

Многофононная ионизация глубоких центров в аморфном нитриде кремния: эксперимент и численное моделирование

К. А. Насыров, Ю. Н. Новиков⁺, В. А. Гриценко⁺¹⁾, С. Ю. Юн^{* 2)}, Ч. В. Ким^{*2)}

Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

⁺ Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

^{*} Samsung Advanced Institute of Technology, Suwon 440-600, Korea

Поступила в редакцию 3 марта 2003 г.

В широком диапазоне электрических полей и температур экспериментально исследована проводимость аморфного нитрида кремния. Результаты эксперимента находятся в количественном согласии с теорией многофононной ионизации глубоких центров для биполярной модели проводимости. Наилучшее согласие между экспериментом и расчетом получено при одинаковых параметрах электронных и дырочных глубоких центров.

PACS: 77.22.Jp, 77.55.+f, 77.84.Bw

Большинство аморфных диэлектриков, таких как Si_3N_4 , Ce_3N_4 , BN , Ta_2O_5 , HfO_2 , Y_2O_3 , TiO_2 и т.д., содержат высокую плотность глубоких центров (ловушек). Проводимость таких диэлектриков в сильных электрических полях ($10^6 \div 10^7$ В/см) ограничивается ионизацией глубоких центров. Наиболее изученным диэлектриком с точки зрения механизма переноса заряда является нитрид кремния.

Аморфный нитрид кремния (Si_3N_4) имеет высокую плотность ($> 10^{19}$ см⁻³) электронных и дырочных ловушек с гигантским временем удержания электронов и дырок в локализованном состоянии (> 10 лет при 300 К) [1]. В настоящее время общепринятым считается, что ионизация глубоких центров в Si_3N_4 ограничивается эффектом Френкеля [2–5]. Однако в работах [4–8] было продемонстрировано, что интерпретация проводимости Si_3N_4 в рамках модели Френкеля дает anomalously малое значение частотного фактора $\nu \approx 10^6 \div 10^9$ с⁻¹. В оригинальной статье Френкеля частотный фактор оценивается на уровне $\nu \approx 10^{15}$ с⁻¹ [9]. Кроме того, формальное согласие с модифицированной моделью Френкеля, учитывающей туннельную ионизацию, может быть получено только при anomalously большом значении эффективной туннельной массы $m^* = 4m_e$ [8]. В то же время эксперимент дает величину эффективной туннельной массы в нитриде кремния, близкой к $m^* = 0.4m_e$ [10]. В отличие от диэлектриков, ионизация глубоких центров в полупроводниках интерпретируется в рамках теории многофононной ионизации [11].

В [8] экспериментальные результаты по проводимости МНОП (метал–нитрид–оксид–полупроводник) структур количественно сравнивались с теорией многофононной ионизации для монополярной модели проводимости, учитывающей лишь инжекцию электронов из кремния, и не учитывающую инжекцию дырок из металла, рис.1а. В настоящей же работе

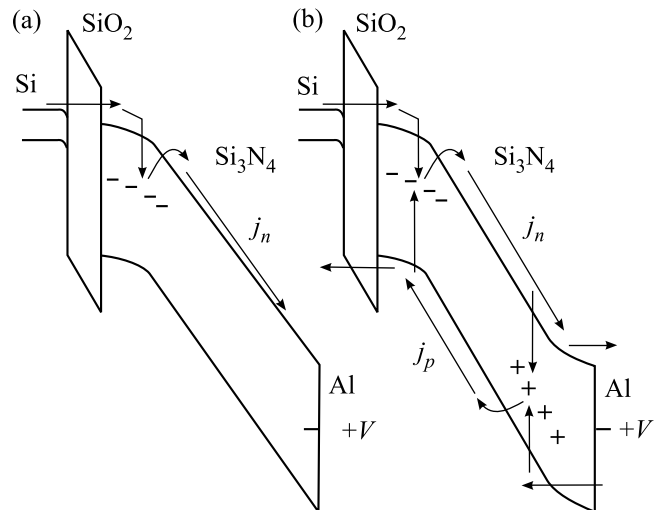


Рис.1. Энергетическая диаграмма для (а) монополярной и (б) биполярной модели проводимости МНОП структуры при положительном напряжении на алюминиевом электроде. Символом (–) помечены захваченные на ловушки электроны, символом (+) – захваченные на ловушки дырки

результаты эксперимента сопоставляются с более общей биполярной моделью, в которой рассматри-

¹⁾ e-mail: grits@isp.nsc.ru

²⁾ S. Y. Yoon, C. W. Kim.

