

04,08

# Аномально узкий спектр локализованных состояний в аморфном нитриде кремния

© Ю.Н. Новиков<sup>1</sup>, В.А. Гриценко<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>2</sup> Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

E-mail: nov@isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 2 августа 2024 г.

В окончательной редакции 13 сентября 2024 г.

Принята к публикации: 17 сентября 2024 г.

Методом термостимулированной деполяризации установлен энергетический спектр локализованных дырочных состояний в аморфном нитриде кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Энергия дырочной ловушки составляет величину 1.15 eV. Ширина спектра дырочных локализованных состояний не превышает 10 meV, что меньше  $kT = 26$  meV при комнатной температуре. Этот результат указывает на то, что уширение уровня локализованных состояний, за счет отсутствия дальнего порядка в аморфном  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , т.е. за счет флуктуаций межатомного расстояния Si-N, тетраэдрического угла N-Si-N и диэдрического угла Si-N-Si, мало.

**Ключевые слова:** термостимулированная деполяризация, нитрид кремния, ловушки, многофононная ионизация.

DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59077.207

## 1. Введение

Аморфные полупроводники и диэлектрики характеризуются отсутствием дальнего порядка в расположении атомов и наличием локализованных состояний (ловушек) [1,2]. Отсутствие дальнего порядка в аморфных полупроводниках и диэлектриках может вызывать флуктуации потенциала, приводящие к уширению дискретных уровней [1,3]. Типичным диэлектриком с высокой ( $10^{18} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) концентрацией ловушек и широкой (4.5 eV) запрещенной зоной является аморфный нитрид кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) [4,5]. Перенос и локализация электронов и дырок на ловушках в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  лежит в основе принципа действия современной флэш-памяти нового поколения [6], а также мемристоров [7–10]. В настоящее время, аморфный  $\text{Si}_3\text{N}_4$  является модельным материалом при изучении процессов локализации и транспорта заряда в диэлектриках [11–21].  $\text{Si}_3\text{N}_4$  является тетраэдрическим соединением, в котором атом Si координирован четырьмя атомами N, а атом N координирован тремя атомами Si [4]. В  $\text{Si}_3\text{N}_4$  имеют место флуктуации межатомного расстояния Si-N, тетраэдрического угла N-Si-N и диэдрического угла Si-N-Si [17,18]. Установлено, что в качестве ловушки, ответственной за локализацию электронов и дырок в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , выступает дефект — Si-Si связь [12,13,15]. Флуктуации межатомного расстояния, тетраэдрического и диэдрического угла могут приводить к уширению энергетического спектра ловушек в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . На рис. 1 приведены спектры локализованных состояний для электронов и дырок в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  по данным разных работ [19–21]. Литературные данные по спектру

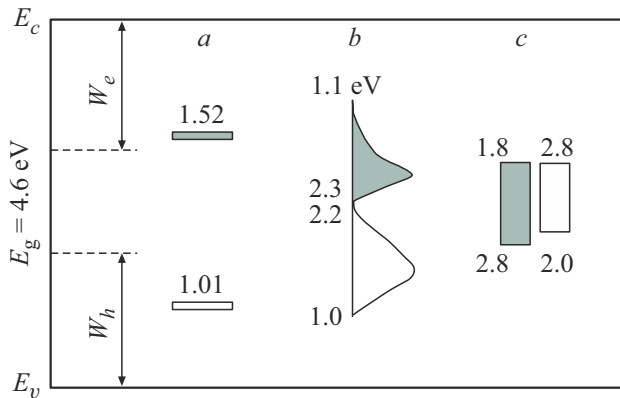
электронных и дырочных ловушек в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  качественно можно разделить на три группы (рис. 1): 1) дискретный спектр (a) [19]; уширенные гауссовы спектры (b) [20]; 3) непрерывные широкие спектры (c) [21]. Метод термостимулированной деполяризации (ТСД) является эффективным методом спектроскопии локализованных состояний в полупроводниках и диэлектриках [22–24].

Целью настоящей работы является установление характера спектра дырочных ловушек в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  методом ТСД.

