å 的 SiO₂ 薄膜. 去除 Si 片背面的 SiO₂ 后,在干氮下,从背面扩入 La,进而在不同条件(温度、时间、气氛等)下,对样片进行预定程序的退火处理. 最后对样片进行低温 H₂ 退火以去除界面快态. 严格的清洗处理和钝化措施保证了 Na⁺ 的污染低于 5 × 10¹⁰/cm². 而不掺 La 的控制片经历与掺 La 样片完全相同的热处理步骤,以便作对比测试. La 所引入的界面负电荷 $\frac{Q(\text{La})}{q}$ 是根据掺 La 样片的 C-V 曲线相对于控制片 C-V 曲线的移动确定的. 氧化层厚度用激光椭圆仪测定(±10Å). N_{ss}(E_i) 是相对于禁带中央部位的界面态密度,用准静态技术测出. 样片的电子能谱分析(AES 和 ESCA)是用 PHI 550 型电子联合谱仪进行的,X-射线源为 MgKα(1254.6eV). 用 Ar⁺ 离子溅射,溅射面积为 1cm²,束压为 4kV,束流密度为 10⁻⁷—10⁻⁸A/cm².

(三) 结果和讨论

1. La 界面效应的热处理变化 将掺 La 样片与控制片一起放在干氮气氛中进行不同温度的退火处理,观察了 $\frac{Q(\text{La})}{q}$ 和 N_{ss}(E_i) 随温度的变化(图1). 由图1可见,随着退火温度的升高电荷密度 $\frac{Q(\text{La})}{q}$ 略有增加,并在 900℃ 左右趋于一个大体饱和的值. 然而与其对应的态密度 N_{ss}(E_i) 的变化则十分陡峭,尤其是在较低温度下. 掺 La 样片的 N_{ss}(E_i) 变化曲线(实线)与控制片的变化曲线(虚线)有大体上相似的行经,但各温度下所对应的 N_{ss}(E_i) 值均低于控制片的对应值. 显示了掺 La 降低界面态密度的效果.

图2示出了在氮气保护下,界面有效电荷密度 $\frac{Q_{ox}}{q}$ 和 La 电荷密度 $\frac{Q(\text{La})}{q}$ 随退火时间的变化. 从图可以看出, $\frac{Q(\text{La})}{q}$ 开始时迅速上升,并很快(约 8min)达到某一峰值,

* 1984年3月19日收到.

然后急剧下降,约 40min 后,趋于一较低的稳定值,直到 180min 不变。此变化与 Brotherton 用 Au 作试验的结果类似^[5],也呈“铃形”。这说明 La 与界面结构缺陷的相互作用,同样是一个反应限制过程。此外 $\frac{Q(\text{La})}{q}$ 的变化还有大体上平行于 $\frac{Q_{ox}}{q}$ 的特征。

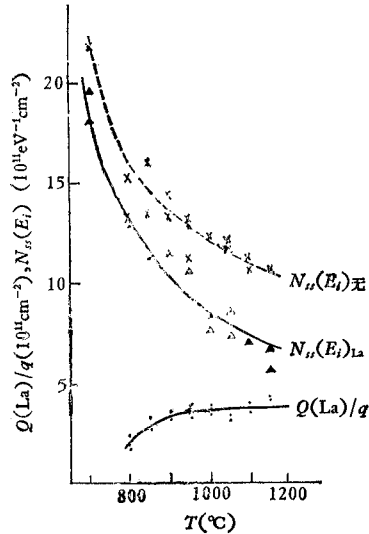


图 1 $\frac{Q(\text{La})}{q}$ 、 $N_{ss}(E_i)$ 随退火温度的变化

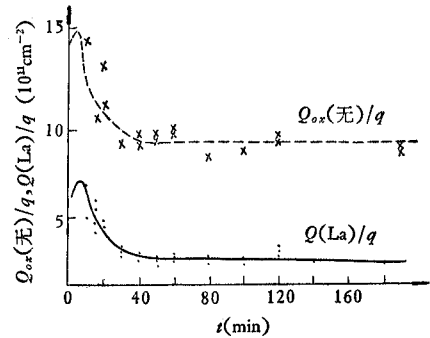


图 2 $\frac{Q_{ox}}{q}$ 、 $\frac{Q(\text{La})}{q}$ 随退火时间的变化

总之,对于固定温度(如 1000°C)的退火, $\frac{Q_{ox}}{q}$ 和 $\frac{Q(\text{La})}{q}$ 在经历了一个确定的变化过程(对于 1000°C 约为 40min)后,各自达到某一稳定值;延长退火时间(甚至长达 3h),该值一直稳定不变。这间接说明了界面结构缺陷的热处理变化以及结构缺陷与杂质(La)的相互作用反应过程主要受温度支配;在温度不变的情况下,达到稳态后,延长退火时间对过程几乎不产生明显的影响。

2. 电子能谱分析结果 图 3 给出了掺 La 样片的组分剖析。界面区 La 的浓度为 3—5%, 其分布大体均匀。界面范围约为 38Å。O、Si 浓度的变化比较陡峭。

