

Дырочно-стимулированный перенос ловушек в диэлектриках

Ю. Н. Новиков¹⁾

Институт физики полупроводников им. А.В.Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 21 марта 2017 г.

С учетом двухзонной проводимости, рассмотрен перенос ловушек в диэлектрике в электрическом поле после захвата на них дырок. Расстояние, на которое успевает пройти ловушка с захваченной дыркой, экспоненциально уменьшается с увеличением электрического поля. Определена подвижность ловушек с захваченными дырками в Si_3N_4 , которая составила $3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

DOI: 10.7868/S0370274X17100058

1. Введение. Большинство диэлектриков, за исключением SiO_2 , имеют высокую концентрацию электронных и дырочных ловушек ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$), благодаря которым осуществляется перенос заряда в диэлектриках [1–3]. В качестве таких ловушек служат различные дефекты в кристалле. В общем случае проводимость диэлектриков является двухзонной [3], т.е. осуществляется электронами и дырками, которые инжектируются соответственно из отрицательно и положительно смещенных электродов.

В последнее время в литературе интенсивно обсуждается ионная проводимость в диэлектриках (оксидах и нитридах) в связи с открытием резистивного эффекта [4–10]. В работе [4] в TiO_2 рассмотрен одновременный перенос ионов кислорода и вакансий кислорода. При сопоставлении эксперимента с расчетом для подвижности вакансий использовали значение $3.87 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, а для подвижности ионов кислорода значение было на три порядка больше [4]. В работе [5] для объяснения мульти-уровневого переключения в Ta_2O_5 рассмотрен перенос ионов кислорода с подвижностью $\sim 3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Множество работ посвящено переносу вакансий в диэлектриках: TaO_x [6], ZnO [7], HfO_2 [8], $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [9]. Увеличение подвижности ионов в диэлектриках объясняется локальным Джоулевым нагревом [10].

Ловушки в диэлектриках могут захватывать электроны и/или дырки [11–15]. С помощью квантово-химических расчетов указанных в работах показано: Si-Si связь в Si_3N_4 является ловушкой для электрона и дырки [11]; оксидные вакансии ответственны за перенос дырок в TiO_2 [12]; поляроны и биполяроны являются глубокими ловушками для электронов и дырок в HfO_2 [13]; легирование TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 атомами Al или Ga приводит к

созданию в этих материалах дырочных ловушек [14]. Захваченная на ловушку дырка способствует ослаблению (разрыву) химической связи с ближайшими атомами. В работе [15] показано, что захват дырки на кислородную вакансию в HfO_2 , ZrO_2 значительно понижает ее энергию активации. Поэтому, наряду с локальным Джоулевым нагревом [10], захват дырок на ловушки может способствовать увеличению ионной проводимости в диэлектриках.

Цель работы – рассмотреть, с учетом механизмов дрейфа и диффузии, дырочно-стимулированный перенос ловушек в диэлектриках; из сравнения эксперимента [16] с расчетом оценить подвижность ловушек с захваченными дырками в Si_3N_4 .

2. Модель. При рассмотрении переноса заряда в диэлектриках, с учетом двухзонной проводимости, как правило, численно, самосогласованно решаются одномерные уравнения Шокли–Рида–Холла и уравнение Пуассона [1–3]. Для описания эволюции электронов, дырок и ловушек для электронов используют следующие уравнения:

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{\partial n}{\partial x} v = -\sigma_n v n (N_n - n_t) + n_t P_n - \sigma_n^r v n p_t, \quad (1)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial x} v = -\sigma_p v p (N_p - p_t) + p_t P_p - \sigma_p^r v p n_t, \quad (2)$$

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = \sigma_n v n (N_n - n_t) - n_t P_n - \sigma_p^r v p n_t, \quad (3)$$

