

04,08

Аномально узкий спектр локализованных состояний в аморфном нитриде кремния

© Ю.Н. Новиков¹, В.А. Гриценко^{1,2}¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия² 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 (Si_3N_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 Si_3N_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 (Si_3N_4) [4,5]. Перенос и локализация электронов и дырок на ловушках в Si_3N_4 лежит в основе принципа действия современной флэш-памяти нового поколения [6], а также мемристоров [7–10]. В настоящее время, аморфный Si_3N_4 является модельным материалом при изучении процессов локализации и транспорта заряда в диэлектриках [11–21]. Si_3N_4 является тетраэдрическим соединением, в котором атом Si координирован четырьмя атомами N, а атом N координирован тремя атомами Si [4]. В Si_3N_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 Si_3N_4 , выступает дефект — Si-Si связь [12,13,15]. Флуктуации межатомного расстояния, тетраэдрического и диэдрического угла могут приводить к уширению энергетического спектра ловушек в Si_3N_4 . На рис. 1 приведены спектры локализованных состояний для электронов и дырок в Si_3N_4 по данным разных работ [19–21]. Литературные данные по спектру

электронных и дырочных ловушек в Si_3N_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 Si_3N_4 методом ТСД.

2. Эксперимент и методика расчета

Исследовались структуры Al- Si_3N_4 (40 nm)- 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 Si_3N_4 дырками осуществлялась при отрицательном потенциале на Al. Величина захваченного заряда контролировалась путем измерения напряжения плоских зон (U_{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 Si_3N_4 рассчитывается с помощью уравнения Пуассона. В работе рассмотрены три модели

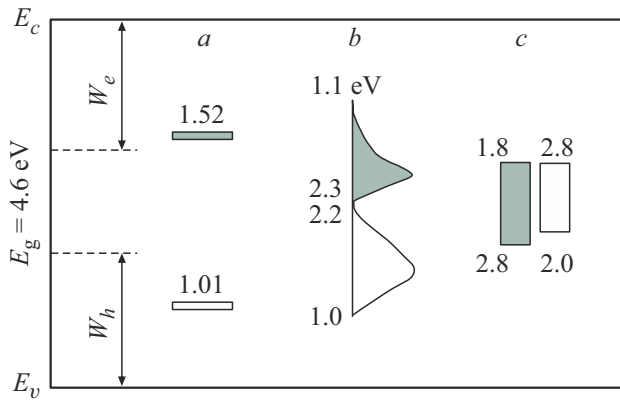


Рис. 1. Энергетический спектр локализованных состояний для электронов и дырок в аморфном Si_3N_4 по данным разных работ. Цифры внутри рисунка обозначают значения энергии ловушек, взятые из работ: a — [19], b — [20], c — [21].

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 Si_3N_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, σ — 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 Si_3N_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.

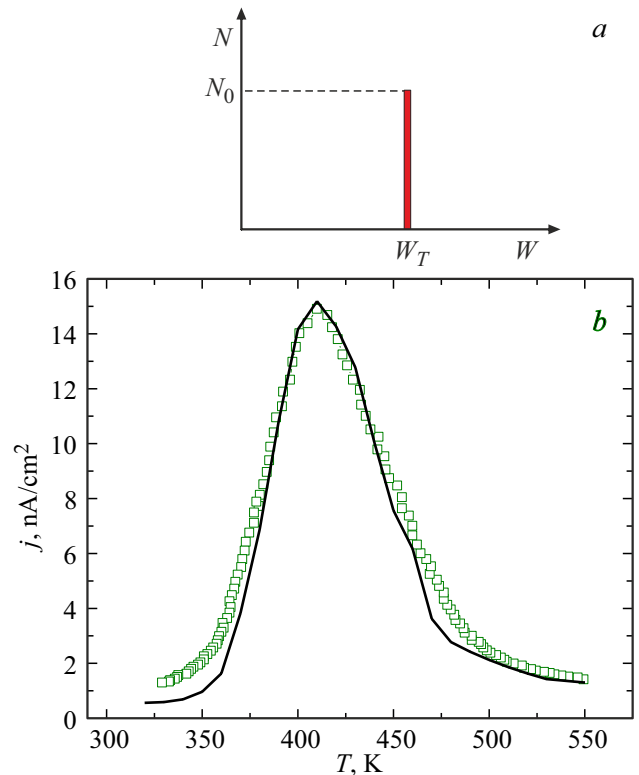


Рис. 2. a — Модель дискретного уровня ловушки с энергией W_T и концентрацией N_0 в Si_3N_4 , b — зависимость тока деполяризации от температуры при положительном напряжении 4 В на Al. Квадраты — эксперимент, пунктирная линия — расчет для дискретного уровня с энергией $W_T = 1.15$ eV.