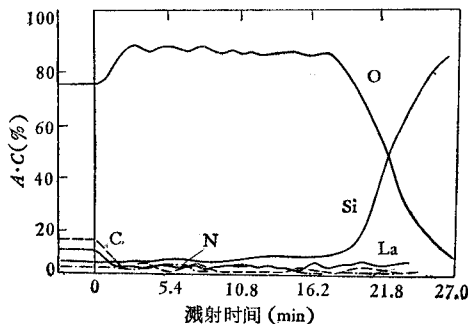


图 3 掺 La 样片的组分剖析

ESCA 分析给出了掺 La 样片界面区各组分的结合能。Si 为双峰, $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 态的结合能分别为 98.9 和 103.7eV, 各对应零价态和氧化态。La 的电子谱与 La_2O_3 类似, 但两个双峰的位置和形状以及化学位移却不同于 La_2O_3 , $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 态的结合能分别为 834.8 和 850.0eV, 与标准值相比均有所升高, 而与掺 Gd 的情况相同^[2]。这意味着原子中价电子的远离或走失, 使原子在结构中显正性。氮的 $1s$ 态结合能为 403.2eV。我们还

观察比较了样片界面价带谱和 SiO_2 表面对应的价带谱。观察到界面谱两峰分别出现在 7.8 和 14.2eV 处, 峰间位移 6.4eV。与 SiO_2 表面谱相比, 峰的位置和谱形均无大变化。说

明在本实验所用的低束流密度 ($10^{-8}\text{A}/\text{cm}^2$) 下, Ar^+ 离子刻蚀所引起的还原效应是可以不考虑的^[6,7]。

3. La 界面效应机制的讨论 与 Au 类似, La 在 Si/SiO₂ 界面处的负电效应也是它与界面结构缺陷互作用的结果^[5]。这些缺陷包括引起固定氧化层电荷的氧空位和引起界面态的硅晶面悬空键这两类主要的正电性缺陷^[8]。这些缺陷都与硅表面的不完全氧化相联系, 因而与界面的氧化动力学过程密切相关。通过互作用, La 有效地抑制了这些缺陷的电离施主作用, 从而减少或消除了有害的表面正电荷^[9]。具体的作用形式与 La 本身的特点以及界面上它所处的化学环境有关。La 在界面上的浓度、电离程度、键合型式以及配位情况等服从电中性的要求和几何适应原则。La 的电负性(1.1)比 Si (1.8) 小, 因而在 La-Si 结构中电子云更易倾向 Si 而远离 La, 这与掺 La 界面电子能谱分析给出的 La 结合能升高的结果是一致的。另外就尺寸效应看, La 的原子半径(1.88Å)比 O²⁻(1.4Å) 和 Si⁴⁺ (0.41Å) 都大, La 代替硅离子 Si^{m+} ($m \leq 4$) 的可能性小, La 填入氧离子空位后, 也会使畸变能有所升高, 所以靠近氧空位的间隙区域可能是 La 的合适位置。部分 La 也可能处于氧离子空位处。根据近邻配位情况的不同, 界面缺陷可概括为各类硅中心 Si^(m) ($m = 0, 1, 2, 3$)^[10], La 通过与这些中心的互作用形成了 La-Si^(m) 复合体, 解除了 Si⁽³⁾、Si⁽⁰⁾ 等的电离施主作用, 从而使表面原有正电荷有效地减少或消失。这就体现了 La 在 Si/SiO₂ 界面的负电效应。

本项工作得到中国科学院兰州化物所蒋致诚、陈正石、齐尚奎等同志的协助, 作了样品的电子能谱分析, 在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 李思渊、李寿嵩等, 半导体技术, 1981 年, 第 2 期, 第 1 页。
- [2] 李思渊、张同军、李寿嵩, 兰州大学学报, **18**(1982), 125。
- [3] 李思渊、张同军、李寿嵩, 半导体学报, **4**(1983), 606。
- [4] 李思渊、张同军、李寿嵩、王毓珍, 兰州大学学报, **19**(1983), 125。
- [5] S. D. Brotherton, *J. Appl. Phys.*, **42** (1971), 2085。
- [6] R. Holm and S. Storp, *Appl. Phys.*, **12** (1977), 101。
- [7] K. S. Kim et al., *Surface Science*, **43** (1974), 625。
- [8] Y. C. Cheng, *Progress in Surface*, **18** (1977), 181。
- [9] 李思渊、张同军、李寿嵩、王毓珍, 兰州大学学报, **19**(1983), 156。
- [10] E. Kooi, *Philips. Res. Repts.*, **21** (1966), 477。

ELECTRIC EFFECTS OF La AT THE Si/SiO₂ INTERFACE

Li Siyuan, Zhang Tongjun, Li Shousong, Wang Yuzhen
(Lanzhou University)

The negative electric effects of La metal at the Si/SiO₂ interface and the heat treatment behaviour of these effects are studied experimentally. In addition, the results of electron spectroscopy analysis of the La-doped interface are also presented.