где n , n_t и N_n – концентрации свободных, захваченных на ловушки электронов и общая концентрация ловушек для электронов соответственно, P_n – вероятность ионизации электронных ловушек, σ_n – сечение захвата на ловушку электрона, σ_n^r – сечение рекомбинации электрона с захваченной на ловушку дырки, v – дрейфовая скорость электронов и дырок. Аналогичные величины p , p_t , N_p , P_p , σ_p , σ_p^r вводятся

¹⁾e-mail: nov@isp.nsc.ru

для дырок и дырочных ловушек. Для описания потока ловушек с захваченными дырками J_p используем выражение:

$$J_p = \mu F p_t + D \frac{\partial p_t}{\partial x}, \quad (4)$$

где μ , D – подвижность и коэффициент диффузии ловушек соответственно, F – электрическое поле. Величины μ и D экспоненциально зависят от энергии активации.

В настоящей работе приняты следующие допущения: энергия активации ловушки после захвата на ловушку дырки значительно уменьшается и поэтому перемещением ловушки до захвата дырки пренебрегаем; электрические поля являются достаточно слабыми, чтобы заметно изменять энергию активации ловушки и поэтому здесь рассматриваем линейную зависимость дрейфовой составляющей потока ловушек от электрического поля. Под дрейфом ловушки, по аналогии с [6–9], понимается такая локальная перестройка атомов вблизи ловушки, после которой ловушка с захваченной дыркой оказывается ближе к электроду с отрицательным потенциалом. Для описания эволюции дырочных ловушек, с учетом их дрейфа и диффузии, необходимо рассмотреть два уравнения, одно из которых описывает изменение концентрации “подвижных” ловушек с захваченными дырками, другое – “неподвижных” нейтральных (p_t^0).

Уравнение неразрывности для ловушек с захваченными дырками

$$\frac{\partial p_t}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} J_p = \sigma_p v p p_t^0 - p_t P_p - \sigma_n^r v n p_t, \quad (5)$$

для нейтральных ловушек

$$\frac{\partial p_t^0}{\partial t} = -\sigma_p v p p_t^0 + p_t P_p + \sigma_n^r v n p_t. \quad (6)$$

Учитывая, что $p_t^0 = N_p - p_t$, и подставляя p_t^0 в (5), а также складывая уравнения (5) и (6), можно получить другие, более близкие по форме к (1)–(3) уравнения для эволюции p_t и N_p , которые далее будут использоваться в расчетах:

$$\frac{\partial p_t}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} J_p = \sigma_p v p (N_p - p_t) - p_t P_p - \sigma_n^r v n p_t, \quad (7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} N_p = \frac{\partial}{\partial x} J_p. \quad (8)$$

Чтобы учесть неоднородное электрическое поле в диэлектрике, вводится уравнение Пуассона [1–3]:

$$\frac{\partial F}{\partial x} = -\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = e \frac{(n_t + n - p_t - p)}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (9)$$

где U – потенциал, e – заряд электрона, ε_0 – электрическая постоянная, ε – низкочастотная диэлектрическая проницаемость. За исключением σ_n , σ_n^r , σ_p , σ_p^r , N_n все вышеуказанные переменные являются функциями координаты и времени.

Часто, и в настоящей работе в том числе, для описания вероятностей ионизации P_n и P_p используют модель многофононной ионизации ловушек [17], которая показала хорошее согласие с экспериментом [1–3]. В рамках этой модели вероятность ионизации ловушки дается выражением

$$P = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp \left[\frac{n W_{\text{ph}}}{2kT} - S \coth \frac{W_{\text{ph}}}{2kT} \right] \times \\ \times I_n \left(\frac{S}{\sinh(W_{\text{ph}}/2kT)} \right) P_i(W_t + n W_{\text{ph}}), \\ P_i(W) = \frac{eF}{2\sqrt{2m^*W}} \exp \left(-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar eF} W^{3/2} \right), \\ S = \frac{W_{\text{opt}} - W_t}{W_t}, \quad (10)$$

где W_t , W_{opt} – термическая и оптическая энергия ионизации ловушки соответственно, W_{ph} – энергия фонона, m^* – эффективная масса носителя, T – температура, k – постоянная Больцмана. Из уравнения (10) следует, что время жизни ловушки с захваченной дыркой $\tau \sim 1/P$. В электрическом поле ловушка после захвата дырки успеет переместиться на расстояние

$$L = \tau \mu F \sim \mu F / P, \quad (11)$$

которое будет экспоненциально уменьшаться с увеличением F .

