

04,13

## Многофононный механизм ионизации глубоких центров в $\text{HfO}_2$

© Ю.Н. Новиков

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

E-mail: nov@isp.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 15 октября 2012 г.)

В широком диапазоне электрических полей и температур теоретически изучался механизм переноса заряда в  $\text{HfO}_2$ . Получено согласие экспериментальных данных с результатами расчета, основанными на теории многофононной ионизации глубоких центров.

В настоящее время оксид гафния ( $\text{HfO}_2$ ,  $\epsilon = 25$ ) является основным кандидатом для замены подзатворного диэлектрика из оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ,  $\epsilon = 3.9$ ) в металл-диэлектрик-полупроводник (МДП)-транзисторах интегральных схем [1,2]. Слои из  $\text{HfO}_2$  применяются в качестве запоминающей среды и блокирующего слоя [3,4] во ФЛЭШ-элементах памяти, резистивной памяти [5,6]. Перенос заряда в этих приборах происходит с помощью глубоких центров (ловушек). Для оптимизации токов утечки необходимо знать механизм ионизации ловушек. Проводимость  $\text{HfO}_2$  многими исследователями интерпретируется в рамках модели Пула–Френкеля [1,2]. Однако в работе [1] было установлено, что в рамках модели Пула–Френкеля энергия ловушки в  $\text{HfO}_2$  зависит от температурного диапазона, метода расчета электрического поля, рассматриваемой области электрических полей и толщины пленки  $\text{HfO}_2$ . На основании этого был сделан вывод [1], что модель Пула–Френкеля неприемлема для описания проводимости в  $\text{HfO}_2$  или применима в небольших диапазонах электрических полей. Ранее было показано, что использование эффекта Пула–Френкеля с учетом термически облегченного туннелирования, для описания проводимости  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [7] и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [8], дает нефизические значения параметров ловушек: аномально малое значение частотного фактора ( $10^6 - 10^9 \text{ s}^{-1}$ ), большое значение туннельной массы носителей ( $3 - 5m_0$ ). Цель настоящей работы — впервые показать, что проводимость тонких пленок  $\text{HfO}_2$  может быть описана в рамках многофононной модели ионизации ловушек. Многофононный механизм ионизации глубоких центров широко используется для объяснения различных эффектов в полупроводниках [9–11] и описания переноса заряда в диэлектриках [7,8,12,13]. Для теоретического исследования проводимости  $\text{HfO}_2$  в работе использовались экспериментальные результаты из [1], которые включают в себя: зависимости тока от электрического поля (JF), зависимости тока от температуры (JT).

На рис. 1, а показана энергетическая диаграмма исследуемой  $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  структуры без приложенного напряжения, при положительном потенциале на  $\text{TiN}$ -электроде (рис. 1, б). Для описания переноса заряда в пленках  $\text{HfO}_2$ , как и в работе [1], предполагаем, что в  $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ -структуре: 1) перенос заряда

осуществляется электронами, инжекция дырок из  $\text{TiN}$  в  $\text{HfO}_2$  блокируется по причине большого для них энергетического барьера ( $\sim 2.7 \text{ eV}$ ) на границе  $\text{HfO}_2/\text{TiN}$  (рис. 1, а); 2) проводимость для рассматриваемого диапазона электрических полей и температур ограничена объемом  $\text{HfO}_2$ . Для расчета JF и JT использовались электрические поля в  $\text{HfO}_2$ , экспериментально определенные в работе [1]. Из уравнения для перезарядки ловушек вблизи центроида заряда ( $d_{\text{tun}}$ ):

