06

# Накопление и релаксация зарядов в приборных структурах $AI/Si_3N_4/SiO_2/n$ -Si в активном режиме

© Н.И. Горбачук, <sup>1</sup> Е.А. Ермакова, <sup>1</sup> Н.А. Поклонский, <sup>1</sup> С.В. Шпаковский <sup>2</sup>

1 Белорусский государственный университет,

220030 Минск, Беларусь

<sup>2</sup> ОАО "ИНТЕГРАЛ" – управляющая компания холдинга "ИНТЕГРАЛ",

220064 Минск, Беларусь

e-mail: gorbachuk@bsu.by; poklonski@bsu.by

Поступило в Редакцию 14 июля 2025 г.

В окончательной редакции 17 августа 2025 г.

Принято к публикации 1 сентября 2025 г.

Исследованы две МДП-структуры (Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si и Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/n-Si), сформированные на подложках кристаллического кремния n-типа электрической проводимости, выращенного методом Чохральского. Кристаллографическая ориентация подложки — (100), удельное сопротивление — 4.5  $\Omega$  · cm. Слой нитрида кремния (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) сформирован методом химического осаждения из газовой фазы, содержащей смесь аммиака и моносилана, при пониженном давлении (LPCVD-метод). Слой диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>) получали термическим окислением кремния в сухом кислороде. Толщина Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> — 70 nm, толщина SiO<sub>2</sub> — 5 nm. Зарегистрированы вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики, исследована термостимулированная релаксация накопленного в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> заряда. Установлено, что структуры Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si при подаче на них постоянного электрического напряжения могут накапливать как положительный, так и отрицательный заряд, а структуры Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/n-Si — только отрицательный. Показано, что наличие слоя SiO<sub>2</sub> привело к повышению температурной стабильности накопленного в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> заряда за счет дополнительного энергетического барьера для электронов в структурах Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/n-Si. Установлено, что в интервале температур 300—500 К величина сдвига  $\Delta U_{fb}$  напряжения плоских зон, вызванного релаксацией заряда, накопленного в слое Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, не превышала 20%.

**Ключевые слова:** металл/диэлектрик/полупроводник-структуры, МДОП-структуры, электрический заряд, вольт-фарадные характеристики, энергонезависимая память.

DOI: 10.61011/JTF.2025.11.61605.179-25

## Введение

Основным компонентом энергонезависимых электрически стираемых ячеек памяти (EEPROM) являются МОП- (металл/оксид/полупроводник) или МДП- (металл/диэлектрик/полупроводник) транзисторы, в которых реализуется процесс накопления электрического заряда [1,2], например, транзисторы на МОП-структурах с плавающим затвором (из поликремния, силицидов металлов и т.п.). В таких ячейках памяти носители заряда накапливаются непосредственно в плавающем затворе. Другими типами приборных структур, функционирование которых основывается на накоплении и хранении заряда, могут быть: легированные МОП- или МДП-структуры, где носители заряда захватываются на атомы примесей; структуры с массивами квантовых точек, в которых заряд захватывается и удерживается в потенциальных ямах точек; структуры с многослойным диэлектриком, где хранение информации осуществляется за счет захвата носителей заряда на собственные ловушки в диэлектрике [1–8].

Отметим, что наиболее технологичными структурами кремниевой микроэлектроники для ячеек памяти являются структуры на основе нитрида кремния. Это связано

с тем, что технологические процессы формирования  $Si_3N_4$  хорошо отработаны. Нитрид кремния используется в микроэлектронике, прежде всего, как маскирующее покрытие при проведении технологических операций. Ячейки памяти на основе  $Si_3N_4$  могут быть реализованы в различных вариантах: двухслойные — металл/нитрид кремния/оксид кремния/кремний (MNOS, в общем случае металл/диэлектрик/оксид/полупроводник — МДОП) или трехслойные — металл/оксид кремния/нитрид кремния/оксид кремния/кремний (MONOS). Вместо металла может использоваться поликремний — так называемые SONOS-структуры, а также нитрид тантала TANOS-структуры [6–10]. Известны примеры разработки ячеек памяти из большего числа диэлектрических слоев [11].

Преимуществом ячеек, содержащих структуры типа MONOS, перед памятью на транзисторах с плавающим затвором является меньшее требуемое напряжение для записи бита информации, меньшая деградация диэлектрика в процессе записи, большая радиационная стойкость. Несмотря на достаточно большое количество информации [12–14] по кристаллической структуре и строению электронных зон Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, вопросы, связанные с механизмами переноса заряда, его захвата и темпе-

ратурной стабильности величины накопленного заряда, продолжают исследоваться.

Дополнительный интерес МДП-структуры на основе  $Si_3N_4$  могут представлять при создании мемристоров [15–19]. В этом случае перенос заряда происходит от контакта (электрода) к контакту через слой диэлектрика. Захват электронов (или дырок) на ловушках в  $Si_3N_4$  может вызывать переход МДП-структур из состояния с высокой электрической проводимостью в состояние с низкой проводимостью. Комбинирование мемристорных и EEPROM-ячеек открывает дополнительные возможности для разработки устройств памяти.

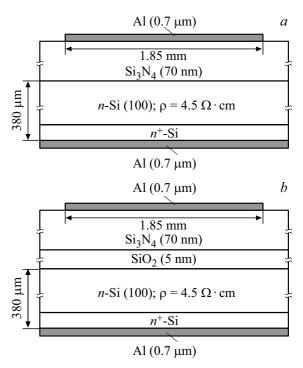
Цель настоящей работы — исследовать возможность накопления заряда и его температурную стабильность в МДП- и МДОП-структурах с нитридом кремния для создания новых полупроводниковых устройств хранения информации.