Для (9) граничным условием является значение поляризующего импульса напряжения (U_p). Для инжекционных токов из Si-подложки ($j_{\text{Si}}^{\text{inj}}$) или металла ($j_{\text{M}}^{\text{inj}}$) наиболее часто (и в данной работе) используют механизм Фаулера–Нордгейма, откуда следуют граничные условия для (1), (2) – $n(0, t)$ и $p(0, t)$ в зависимости от полярности U_p : $j_{\text{Si}}^{\text{inj}}/ev$ или $j_{\text{M}}^{\text{inj}}/ev$.

3. Влияние переноса ловушек на проводимость Si_3N_4 . Описание эксперимента [16]. В работе [16] экспериментально, при комнатной температуре, изучались зависимости тока j от среднего электрического поля $\bar{F} = U_p/d$, где d – толщина пленки Si_3N_4 , в структурах Кремний–Нитрид кремния–Металл (КНМ). В КНМ-структурах использовали пленки Si_3N_4 различной толщины $d = 22\text{--}310$ нм. По истечению 2 мин после воздействия U_p , в КНМ-структурах измеряли электрический ток (рис. 1, толстые линии). Здесь для сопоставления эксперимента

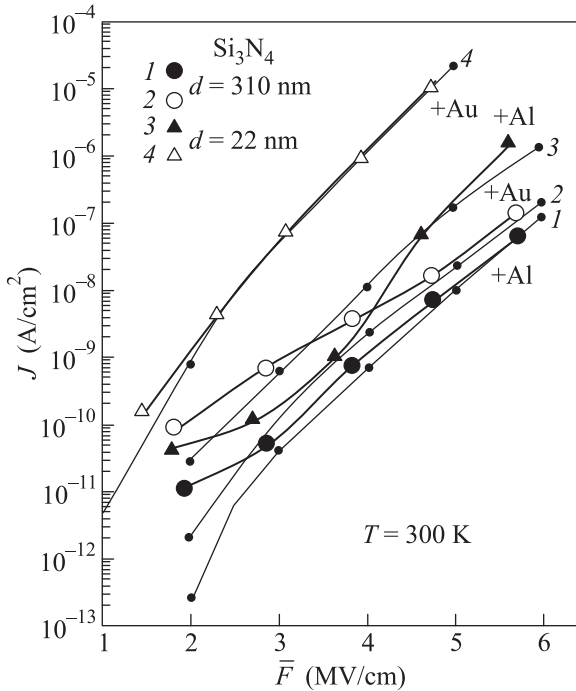


Рис. 1. Сравнение зависимостей плотностей тока J от среднего электрического поля \bar{F} в КНМ-структурах при положительном потенциале на металлах Au, Al. Толстые линии – эксперимент [16], тонкие – расчет, выполненный для следующих параметров ловушек: $W_t = 1.6$ эВ, $W_{opt} = 3.2$ эВ, $W_{ph} = 0.06$ эВ, $N_{ini} = 3.2 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$, $\sigma = 2 \cdot 10^{-15}$ см 2 . Расчеты 1, 2 выполнены без учета перемещения ловушек в Si $_3$ N $_4$; 3, 4 – с учетом дрейфа и диффузии ловушек в Si $_3$ N $_4$: $\mu = 3 \cdot 10^{-15}$ см 2 /(В·с), $D = 1.2 \cdot 10^{-16}$ см 2 /с, $N_{min} = 8.5 \cdot 10^{-19}$ см $^{-3}$. Увеличение среднего электрического поля в КНМ-структурах на 1 МВ/см происходило через каждые 2 мин