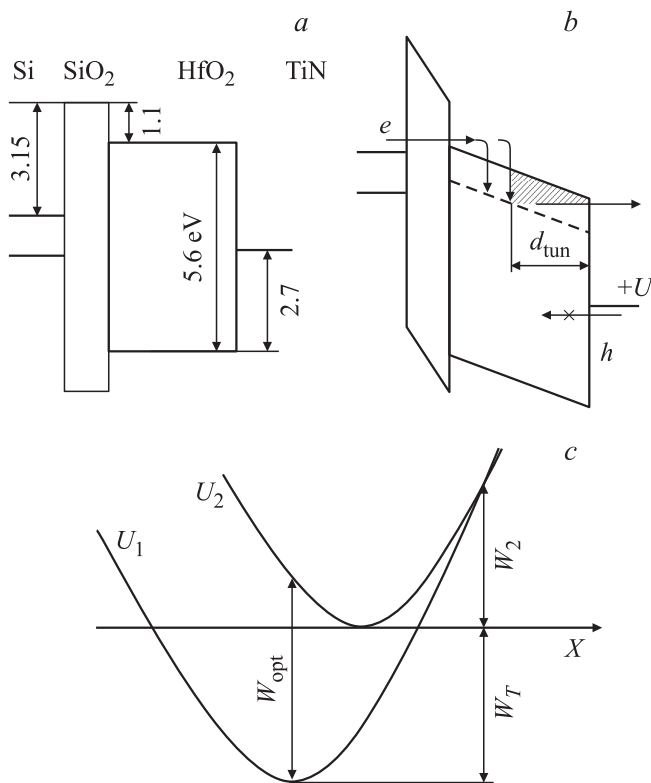
$$\partial n_t / \partial t = \frac{\sigma J}{e} (N_t - n_t) - n_t P(F, T)$$

в стационарном режиме (при  $\partial n_t / \partial t = 0$  и  $N_t \gg n_t$ ) получаем выражение для тока

$$J = \frac{en_t}{\sigma N_t} P(F, T), \quad (1)$$

где  $P(F, T)$ ,  $\sigma$ ,  $N_t$  — темп ионизации, сечение захвата и общая концентрация ловушек соответственно,  $n_t$  — концентрация захваченных на ловушки электронов,  $F$  — электрическое поле,  $T$  — температура,  $e$  — заряд электрона. Отметим, что концентрация захваченных на ловушки электронов ( $n_t$ ) не сильно изменяется в заданном диапазоне электрических полей и температур ( $n_t(F_1)/n_t(F_2) \sim F_1/F_2 \sim 1 \div 3$ ). В то же время  $P(F, T)$  экспоненциально зависит от электрического поля и температуры. Поэтому с точностью до константы ( $en_t/\sigma N_t$ ) измеряемый в эксперименте ток определяется темпом ионизации ловушек в  $\text{HfO}_2$ .

Для расчета  $P(F, T)$  в работе использовалась теория многофононной ионизации ловушек. В рамках этой теории ловушка описывается некоторыми параметрами: энергия фонона  $W_{\text{ph}} = \hbar\omega$ , термическая  $W_T$  и оптическая  $W_{\text{opt}}$  энергия (рис. 1, с). Парабола  $U_1$  соответствует связанному состоянию, а  $U_2$  — ионизованному. Вероятность ионизации ловушки представляет произведение вероятности туннелирования ядра (усредненной по температуре) под соответствующими потенциалами ( $U_1$  и  $U_2$ , рис. 1, с) и вероятности туннелирования электрона через треугольный или трапециевидный барьер (рис. 1, б) в зависимости от электрического поля. В области высоких температур и слабых электрических полей темп ионизации определяется  $W_T$  и  $W_{\text{opt}}$  [9].



**Рис. 1.** Энергетическая диаграмма TiN/HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si-структуры: *a*) без приложенного напряжения, *b*) при положительном потенциале на TiN-электроде, *c*) конфигурационная диаграмма:  $U_2$  — потенциальная энергия ловушки без электрона,  $U_1$  — энергия ловушки с захваченным электроном.