## 2. Эксперимент и методика расчета

Исследовались структуры Al- $\text{Si}_3\text{N}_4$  (40 nm)- $\text{SiO}_2$  (2 nm) — Si (*p*-типа,  $\rho \approx 10 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ ). Аморфный нитрид кремния получен при 800°C пиролизом смеси  $\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3$ . Соотношение  $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$  составляло 1/10. Поляризация  $\text{Si}_3\text{N}_4$  дырками осуществлялась при отрицательном потенциале на Al. Величина захваченного заряда контролировалась путем измерения напряжения плоских зон ( $U_{\text{FB}}$ ), которое, в конце зарядки структуры, составило 3.1 V. Деполяризация происходила при небольшом положительном потенциале (4 V) на Al при линейно возрастающей температуре со скоростью 1 K/s. Дырочный ток деполяризации регистрировался вовремя нагрева структуры от 300 K до 650 K.

Для теоретического описания переноса заряда используется одномерная однозонная модель (инжекция и перенос электронов пренебрегаются). Неоднородное электрическое поле в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  рассчитывается с помощью уравнения Пуассона. В работе рассмотрены три модели



**Рис. 1.** Энергетический спектр локализованных состояний для электронов и дырок в аморфном  $\text{Si}_3\text{N}_4$  по данным разных работ. Цифры внутри рисунка обозначают значения энергии ловушек, взятые из работ:  $a$  — [19],  $b$  — [20],  $c$  — [21].

энергетического спектра ловушек: 1 — дискретный уровень ловушки, 2 — непрерывный спектр ловушек с тремя разными уровнями энергии и одинаковой концентрацией, 3 — гауссово распределение ловушек. Для описания переноса заряда в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  использовались следующие уравнения:

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{\partial j(x, t)}{\partial x} - \sum_i \sigma v p(x, t) (N_i - p_i^t(x, t)) + \sum_i p_i^t(x, t) P_i(x, t), \quad (1)$$

$$\frac{\partial p_i^t(x, t)}{\partial t} = \sigma v p(x, t) (N_i(x, t) - p_i^t(x, t)) - p_i^t(x, t) P_i(x, t) \quad (2)$$

$$\frac{\partial F(x, t)}{\partial x} = - \frac{\partial^2 U(x, t)}{\partial x^2} = e \frac{p(x, t) + \sum_i p_i^t(x, t)}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (3)$$

где индекс  $i = a, b, c$  в зависимости от числа энергетических уровней ловушек,  $P_i$  — вероятность ионизации ловушки при заданных значениях электрического поля ( $F$ ) и температура ( $T$ ),  $U$  — электрический потенциал,  $\sigma$  — сечение захвата,  $N_i$  — концентрация ловушек,  $p$  и  $p_i^t$  — концентрация свободных и захваченных дырок,  $e$  — заряд электрона,  $v = 10^7$  см/с — скорость дрейфа дырок [25],  $\varepsilon = 7.0$  — низкочастотная диэлектрическая проницаемость  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Скорость дрейфа дырок связана с плотностью тока соотношением  $j = ev$ .

Для описания переноса заряда используется модель многофононной ионизации ловушек [26]. В рамках этой модели вероятность ионизации ловушки описывается выражением:

$$P = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp \left[ \frac{nW_{ph}}{2kT} - S \coth \frac{W_{ph}}{2kT} \right] I_n \times \left( \frac{S}{\sin h(W_{ph}/2kT)} \right) P_i^{tun}(W_t + nW_{ph}), \quad (4)$$