с расчетом использована плотность тока $J = j/S$, где $S = 1.27 \cdot 10^{-2}$ см 2 , j – электрический ток [16]. После этого происходило увеличение электрического поля на 1 МВ/см [16]. Процедуру “увеличение электрического поля – измерение” повторяли в диапазоне полей от 2 до 5 МВ/см (см. рис. 1). Благодаря использованию в данной работе металлов Au и Al с работой выхода для электронов 5 и 4 эВ соответственно, удалось контролировать инжекцию электронов и дырок в КНМ-структурах при заданной полярности на металле. Экспериментально [16] было установлено, что при положительном потенциале на золотом контакте (+Au), проводимость в тонких пленках Si $_3$ N $_4$ (22 нм) увеличивалась (примерно на два порядка) по сравнению с +Al (см. рис. 1). Исключительная роль дырок в проводимости Si $_3$ N $_4$ также была отмечена в других работах [18, 19].

Описание расчета. На рис. 2 изображена энергетическая диаграмма КНМ-структуры при положительном потенциале на Au, j_n , j_p , J_p – потоки электронов, дырок и дырочных ловушек соответственно

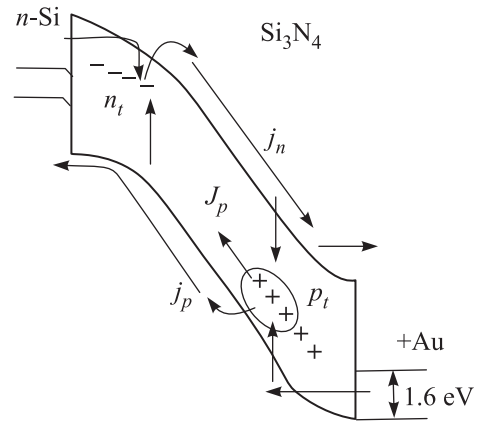


Рис. 2. Энергетическая диаграмма КНМ-структуры при положительном потенциале на Au, j_n , j_p , J_p – потоки электронов, дырок и дырочных ловушек соответственно

жительном потенциале на металлическом электроде (Au). Барьер для дырок на границе Si $_3$ N $_4$ /Au составляет 1.6 эВ (см. рис. 2), а на границе Si $_3$ N $_4$ /Al – 2.5 эВ [20]. В настоящей работе будем предполагать, что подвижность и коэффициент диффузии ловушек имеют постоянные значения в заданном диапазоне электрических полей, ловушки могут перемещаться только внутри пленки Si $_3$ N $_4$, а электронные и дырочные ловушки имеют одну и ту же природу (Si-Si связь [11]) и имеют одинаковые параметры [3]: W_t , W_{opt} , W_{ph} , $\sigma_p = \sigma_n = \sigma$, $N_p = N_n = N$, в начальный момент времени $N = N_{ini}$, где N_{ini} – начальная концентрация ловушек, $\sigma_n^r = \sigma_p^r = 5 \cdot 10^{-13}$ см 2 [1–3]. Для ограничения перемещения p_t в пленке Si $_3$ N $_4$ вводится дополнительный параметр N_{min} . Смысл параметра N_{min} состоит в том, что он определяет минимально возможную концентрацию ловушек в Si $_3$ N $_4$ и, возможно, характеризуется природой химической связи атомов в диэлектрике. Перенос ловушек из какой-либо области пленки Si $_3$ N $_4$ прекращается, если в этой области концентрация N становится меньше N_{min} . При расчете тока Фаулера–Нордгейма за время действия U_p пренебрегали изменением состава пленки в Si $_3$ N $_4$, на границах Si $_3$ N $_4$ /Si и Si $_3$ N $_4$ /Au(Al). Для v и ϵ_{SiN} использовались величины 10^7 см/с и 7.5 соответственно [1–3].