Сочетание величин  $W_T$  и  $W_{opt}$  определяет величину барьера для термической ионизации ( $W_T + W_2$ ) (рис. 1, *c*). Здесь  $W_2 = (W_{opt} - 2W_T)^2 / 4(W_{opt} - W_T)$ . С учетом возможности туннелирования под термами  $U_1$  и  $U_2$  энергия перехода ядра в слабых электрических полях может быть меньше, чем ( $W_T + W_2$ ). В области высоких электрических полей и низких температур ионизация обусловлена туннелированием электрона через треугольный или трапециевидный барьер с энергией, близкой к  $W_{opt}$  [9]. В рамках квантово-механического описания [11] для темпа ионизации ловушки получено следующее выражение:

$$P(F, T) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp \left[ \frac{nW_{ph}}{2kT} - S \operatorname{cth} \frac{W_{ph}}{2kT} \right] \times I_n \left( \frac{S}{\operatorname{sh}(W_{ph}/2kT)} \right) P_i(W_T + nW_{ph}), \quad (2)$$

$$S = \frac{W_{opt} - W_T}{W_{ph}}.$$

Здесь  $I_n$  — модифицированная функция Бесселя,  $k$  — постоянная Больцмана,  $P_i(W)$  описывает вероятность туннелирования электрона. Исследуемые образцы HfO<sub>2</sub> являются достаточно тонкими (3–5 нм), и поэтому

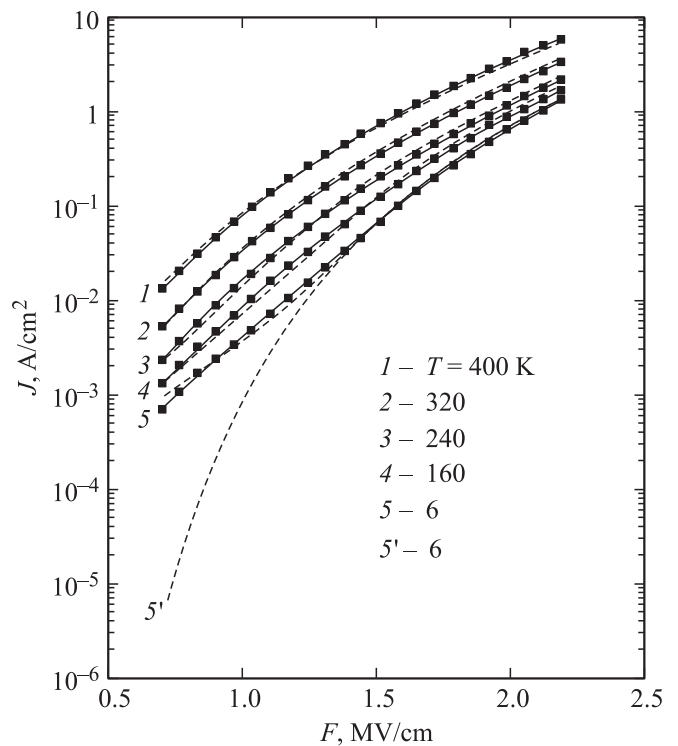
после ионизации ловушки здесь не будет учитываться перезахват на другие ловушки. В случае сильных электрических полей ( $F > W/ed_{tun}$ ) электрон туннелирует через треугольный потенциальный барьер

$$P_i(W) = \frac{eF}{2\sqrt{2m^*W}} \exp \left( -\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar eF} W^{3/2} \right), \quad (3)$$