вается инжекция электронов из кремния, дырок из металла и рекомбинация свободных электронов с локализованными дырками и свободных дырок с локализованными электронами, рис.1б. Целью настоящей работы является экспериментальное изучение механизма переноса заряда в Si_3N_4 в широком диапазоне температур и полей и количественное сопоставление эксперимента с расчетом, основанным на биполярной модели проводимости и многофононном механизме ионизации ловушек в нитриде кремния.

Образцы МНОП структур изготавливались на кремниевой подложке p -типа с сопротивлением $20\Omega\cdot\text{см}$, выращенной методом Чохральского. Тонкий, туннельно-прозрачный окисел толщиной 18 \AA выращивался при температуре 760°C . Нитрид кремния толщиной 670 \AA был получен при температуре 700°C методом осаждения в реакторе пониженного давления. Соотношение $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ составляло 0.1. Алюминиевые электроды площадью $5 \cdot 10^{-3}\text{ см}^2$ напылялись через маску.

Экспериментально были измерены вольт-амперные характеристики (рис.2) при разных

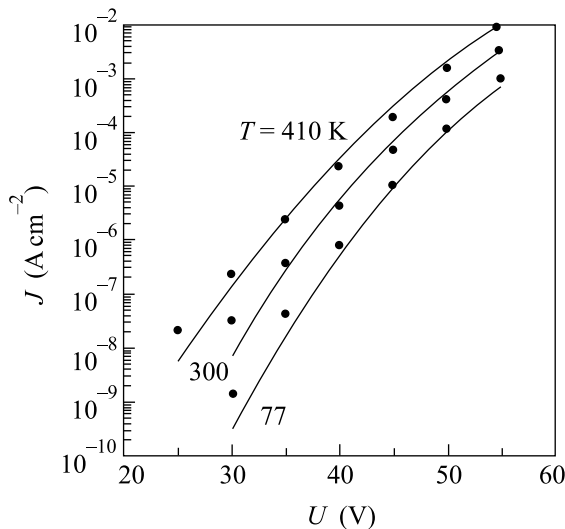


Рис.2. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (сплошные линии) вольт-амперные зависимости для модели многофононной ионизации ловушек в Si_3N_4 при положительном напряжении на алюминиевом электроде. Расчет выполнен для одинаковых параметров электронных и дырочных ловушек $\sigma^e = \sigma^h = \sigma_r = 5 \cdot 10^{-13}\text{ см}^2$, $W_t^e = W_t^h = W_t = 1.7\text{ эВ}$, $W_{\text{opt}}^e = W_{\text{opt}}^h = W_{\text{opt}} = 2.7\text{ эВ}$, $W_{ph}^e = W_{ph}^h = W_{ph} = 0.045\text{ эВ}$, $N_t^e = N_t^h = N_t = 7 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$

температурах и температурные зависимости тока (рис.3) для разных напряжений. Эксперименталь-

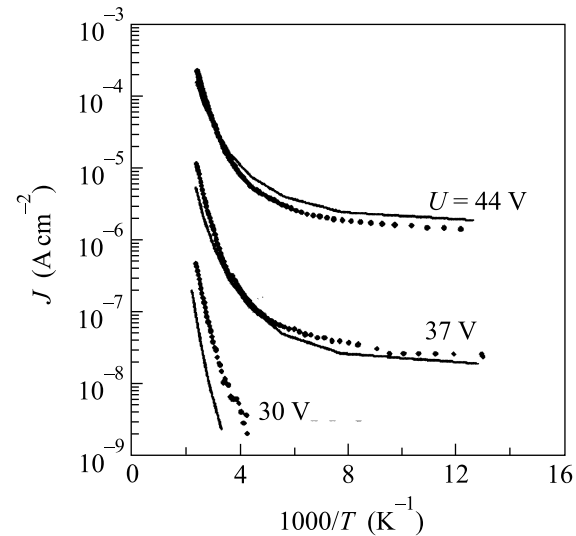


Рис.3. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (сплошные линии) температурные зависимости тока для модели многофононной ионизации ловушек для положительного напряжения на алюминиевом электроде. Расчет проводился при одинаковых параметрах электронных и дырочных ловушек $\sigma^e = \sigma^h = \sigma_r = 5 \cdot 10^{-13}\text{ см}^2$, $W_t^e = W_t^h = W_t = 1.7\text{ эВ}$, $W_{\text{opt}}^e = W_{\text{opt}}^h = W_{\text{opt}} = 2.7\text{ эВ}$, $W_{ph}^e = W_{ph}^h = W_{ph} = 0.045\text{ эВ}$, $N_t^e = N_t^h = N_t = 7 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$