Сравнение эксперимента с расчетом для толстых (310 нм) пленок Si $_3$ N $_4$. На рис. 1 (кружочки) показаны экспериментальные зависимости $J(\bar{F})$ из [16] и их расчет (1, 2) для КНМ-структур с толстым (310 нм) слоем Si $_3$ N $_4$. На этом этапе предполагали, что эф-

факты перемещения ловушек не дают существенного вклада в расчет, и их не учитывали.

Наилучшее согласие с экспериментом для высоких электрических полей (более 4 МВ/см) получено при следующих параметрах ловушек: $W_t = 1.6$ эВ, $W_{opt} = 3.2$ эВ, $W_{ph} = 0.06$ эВ, $N_{ini} = 3.2 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$, $\sigma = 2 \cdot 10^{-15}$ см 2 .

В слабых электрических полях (менее 4 МВ/см) расчеты неудовлетворительно согласуются с экспериментом, и, возможно, это связано с необходимостью учитывать инжекцию носителей из контактов не в разрешенную зону (механизм Фаулера–Нордгейма), а на ловушки в запрещенной зоне диэлектрика [21].

Сравнение эксперимента с расчетом для тонких (22 нм) пленок Si $_3$ N $_4$. Расчет для КНМ-структур с тонким (22 нм) слоем Si $_3$ N $_4$, с параметрами из предыдущего расчета, без учета дрейфа и диффузии ловушек, показал что увеличение проводимости при +Au по сравнению с +Al происходит примерно в восемь раз. В эксперименте [16] увеличение проводимости при +Au по сравнению с +Al в КНМ-структурах происходило примерно в сто раз (см. рис. 1). В настоящей работе такое увеличение проводимости связывается с дырочно-стимулированным переносом ловушек. На рис. 1 тонкими линиями 3 и 4 показаны расчетные $J(\bar{F})$ зависимости с учетом дрейфа и диффузии ловушек в КНМ-структурах с +Al и +Au соответственно. Здесь наряду с параметрами ловушек, определенными в предыдущем расчете, вводятся дополнительные: $\mu = 3 \cdot 10^{-15}$ см 2 /(В·с), $D = 1.2 \cdot 10^{-16}$ см 2 /с, $N_{min} = 8.5 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$. На рис. 3 показаны распределения в пленке Si $_3$ N $_4$ при +Au, через двухминутные промежутки времени: (а) – N , (б) – n_t и p_t , (с) – F . Так как внешнее электрическое поле возрастает со временем, то оно всегда превосходит поле, создаваемое p_t и n_t . Поэтому направление дрейфового потока p_t не изменяется со временем. В то же время направление диффузионной составляющей потока p_t зависит от градиента p_t . Как показывает расчет, в слабых электрических полях (менее 2 МВ/см) перемещение дырочных ловушек вглубь пленки Si $_3$ N $_4$ является значительным (кривая 2 на рис. 3б). В сильных электрических полях (более 2 МВ/см) смещение p_t вглубь пленки Si $_3$ N $_4$ является небольшим (11), поскольку ловушки с захваченными дырками от места их скопления (пик K1 на рис. 3б) из области низких электрических полей (кривые 3, 4 на рис. 3с) перемещаются в область высоких электрических полей, в которых велика вероятность выброса дырки из ловушки. Этот процесс “захват дырки” – “смещение ловушки” – “выброс дырки” вызы-