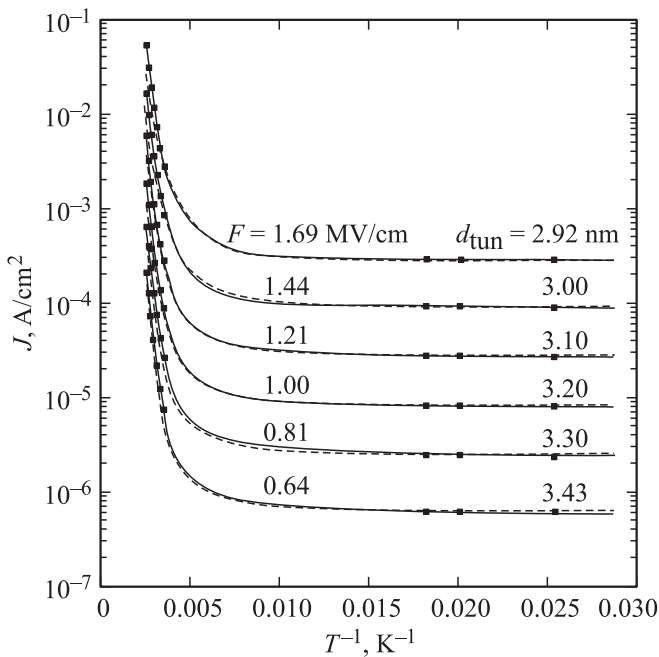
здесь  $m^*$  — туннельная масса электрона. В случае слабых электрических полей ( $F < W/ed_{tun}$ ) электрон туннелирует через трапециевидный барьер из ловушки в металл (рис. 1, *b*)

$$P_i(W) = \frac{eF}{2\sqrt{2m^*W}} \times \exp \left( -\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar eF} (W^{3/2} - (W - eFd_{tun})^{3/2}) \right). \quad (4)$$

На рис. 2 показаны JF-зависимости, измеренные при изменяющемся положительном потенциале на TiN-электроде TiN/HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si-структур (сплошные линии и точки), и те же рассчитанные зависимости с использованием теории многофоновой ионизации ловушек



**Рис. 2.** Сравнение экспериментальных зависимостей тока, в TiN/HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si структуре ( $d_{SiO_2} = 1.1$  нм,  $d_{HfO_2} = 3.0$  нм) от электрического поля (сплошные линии с точками) с расчетом тех же зависимостей с использованием многофоновой теории ионизации ловушек (штриховые линии). В расчетах использованы следующие параметры ловушки:  $W_T = 0.34$  эВ,  $W_{opt} = 0.45$  эВ,  $W_{ph} = 0.03$  эВ,  $m_e = 0.5m_0$ ,  $d_{tun} = 3.0$  нм. Расчет 5' (для  $T = 6$  К) выполнен при условии, что толщина пленки HfO<sub>2</sub> не принимается во внимание.



**Рис. 3.** Сравнение экспериментальных зависимостей тока, в TiN/HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si-структуре ( $d_{\text{SiO}_2} = 1.1 \text{ nm}$ ,  $d_{\text{HfO}_2} = 5.0 \text{ nm}$ ) от температуры (сплошные линии с точками) с расчетом тех же зависимостей с использованием многофононного механизма ионизации ловушек (штриховые линии). В расчетах использованы следующие параметры ловушки:  $W_T = 0.5 \text{ eV}$ ,  $W_{\text{opt}} = 0.8 \text{ eV}$ ,  $W_{\text{ph}} = 0.03 \text{ eV}$ ,  $m_e = 0.5m_0$ . На рисунке показаны изменения  $d_{\text{tun}}$  в зависимости от электрического поля, приложенного к образцу.

(штриховые линии). Зависимости JF измерены на пленках HfO<sub>2</sub> с толщиной 3.0 nm в диапазоне температур от 6 до 400 K. Наилучшее согласие между экспериментом и расчетом для JF, измеренных при высоких температурах 320 K и 400 K, получено при следующих параметрах ловушки:  $W_T = 0.34 \text{ eV}$ ,  $W_{\text{opt}} = 0.45 \text{ eV}$ ,  $W_{\text{ph}} = 0.03 \text{ eV}$ ,  $m_e = 0.5m_0$ . Для множителя  $en_i/\sigma N_i$  использовалось значение  $9.8 \cdot 10^{10} \text{ C/cm}^2$ . В работе [1] при высоких температурах была оценена энергия ловушки как 0.21 eV. При более низких температурах основную роль в процессе ионизации ловушки играют эффекты, связанные с туннелированием электрона. Для сравнения, на рис. 2 при температуре 6 K показан расчет (линия 5'), выполненный при тех же параметрах ловушки без учета толщины пленки. С учетом толщины пленки HfO<sub>2</sub> была определена величина  $d_{\text{tun}} = 3.0 \text{ nm}$ . Полученная в расчетах величина  $d_{\text{tun}} = 3.0 \text{ nm}$  указывает на то, что ионизация ловушек происходит вблизи границы раздела SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> (рис. 1, a).