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

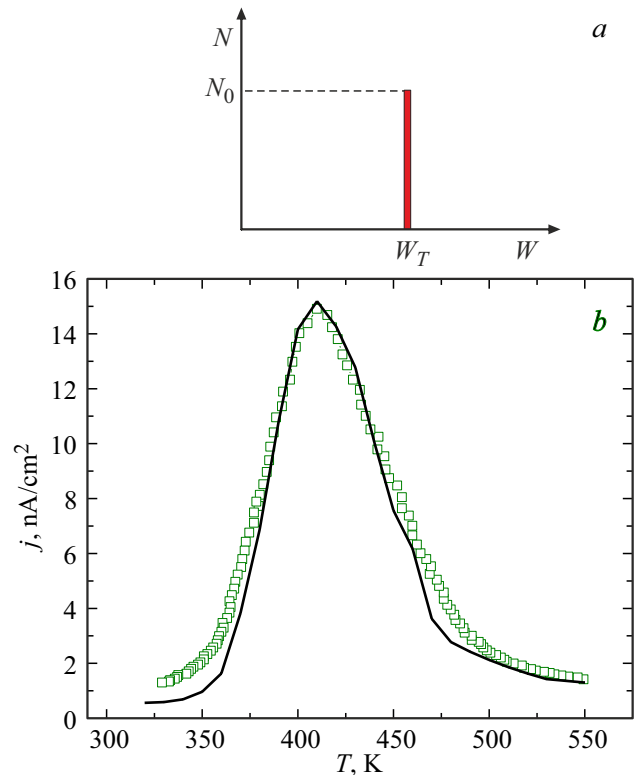
$$S = \frac{W_{OPT} - W_T}{W_{ph}},$$

где  $W_T$  — термическая и  $W_{OPT}$  — оптическая энергии ионизации ловушек,  $W_{tun}$  — энергия туннелирования носителей,  $W_{ph}$  — энергия фононов,  $k$  — постоянная Больцмана,  $I_n$  — функция Бесселя,  $m^*$  — эффективная туннелирующая масса. В качестве граничного условия для уравнения (3) используется величина импульса внешнего напряжения  $U$ , приложенного к Al-контакту. При поляризации инжекционный ток дырок из Si-подложки рассчитывается на основе механизма Фаулера–Нордгейма.

### 3. Сравнение эксперимента с расчетом

#### 3.1. Ловушка с дискретным уровнем энергии

Рассматривается ловушка с дискретным уровнем энергии  $W_T$  и концентрацией  $N_0$  рис. 2,  $a$ . На рис. 2,  $b$  показана зависимость тока деполяризации от температуры.



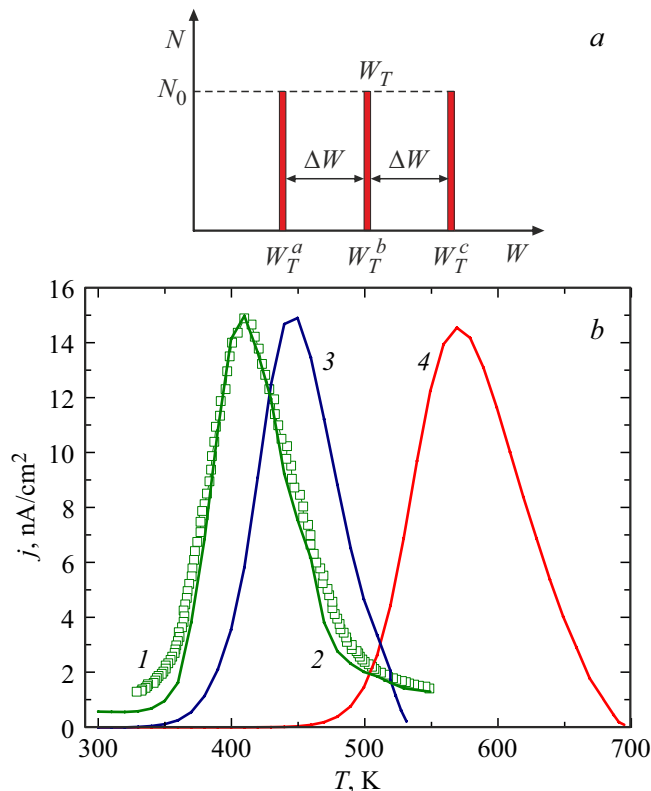
**Рис. 2.**  $a$  — Модель дискретного уровня ловушки с энергией  $W_T$  и концентрацией  $N_0$  в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $b$  — зависимость тока деполяризации от температуры при положительном напряжении 4 В на Al. Квадраты — эксперимент, пунктирная линия — расчет для дискретного уровня с энергией  $W_T = 1.15$  eV.