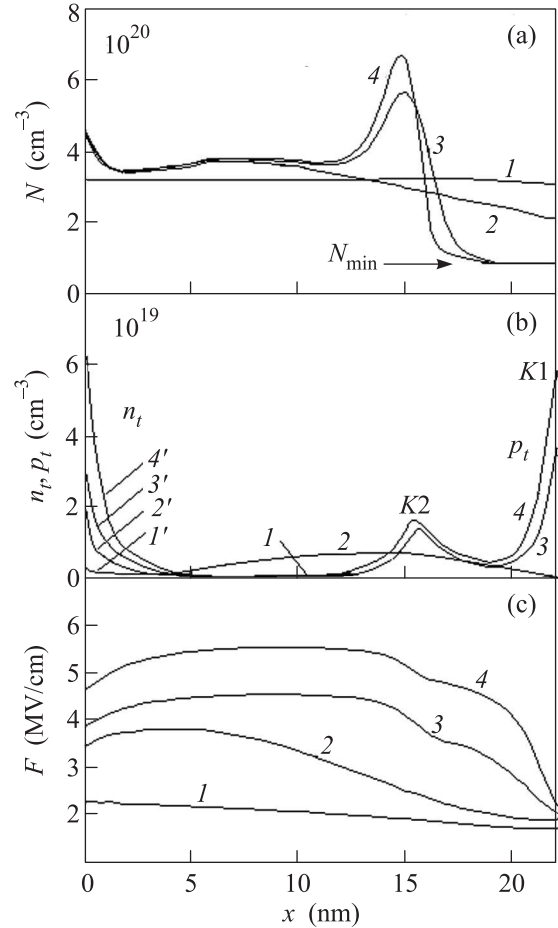


Рис. 3. Расчет распределений в Si $_3$ N $_4$ через промежутки времени (2 мин) после увеличения среднего электрического поля на 1 МВ/см в КНМ-структуре общей концентрации N ловушек (а), ловушек с захваченными электронами $1', 2', 3', 4' - n_t$ и дырками $1, 2, 3, 4 - p_t$ (б) и электрического поля F (с). Параметры ловушек в Si $_3$ N $_4$: $W_t = 1.6$ эВ, $W_{opt} = 3.2$ эВ, $W_{ph} = 0.06$ эВ, $N_{ini} = 3.2 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$, $\sigma = 2 \cdot 10^{-15}$ см 2 , $\mu = 3 \cdot 10^{-15}$ см 2 /(В·с), $D = 1.2 \cdot 10^{-16}$ см 2 /с, $N_{min} = 8.5 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$. В качестве металла в КНМ-структуре использовано Au, толщина Si $_3$ N $_4$ – 22 нм. Нуль по оси x соответствует границе Si/Si $_3$ N $_4$

вает возрастание N в глубине пленки Si $_3$ N $_4$ (кривые 3, 4 на рис. 3а). В свою очередь, рост N вызывает увеличение захвата в этой области дырок (пик K2 на рис. 3б). Увеличение электрического поля вблизи границ Si/Si $_3$ N $_4$ и Si $_3$ N $_4$ /Au за счет смещения пика K2 на величину Δx (Δx – расстояние от пика K2 до границы Si $_3$ N $_4$ /Au) составляет

$$\Delta F_{Si/Si_3N_4} = \bar{F} + 2F_{K2}(\Delta x/d),$$

$$\Delta F_{Si_3N_4/Au} = \bar{F} + 2F_{K2}(\Delta x/d - 1),$$

где F_{K2} – электрическое поле, создаваемое пиком $K2$ (см. рис. 3b). Следовательно, $F_{Si/Si_3N_4} > F_{Si_3N_4/Au}$ (см. рис. 3c). Постепенное увеличение со временем Δx , связанное с дрейфом ловушек, приводит к увеличению электрического поля на границах Si/Si_3N_4 и Si_3N_4/Au и к возрастанию инжекционных токов. Именно этот факт объясняет увеличение проводимости (тока) в тонких пленках (22 нм) Si_3N_4 при $+Au$ по сравнению с $+Al$ (см. рис. 1).