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 Si_3N_4 (эксперимент — квадраты) и расчет (сплошная линия) для трех различных значений ΔW : 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 ΔW расчет

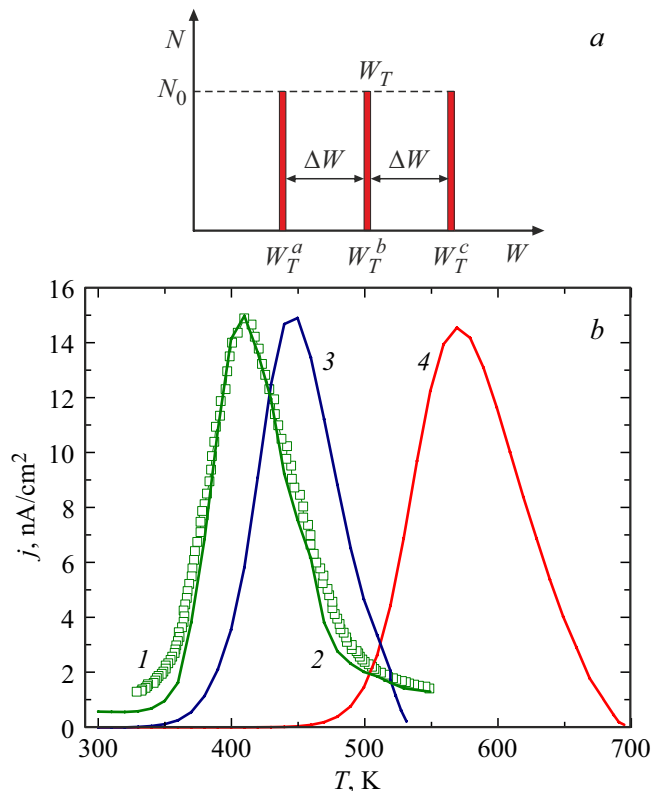


Рис. 3. *a* — модель непрерывного спектра ловушек с тремя разными уровнями энергии и одинаковой концентрацией N_0 ; *b* — сравнение эксперимента ТСД (I — квадраты) с расчетом (2, 3, 4 — непрерывные линии) для модели непрерывного спектра ловушек с $W_T^b = 1.15 \text{ eV}$ при напряжении деполяризации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

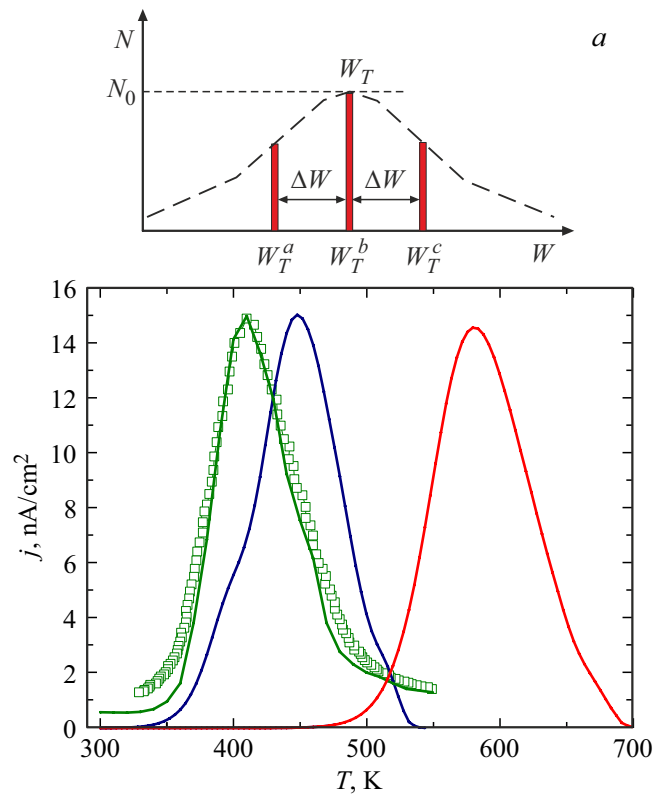


Рис. 4. *a* — модель, при которой концентрации ловушек распределена по закону Гаусса в зависимости от их энергии, *b* — сравнение эксперимента ТСД (I — квадраты) с расчетом (2, 3, 4 — непрерывные линии) для гауссовского распределения ловушек $c = 1.15 \text{ eV}$ при напряжении деполяризации 4 В. Значения дисперсии (расстояние между уровнями ловушек ΔW) 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 ΔW 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 ΔW 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 ΔW . На рис. 4, *b* видно, что с ростом ΔW 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 Si_3N_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 Si_3N_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 Si_3N_4 в спектрах ТСД, наблюдался один пик, соответствующий наиболее глубоким ловушкам. Незначительный вклад мелких ловушек в спектр ТСД обусловлен тем, что, в режиме поляризации Si_3N_4 , их заполнение мало по сравнению с заполнением более глубоких ловушек. Разброс в литературе относительно спектра ловушек в Si_3N_4 (рис. 1) может быть обусловлен двумя причинами: 1) разной технологией синтеза Si_3N_4 ; 2) различными моделями, используемыми для описания ионизации ловушек.

5. Заключение

В данной работе экспериментально и теоретически исследована ТСД в Si_3N_4 . Эксперимент удовлетворительно описывается теорией многофононной ионизации дырочных ловушек с дискретным уровнем 1.15 eV. Уширение дискретного уровня ловушки в Si_3N_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 Si_3N_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