На рис. 3 показаны JT-зависимости, измеренные при фиксированном положительном потенциале на TiN-электроде TiN/HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si-структур (сплошные линии и точки), и те же рассчитанные зависимости с использованием теории многофононной ионизации ловушек. Зависимости JT измерены на пленках HfO<sub>2</sub> с толщиной

5.0 nm в диапазоне электрических полей от 0.64 до 1.69 MV/cm. Наилучшее согласие для высокотемпературной части характеристик было получено при следующих параметрах ловушки:  $W_T = 0.5 \text{ eV}$ ,  $W_{\text{opt}} = 0.8 \text{ eV}$ ,  $W_{\text{ph}} = 0.03 \text{ eV}$ ,  $m_e = 0.5m_0$ . Для множителя  $en_i/\sigma N_i$  использовалось значение  $4.1 \cdot 10^{10} \text{ C/cm}^2$ . В работе [1] при высоких температурах была оценена энергия ловушки как 0.45 eV. Для получения наилучшего согласия между экспериментом и расчетом для низкотемпературной части характеристик необходимо было, в зависимости от величины электрического поля, в небольшом диапазоне изменять величину  $d_{\text{tun}}$  (рис. 3). Величина  $d_{\text{tun}}$  изменялась от 3.43 nm при  $F = 0.64 \text{ MV/cm}$  до 2.92 nm при 1.69 MV/cm. Полученные значения для  $d_{\text{tun}}$  свидетельствуют о том, что основной вклад в измеряемый ток дают ловушки, расположенные в объеме образца HfO<sub>2</sub>. Для обоих типов образцов соотношение между величинами  $W_T$  и  $W_{\text{opt}}$  указывает на слабое электрон-фононное взаимодействие [9] в глубоких центрах HfO<sub>2</sub>. Оцененная туннельная масса для электрона  $0.5m_0$  близка к значению  $0.4m_0$ , полученному в работе [14].

Обращает на себя внимания тот факт, что в случае расчета JF-характеристик использовалась одна величина  $d_{\text{tun}}$ , а для случая расчета JT-характеристик разные значения  $d_{\text{tun}}$ . Причина такого различия заключается в разной толщине измеряемых образцов HfO<sub>2</sub>. В тонких образцах HfO<sub>2</sub> центроид заряда ограничен, „зажат“ размерами образца, а для более толстых образцов характерно небольшое „размытие“ его положения.

Оцененные в настоящей работе термические энергии (0.34 и 0.5 eV) почти совпадают со значениями энергий ловушек (0.35 и 0.5 eV), определенных из экспериментов по термической деполяризации в образцах HfO<sub>2</sub> [15–17]. Различие в параметрах двух ловушек в настоящей работе связывается с тем, что разные „пространственно разнесенные“ ловушки участвуют в переносе заряда. При этом, как показывает расчет, ловушки вблизи границы SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> являются более „мелкими“, чем ловушки в объеме HfO<sub>2</sub>. В работе [18] экспериментально изучался перенос заряда в HfSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, который близок по составу к переходному слою SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>. Полученная термическая энергия ловушки 0.3 eV в работе [18] близка к значению термической энергии 0.35 eV, оцененной для ловушек вблизи границы SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> в настоящей работе.