Наиболее критичным параметром в расчетах является N_{min} . Если этот параметр выбрать гораздо меньше $8.5 \cdot 10^{-19} \text{ см}^{-3}$, то в сильных электрических полях (5 МВ/см) по истечении времени воздействия U_p пик $K1$ (см. рис. 3b) будет практически отсутствовать; в то же время, пик $K2$ будет значительно больше. Таковую ситуацию можно сравнить с эффектом “положительной обратной связи” из электротехники, приводящей к резкому возрастанию электрического тока в цепи и “пробую” диэлектрика.

4. Заключение. В работе предложен дырочно-стимулированный механизм переноса ловушек в диэлектриках. Рассмотренный механизм позволяет объяснять увеличение проводимости в диэлектрических пленках, если в переносе заряда участвуют дырки. Сопоставление эксперимента из работы [16] с расчетом позволило определить подвижность ловушек с захваченными дырками в Si_3N_4 , которая составила $3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$.

1. Ю. Н. Новиков, В. А. Гриценко, К. А. Насыров, Письма в ЖЭТФ **89**, 599 (2009).
2. К. А. Насыров, Ю. Н. Новиков, В. А. Гриценко, С. Ю. Юнс, Ч. В. Ким, Письма в ЖЭТФ **77**, 455 (2003).
3. Yu. N. Novikov, J. Appl. Phys. **117**, 154103 (2015).

4. D. S. Jeong, H. Schroeder, and R. Waser, Phys. Rev. B **79**, 195317 (2009).
5. J.-H. Hur, K. M. Kim, M. Chang, S. R. Lee, D. Lee, C. B. Lee, M.-J. Lee, Y.-B. Kim, C.-J. Kim, and U.-I. Chung, Nanotechnology **23**, 225702 (2012).
6. J.-H. Hur, M.-J. Lee, C. B. Lee, Y. B. Kim, and C. J. Kim, Phys. Rev. B **82**, 155321 (2010).
7. C. Hu, Q. Wang, S. Bai, M. Xu, D. He, D. Lyu, and J. Qi, Appl. Phys. Lett. **110**, 073501 (2017).
8. N. Capron, P. Broqvist, and A. Pasquarello, Appl. Phys. Lett. **91**, 192905 (2007).
9. S. Asanuma, H. Akoh, H. Yamada, and A. Sawa, Phys. Rev. B **80**, 235113 (2009).
10. J. S. Lee, S. Lee, and T. W. Noh, Appl. Phys. Rev. **2**, 031303 (2015).
11. V. A. Gritsenko, T. V. Perevalov, O. M. Orlov, and G. Ya. Krasnikov, Appl. Phys. Lett. **109**, 062904 (2016).
12. H. H. Pham and L.-W. Wang, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 541 (2015).
13. M. Kaviani, J. Strand, V. V. Afanas'ev, and A. L. Shluger, Phys. Rev. B **94**, 020103 (2016).
14. C. Gionco, S. Livraghi, S. Maurelli, E. Giamello, S. Tosoni, V. C. Di, and G. Pacchioni, Chem. Mater **27**(11), 3936 (2015).
15. W. Zhang, W.-Z. Chen, J.-Y. Sun, and Z.-Y. Jiang, Chin. Phys. B **22**, 016601 (2013).
16. D. J. DiMaria and P. C. Arnett, IBM J. Research and Development **21**, 227 (1977).
17. S. S. Makram-Ebeid and M. Lannoo, Phys. Rev. B **25**, 6406 (1982).
18. Z. A. Weinberg, Appl. Phys. Lett. **29**, 617 (1976).
19. B. H. Yun, Appl. Phys. Lett. **27**, 256 (1975).
20. V. A. Gritsenko, E. E. Meerson, and Yu. N. Morokov, Phys. Rev. B **57**, R2081 (1997).
21. К. А. Насыров, С. С. Шаймеев, В. А. Гриценко, Дж. Х. Хан, С. В. Ким, Дж.-В. Ли, ЖЭТФ **129**, 926 (2006).