ные зависимости были получены в криостате, охлаждаемом жидким азотом, с контролируемой температурой в диапазоне $77\text{--}450\text{ К}$. Вольт-амперные характеристики измерялись при изменении напряжения со скоростью 0.02 В/с . Скорость нагрева образцов составляла $\sim 5\text{ К/мин}$. Все измерения проводились для положительных напряжений на затворе. При такой полярности напряжения имеет место как инжекция электронов из кремниевой подложки, так и инжекция дырок из алюминия.

Для сопоставления с экспериментом использовалась одномерная биполярная модель проводимости Si_3N_4 . Ранее подобная модель использовалась в работе [12]. Перенос заряда описывался с помощью уравнения Шокли-Рида-Холла и уравнения Пуассона, учитывающего неоднородное распределение электрического поля в нитриде кремния:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{\partial j(x,t)}{\partial x} - \sigma^e \nu n(x,t) (N_t^e - n_t(x,t)) + n_t(x,t) P(x,t) - \sigma_r \nu n(x,t) p_t(x,t), \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_t(x,t)}{\partial t} = \sigma^e \nu n(x,t) (N_t^e - n_t(x,t)) - n_t(x,t) P(x,t) - \sigma_r \nu n(x,t) n_t(x,t), \quad (2)$$

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{\partial j_p(x,t)}{\partial x} - \sigma^h \nu p(x,t) (N_t^h - p_t(x,t)) +$$

$$+p_t(x, t)P(x, t) - \sigma_r \nu p(x, t)n_t(x, t), \quad (3)$$

$$\frac{\partial p_t(x, t)}{\partial t} = \sigma^h \nu p(x, t)(N_t^h - p_t(x, t)) - p_t(x, t)P(x, t) - \sigma_r \nu p(x, t)n_t(x, t), \quad (4)$$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = -e \frac{(n_t(x, t) - p_t(x, t))}{\varepsilon \varepsilon_0}. \quad (5)$$

Здесь n и n_t – концентрации свободных и захваченных электронов, p и p_t – концентрации свободных и захваченных дырок, соответственно, N_t^e и N_t^h – концентрация электронных и дырочных ловушек, $F(x, t)$ – локальное электрическое поле, e – заряд электрона, $\sigma^{e,h}$ – сечение захвата ловушки, σ_r – сечение рекомбинации между свободными и захваченными носителями противоположного знака, v – дрейфовая скорость, $\varepsilon = 7.5$ – низкочастотная диэлектрическая проницаемость Si_3N_4 . В настоящей работе для сечения захвата и сечения рекомбинации в нитриде кремния использовались значения $\sigma^e = \sigma^h = \sigma_r = 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$ [6, 7, 13]. Дрейфовая скорость электронов связана с плотностью тока соотношением $j = env$. Для вероятности ионизации P ловушки в Si_3N_4 использовалась модель многофононной ионизации [11, 14]:

$$P = \frac{eF}{2\sqrt{2m^*W_{\text{opt}}}} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*}}{3\hbar eF} W_{\text{opt}}^{3/2} + 4\frac{m^*}{\hbar^2} \frac{W_{ph}}{F^2} W_{\text{opt}}(W_{\text{opt}} - W_t) \coth \frac{W_{ph}}{2T}\right), \quad (6)$$

где W_{opt} , W_t – оптическая и термическая энергии ионизации ловушки, W_{ph} – энергия фонона, m^* – эффективная масса носителя. При моделировании выбирались одинаковые эффективные массы для электронов и дырок, равные $0.5m_0$ (где m_0 – масса свободного электрона). Электронная и дырочная инжекции, соответственно, из кремниевой подложки и алюминиевого электрода рассчитывалась на основе механизма Фаулера–Нордгейма.