Наблюдается удовлетворительное согласие эксперимента и теории. Из наилучшего согласия эксперимента и расчета получены следующие параметры дырочных ловушек:  $W_T = 1.15 \text{ eV}$ ,  $W_{OPT} = 2.3 \text{ eV}$ ,  $W_{ph} = 0.06 \text{ eV}$ ,  $N_0 = 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\sigma = 5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ ,  $m^*/m_e = 0.5$ ,  $m_e$  — масса свободного электрона. Полученная величина энергии ловушки  $W_T = 1.15 \text{ eV}$  близка по величине к энергии ловушки  $1.01 \pm 0.03 \text{ eV}$ , определенной в работе [19].

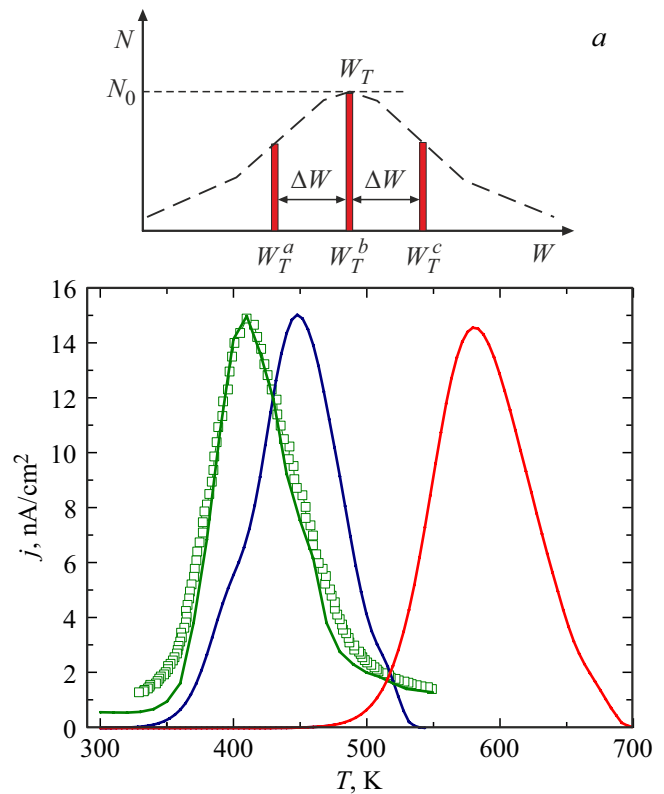
### 3.2. Непрерывный спектр ловушек с тремя разными уровнями энергии и одинаковой концентрацией

На рис. 3,а представлена модель непрерывного спектра ловушек с тремя разными уровнями энергии  $W_T^a$ ,  $W_T^b = W_T$  и  $W_T^c$ , с  $W_T^b - W_T^a = W_T^c - W_T^b$ , где  $W_T^b = 1.15 \text{ eV}$ , и одинаковой концентрацией  $N_1 = N_2 = N_3 = N_0 = 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ;  $b$  — ТСД  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (эксперимент — квадраты) и расчет (сплошная линия) для трех различных значений  $\Delta W$ : 0.01, 0.1, 0.5 eV.

На рис. 3 видно, что увеличение числа энергетических уровней для ловушек не приводит к улучшению согласия с экспериментом. Для разных значений  $\Delta W$  расчет



**Рис. 3.** *a* — модель непрерывного спектра ловушек с тремя разными уровнями энергии и одинаковой концентрацией  $N_0$ ; *b* — сравнение эксперимента ТСД ( $I$  — квадраты) с расчетом (2, 3, 4 — непрерывные линии) для модели непрерывного спектра ловушек с  $W_T^b = 1.15 \text{ eV}$  при напряжении деполяризации 4 В. Значения дисперсии (расстояние между уровнями ловушек  $\Delta W$ ) составляет: 2 — 0.01, 3 — 0.1, 4 — 0.5 eV.