В заключение отметим, что в широком диапазоне электрических полей и температур теория многофононной ионизации описывает экспериментальные данные по переносу заряда в HfO<sub>2</sub>: зависимость тока от электрического поля и температурные зависимости тока. Из расчетов следует, что ловушки с параметрами  $W_T = 0.34 \text{ eV}$ ,  $W_{\text{opt}} = 0.45 \text{ eV}$ ,  $W_{\text{ph}} = 0.03 \text{ eV}$ ,  $m_e = 0.5m_0$  относятся к переходному слою вблизи границы SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>, а ловушки с параметрами:  $W_T = 0.5 \text{ eV}$ ,  $W_{\text{opt}} = 0.8 \text{ eV}$ ,  $W_{\text{ph}} = 0.03 \text{ eV}$ ,  $m_e = 0.5m_0$  расположены в объеме образца HfO<sub>2</sub>. Полученные в настоящей работе параметры глубоких центров в HfO<sub>2</sub> необходимы для оценки токов утечек в МДП-приборах интегральных схем.

**Список литературы**

- [1] R.G. Southwick, III, J. Reed, C. Buu, R. Butler, G. Bersuker, W.B. Knowlton. *IEEE Trans. Device Mater. Reliability* **10**, 201 (2010).
- [2] S. Pan, S.-J. Ding, Y. Huang, Y.-J. Huang, D.W. Zhang, L.-K. Wang, R. Liu. *J. Appl. Phys.* **102**, 073706 (2007).
- [3] H.-C. You, T.-H. Hsu, F.-H. Ko, J.-W. Huang, W.-L. Yang, T.-F. Lei. *IEEE Electron Device Lett.* **27**, 653 (2006).
- [4] F.M. Yang, T.C. Chang, P.T. Liu, U.S. Chen, P.H. Yeh, Y.C. Yu, J.Y. Lin, S.M. Sze, J.C. Lou. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 222 104 (2007).
- [5] L. Goux, P. Czarnecki, Y.Y. Chen, L. Pantisano, X.P. Wang, R. Degraeve, B. Govoreanu, M. Jurczak, D.J. Wouters, L. Altimime. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 243 509 (2010).
- [6] P. Gonon, M. Mougnot, C. Vallée, C. Jorel, V. Jousseau, H. Grampeix, F.E. Kamel. *J. Appl. Phys.* **107**, 074 507 (2010).
- [7] A.V. Vishnykov, Y.N. Novikov, V.A. Gritsenko, K.A. Nasyrov. *Solid-State Electronics* **53**, 251 (2009).
- [8] Ю.Н. Новиков, В.А. Гриценко, К.А. Насыров. *Письма в ЖЭТФ* **89**, 599 (2009).
- [9] В.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Ясиевич. *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках. ПИЯФ РАН. СПб (1997). 376 с.*
- [10] E. Ziemann, S.D. Ganichev, I.N. Yassievich, V.I. Perel, W. Prettl. *J. Appl. Phys.* **87**, 3843 (2000).
- [11] S. Makram-Ebeid, M. Lannoo. *Phys. Rev. B* **25**, 6406 (1982).
- [12] К.А. Насыров, Ю.Н. Новиков, В.А. Гриценко, С.Ю. Юн, Ч.В. Ким. *Письма в ЖЭТФ* **77**, 455 (2003).
- [13] Yu.N. Novikov, V.A. Gritsenko, K.A. Nasyrov. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 222 904 (2009).
- [14] Y. Zheng, A.T.S. Wee, Y.C. Ong, K.L. Pey, C. Troadec, S.J. O'Shea, N. Chandrasekhar. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 012 914 (2008).
- [15] G. Bersuker, J. Sim, C.S. Park, C. Young, S. Nadkarni, R. Choi, B.H. Lee. *IEEE Int. Reliability Phys. Symp. Proc.* **44**, 179 (2006).
- [16] G. Ribes, J. Mitard, M. Denais, S. Bruyere, F. Monsieur, C. Parthasarathy, E. Vincent, G. Ghibaudo. *IEEE Trans. Device Mater. Reliability* **5**, 5 (2005).
- [17] G. Bersuker, J.H. Sim, C.D. Young, C.S. Park, R. Choi, P.M. Zeitzoff, G.A. Brown, B.H. Lee, R. Murto. *Microel. Reliability* **44**, 1509 (2004).
- [18] N.A. Chowdhury, D. Misra. *J. Electrochem. Soc.* **154**, G30 (2007).