Нами были проведены две серии экспериментов, в одной из которых регистрировалась вольт-амперная характеристика при фиксированной температуре образца, а во второй серии – зависимость тока через МНОП от температуры при постоянном приложенном напряжении. Вольт-амперные характеристики (рис.2) были измерены при температурах $T = 77 \text{ К}$, 300 К , 410 К в диапазоне напряжений $30\text{--}55 \text{ В}$, что соответствует средним электрическим полям в нитриде кремния $\sim (4 - 8) \cdot 10^6 \text{ В/см}$. Из рисунка видно, что величина тока экспоненциально возрастает с увеличением напряжения на алюминиевом электроде.

Температурные зависимости тока были измерены в диапазоне температур $77\text{--}410 \text{ К}$ для напряжений $44, 37, 30 \text{ В}$ и построены в аррениусовских координатах $\ln(j) - T^{-1}$ (рис.3). Из рисунка видно, что ток слабо зависит от температуры при $T < 200 \text{ К}$. Слабая зависимость тока от температуры свидетельствует о туннельном механизме ионизации ловушек. Такое же поведение измеренных токов от температуры наблюдалось ранее в работах [2, 3].

При низких температурах основным механизмом ионизации ловушек является прямое туннелирование носителей через треугольный барьер без участия фононов. Вероятность ионизации в присутствии электрического поля дается выражением [15]

$$P = \frac{eF}{2\sqrt{2m^*W_{\text{opt}}}} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*}}{3\hbar eF} W_{\text{opt}}^{3/2}\right). \quad (7)$$

Минимальное поле F_{min} , необходимое для такого туннелирования, определяются из соотношения

$$F_{\text{min}} = \frac{2\omega\sqrt{2m^*W_{ph}}}{e}, \quad (8)$$

где ω – частота колебаний “ядра” ловушки, которая может быть оценена из выражения $\omega \approx W_{ph}/\hbar$. Оценка дает $F_{\text{min}} = 5 \cdot 10^6 \text{ В/см}$.

На рис.4 для температуры $T = 77 \text{ К}$ и электрических полей более $5 \cdot 10^6 \text{ В/см}$ построена экспери-

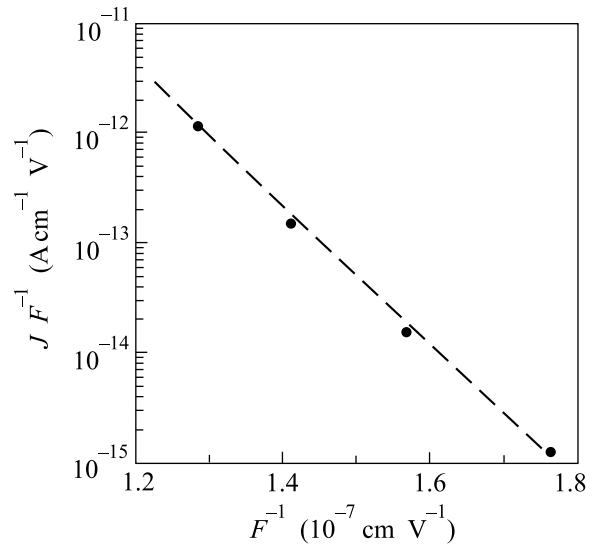


Рис.4. Экспериментальная зависимость j/F от $1/F$ для температуры $T = 77 \text{ К}$ построенная в полулогарифмическом масштабе

ментальная вольт-амперная характеристика в координатах $\ln(j/F)$ от $1/F$. На рис.4 отложено среднее

поле $F = V/d$ (V – напряжение, d – толщина нитрида). В этих координатах наблюдается спрямление экспериментальной зависимости. По наклону зависимости была оценена оптическая энергия ловушки $W_{\text{opt}} = 2.5$ эВ для $m^* = 0.5$.

Установлено, что наилучшее согласие с экспериментом достигается для одинаковых параметров электронных и дырочных ловушек: $W_t^e = W_t^h = W_t = 1.7$ эВ, $W_{\text{opt}}^e = W_{\text{opt}}^h = W_{\text{opt}} = 2.7$ эВ, $W_{ph}^e = W_{ph}^h = W_{ph} = 0.045$ эВ, $N_t^e = N_t^h = N_t = 7 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$. Рассчитанные вольт-амперные характеристики для температур 77 К, 300 К, 410 К показаны на рис.2 (сплошные линии) а температурные зависимости тока для напряжений U (44, 37, 30 В) на алюминиевом электроде – на рис.3 (сплошные линии). Для напряжений меньше 35 В наблюдалось наибольшее расхождение расчета с экспериментом. Это расхождение можно объяснить медленной релаксацией тока в нитриде кремния, природа которой остается не выявленной [16]. Величина $W_{\text{opt}} = 2.5$ эВ, оцененная по наклону вольт-амперной характеристики (рис.4), оказалась меньше величины $W_{\text{opt}} = 2.7$ эВ, полученной из точного моделирования эксперимента (рис.2 и рис.3). Это небольшое расхождение может быть объяснено тем, что в первом случае при оценке вероятности ионизации ловушки использовалось среднее значение электрического поля ($F = V/d$), а во втором случае – локальное (зависящее от координаты) электрическое поле, полученное в результате точного решения уравнения Пуассона, учитывающего неоднородность захваченного заряда в объеме нитрида кремния.