**Рис. 4.** *a* — модель, при которой концентрации ловушек распределена по закону Гаусса в зависимости от их энергии, *b* — сравнение эксперимента ТСД ( $I$  — квадраты) с расчетом (2, 3, 4 — непрерывные линии) для гауссовского распределения ловушек  $c = 1.15 \text{ eV}$  при напряжении деполяризации 4 В. Значения дисперсии (расстояние между уровнями ловушек  $\Delta W$ ) составляет: 2 — 0.01, 3 — 0.1, 4 — 0.5 eV.

предсказывает наличие одного пика в спектре ТСД, соответствующего самой глубокой ловушке. Например, для  $\Delta W = 0.5 \text{ eV}$ , самый глубокий уровень будет соответствовать энергии  $W_T^c = 1.15 + 0.5 = 1.65 \text{ eV}$ . Увеличение  $\Delta W$  приводит к смещению единственного пика ТСД в сторону более высоких температур (рис. 3, *b*). Ловушки с небольшой энергией вносят незначительный вклад в спектр ТСД (рис. 3, *b*). Высота пиков ТСД во всех случаях одинакова из-за одинакового количества накопленного заряда ( $U_{FB} = 3.1 \text{ V}$ ), захваченного в ловушках в процессе поляризации структуры.

### 3.3. Гауссово распределение ловушек

На рис. 4,а представлена модель спектра ловушек с тремя различными уровнями энергии (где  $i = a, b, c$ ) и концентрацией  $N_i$ , распределенной по закону Гаусса:

$$N_i = N_0 \exp\left(-\frac{(W_T^i - W_T)^2}{2\Delta W^2}\right), \quad (5)$$

где  $N_0$  и  $N_i$  — максимальная и рассчитанная концентрация ловушек, соответственно. Для  $\Delta W$  использовались

значения 0.01, 0.1, 0.5 eV. На рис. 4, *b* показано сравнение эксперимента ТСД (квадраты) с расчетом (сплошные линии) при концентрации ловушек, рассчитанных по формуле (5) при  $N_0 = 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , при различных значениях  $\Delta W$ . На рис. 4, *b* видно, что с ростом  $\Delta W$  наблюдается сдвиг зависимостей ТСД в сторону более высоких температур. Основной вклад в спектр ТСД вносят глубокие ловушки с энергией  $W_T^c = 1.65 \text{ eV}$ , хотя концентрация ловушек с энергией 1.15 eV превышает концентрацию ловушек с энергией  $W_T^c = 1.65 \text{ eV}$ .

Отсутствие вклада ловушек с энергией 1.15 eV в спектре ТСД обусловлено тем, что в режиме поляризации  $\text{Si}_3\text{N}_4$  заполнение дырками мало по сравнению с заполнением ловушек с энергией 1.65 eV.

#### 4. Обсуждение результатов

Эксперименты ТСД удовлетворительно описываются теорией многофононной ионизации в предположении, что в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  имеются ловушки с дискретным уровнем  $W_T = 1.15 \text{ eV}$  (рис. 2, *b*). Расчет ТСД для случая непрерывного и гауссовского спектра ловушек не приводит к улучшению согласия эксперимента и расчета (рис. 3, *b* и 4, *b*). Во всех случаях, при наличии ловушек с разными энергиями в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в спектрах ТСД, наблюдался один пик, соответствующий наиболее глубоким ловушкам. Незначительный вклад мелких ловушек в спектр ТСД обусловлен тем, что, в режиме поляризации  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , их заполнение мало по сравнению с заполнением более глубоких ловушек. Разброс в литературе относительно спектра ловушек в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (рис. 1) может быть обусловлен двумя причинами: 1) разной технологией синтеза  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; 2) различными моделями, используемыми для описания ионизации ловушек.