Таким образом, эксперимент по переносу заряда в нитриде кремния в широком диапазоне электрических полей и температур количественно описывается теорией многофононной ионизации ловушек. Согласие с экспериментом получено для биполярной модели проводимости при одинаковых параметрах (концентрация, сечение захвата, оптическая и термическая энергии ионизации) электронных и дырочных ловушек в нитриде кремния.

Найденная большая разница между термической и оптической энергиями ионизации в рамках многофононной теории ионизации, по-видимому, обусловлена наличием сильного поляронного эффекта в Si_3N_4 . Ранее поляронная модель электронных и дырочных ловушек в Si_3N_4 обсуждалась в [1, 17, 18]. Согласно этой модели, захват электронов и дырок в Si_3N_4 осуществляется на минимальный кластер кремния: Si–Si-связь. Поляронная модель предпола-

гает, что Si–Si-связь, или кремниевый кластер, состоящий из нескольких атомов кремния, является глубоким центром для электронов, глубоким центром для дырок и рекомбинационным центром. Квантовохимическое моделирование Si–Si-связи в Si_3N_4 качественно подтверждает эту гипотезу [19].

Настоящая работа была поддержана Национальной программой Корейского министерства науки и технологии по нанoeлектронике терабитных масштабов. Работа поддержана интеграционным проектом N116 Сибирского отделения Российской академии наук.

1. В. А. Гриценко, *Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП структурах*, М.: Наука 1993.
2. S. M. Sze, J. Appl. Phys. **18**, 2951 (1967).
3. В. А. Гриценко, А. В. Ржанов, Ж. Техн. Физики **46**, 2155 (1976).
4. Ross A. Williams and Moiz M.E. Beguwala, IEEE Transaction on Electron Devices **ED-25**, 1019 (1978).
5. S. Manzini, J. Appl. Phys. **62**, 3278 (1987).
6. В. А. Гриценко, Е. Е. Меерсон, И. В. Травков и др., Микроэлектроника **16**(1), 42 (1987).
7. H. Bachhofer, H. Reisinger, E. Bertagnolli et al., J. Appl. Phys. **89**, 2791 (2001).
8. К. А. Насыров, В. А. Гриценко, М. К. Кирн et al., IEEE Electron Device Lett. **23**, 336 (2002).
9. Я. И. Френкель, ЖЭТФ **8**, 1292 (1938).
10. V. A. Gritsenko, E. E. Meerson, and Yu. N. Morokov, Phys. Rev. **B57**, R2081 (1998).
11. В. Н. Абакумов, В. И. Перель, И. Н. Яснеевич, *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках*, С.-Петербург, Изд. Петербургский институт ядерной физики РАН, 1997.
12. Г. В. Гадияк, М. С. Обрехт, С. П. Сеница, Микроэлектроника **14**, 512 (1985).
13. F. L. Hampton and J. R. Cricchi, Appl. Phys. Lett. **35**, 802 (1979).
14. S. S. Makram-Ebeid and M. Lannoo, Phys. Rev. **B25**, 6406 (1982).
15. С. Д. Ганичев, И. Н. Яснеевич, В. Преттл, ФТТ **39**, 1905 (1997).
16. V. A. Gritsenko, E. E. Meerson, and S. P. Sinitza, Phys. Stat. Sol. (a) **48**, 31 (1978)
17. В. А. Гриценко, П. А. Пундур, ФТТ **28**, 3239 (1986).
18. P. A. Pundur, J. G. Shvalgin, and V. A. Gritsenko, Phys. Stat. Sol. (a) **94**, k701 (1986).
19. V. A. Gritsenko, H. Wong, J. B. Xu et al., J. Appl. Phys. **86**, 3234 (1999).