#### 5. Заключение

В данной работе экспериментально и теоретически исследована ТСД в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Эксперимент удовлетворительно описывается теорией многофононной ионизации дырочных ловушек с дискретным уровнем 1.15 eV. Уширение дискретного уровня ловушки в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , не превышает 0.01 eV. Расчет ТСД для случая непрерывного и гауссовского спектра ловушек не приводит к улучшению согласия эксперимента и расчета. Для моделирования процессов записи/стирания и хранения заряда, во флэш приборах памяти, на основе эффекта локализации электронов и дырок в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , оправдано применение модели дискретного спектра ловушек.

#### Финансирование работы

Работа поддержана гос. заданием ИФП СО РАН № FWGW-2021-0003.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах / Под ред. Б.Т. Коломыйца Мир, М. (1982).
- [2] Аморфные полупроводники. Под ред. М. Бродский Мир, М. (1982). 421 с.
- [3] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников, Наука, М. (1979). 416 с.
- [4] В.А. Гриценко. УФН **182**, 5, 531 (2012).
- [5] V.A. Gritsenko, E.E. Meerson, Yu.N. Morokov. Phys. Rev. B **57**, 4, R 2081 (1997).
- [6] A. Goda. Recent Progress on 3D NAND Flash Technologies, Electronics **10**, 24, 3156 (2021).
- [7] Е.С. Горнев, И.В. Матюшкин, И.Ф. Калимова. Электронная техника, Серия 3, Микроэлектроника, **2**, 182, 33 (2021).
- [8] С.В. Тихов, О.Н. Горшков, И.Н. Антонов, Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.И. Морозов, P. Karakolis, P. Dimitrakis. ФТП **52** (12), 1436 (2018).
- [9] Ф.Ф. Комаров, И.А. Романов, Л.А. Власукова, И.Н. Пархоменко, А.А. Цивако, Н.С. Ковальчук. ЖТФ **91**, 1, 139 (2021).
- [10] A.A. Gismatulin, O.M. Orlov, V.A. Gritsenko, V.N. Kruchinin, D.S. Mizginov, G.Ya. Krasnikov. Appl. Phys. Lett. **116**, 203502 (2020).
- [11] G. Pacchioni, D. Erbetta. Phys. Rev. B **60**, 18, 12617 (1999).
- [12] M. Petersen, Y. Roizin. Appl. Phys. Lett. **89**, 5, 053511 (2006).
- [13] M.-E. Grillo, S.D. Elliott. Phys. Rev. B **83**, 8, 085208 (2011).
- [14] K. Sonoda, E. Tsukuda, M. Tanizawa, Y. Yamaguchi. J. Appl. Phys. **117**, 10, 104501 (2015).
- [15] V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, O.M. Orlov, G.Ya. Krasnikov. Appl. Phys. Lett. **109**, 6, 06294 (2016).
- [16] Yu.N. Novikov, V.A. Gritsenko. J. Non-Crystal. Solids **582**, 121442 (2022).
- [17] J. Stöhr, L. Johansson, I. Lindau, P. Pianetta. Phys. Rev. B **20**, 2, 664 (1979).
- [18] В.А. Гриценко. УФН **178**, 7, 727 (2008).
- [19] S.-D. Tzeng, S. Gwo. J. Appl. Phys. **100**, 2, 023711 (2006).
- [20] E. Lusky, Y. Shacham-Diamand, A. Shappir, I. Bloom, B. Eitan. Appl. Phys. Lett. **85**, 4, 669 (2004).
- [21] A. Padovani, L. Larcher, D. Heh, G. Bersuker, V.D. Marca, P. Pavan. Appl. Phys. Lett. **96**, 22, 223505 (2010).
- [22] J.G. Simmons, G.W. Taylor. Phys. Rev. B **5**, 4, 1619 (1972).
- [23] J. G. Simmons, G. W. Taylor, M. C. Tam. Phys. Rev. B **7**, 8, 3714 (1973).
- [24] S.L. Miller, D.M. Fleetwood, P.J. McWhorter. Phys. Rev. Lett. **69**, 5, 820 (1992).
- [25] R.C. Hughes. Phys. Rev. Lett. **30**, 26, 1333 (1973).
- [26] S.S. Makram-Ebeid, M. Lannoo. Phys. Rev. B **25**, 10, 6406 (1982).

Редактор К.В. Емцев