## 1. Методика эксперимента

Исследовались МДП-структуры Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si- и МДОП-структуры Al/Si $_3$ N $_4$ /SiO $_2$ /n-Si. Структуры изготовлены на ОАО "ИНТЕГРАЛ" — управляющая компания холдинга "ИНТЕГРАЛ" — на подложках монокристаллического кремния, выращенного методом Чохральского. Подложки легированы фосфором, удельное сопротивление — 4.5 Ω · ст. Кристаллографическая ориентация пластин — (100). Толщина пластин —  $380\,\mu\text{m}$ . Нитрид кремния (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) получали методом химического осаждения из газовой фазы. Смесь газов содержала аммиак (NH<sub>3</sub>) и моносилан (SiH<sub>4</sub>). Осаждение проводили при пониженном давлении (LPCVDметод). Толщина слоя  $Si_3N_4$  — 70 nm. Диоксид кремния (SiO<sub>2</sub>) получали термическим окислением в сухом кислороде. Температура процесса — 800°C; толщина слоя SiO<sub>2</sub> — 5 nm. Схематическое изображение исследуемых структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/*n*-Si и Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si представлено на рис. 1.

В обратную сторону пластины проводилась диффузия фосфора из газовой фазы РС13. Температура процесса — 1000°C, время диффузии — 6 min. Результаты процесса контролировались с помощью измерения удельного поверхностного сопротивления, которое составило 4.55 Ω/□. Контакты к обратной и планарной сторонам пластины получали термическим напылением алюминия с последующим вжиганием. Для стабилизации контактов и улучшения адгезии в атмосфере азота проводилась дополнительная термообработка при температуре 400°C. Толщина слоев алюминия, нанесенных на обратную и планарную стороны пластины, составляла 0.7 μm. Площадь металлизации на планарной стороне —  $1.85 \times 1.85 \, \text{mm}^2$ . После завершения технологических операций пластины механическим скрайбированием разделялись на чипы. Площадь чипов —  $2.5 \times 2.5 \,\mathrm{mm}^2$ .

На источнике-измерителе Keithley 2450 регистрировались вольт-амперные характеристики (BAX). Изме-



**Рис. 1.** Поперечное сечение исследуемых структур  $Al/Si_3N_4/n$ -Si (a) и  $Al/Si_3N_4/siO_2/n$ -Si (b). В скобках указана толщина слоя; (100) — ориентация кристаллографической плоскости подложки n-Si. Масштаб не соблюден.

рения проводились в режиме источника напряжения в диапазоне от -60 до +60 V. Для регистрации зависимостей действительной Z' и мнимой Z'' частей импеданса Z=Z'+iZ'' от частоты  $f=\omega/2\pi$  переменного тока использовались измерители LCR Agilent E4980A (Option 001) и Agilent 4285A. Измерения проводились в диапазоне частот от 20 Hz до 30 MHz при амплитуде синусоидального напряжения  $\leq 40$  mV. Погрешность измерения импеданса  $\leq 3$ %. Электрическая емкость C исследуемых объектов вычислялась согласно методике, приведенной в работе [20].

Регистрация вольт-фарадных характеристик (ВФХ) выполнялась на частоте  $f=1\,\mathrm{MHz}$ . Интервал напряжений смещения U, используемый при регистрации ВФХ, — от  $-40\,\mathrm{дo}\,+40\,\mathrm{V}$ , шаг изменения напряжения смещения —  $0.1\,\mathrm{V}$ . Положительным напряжения смещения U считалось смещение, при котором высокий потенциал ("+") подавался на Al-электрод со стороны  $Si_3N_4$ , а низкий потенциал ("—") — на Al-электрод со стороны n-Si. Все измерения выполнялись при лабораторных условиях, в темноте.

Для исследования релаксации накопленного заряда в изотермических условиях на структуры Al/Si $_3$ N $_4$ /n-Si осуществлялась подача постоянного напряжения смещения  $U=40\,\mathrm{V}\,$  ( $U=-40\,\mathrm{V}$ ) в течение  $10\,\mathrm{min}$ . Далее структуры выдерживались требуемое время при комнатной температуре в темноте при  $U=0\,\mathrm{V}$ . Максимальное время выдержки —  $5800\,\mathrm{min}\,$  ( $\approx 4\,\mathrm{cytok}$ ).

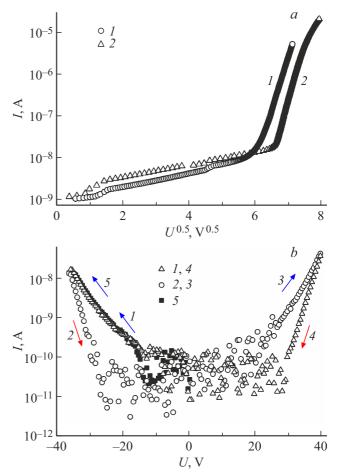
Кинетика термостимулированной релаксации накопленного заряда изучалась в изохронных условиях. На структуры Al/Si $_3$ N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/n-Si осуществлялась подача постоянного напряжения смещения  $U=40\,\mathrm{V}$  в течение  $10\,\mathrm{min}$ . Далее структуры выдерживались в течение  $\tau=15\,\mathrm{min}$  при фиксированной температуре T на воздухе в печи. Температура T варьировалась в интервале  $450-675\,\mathrm{K}$ .

Релаксация заряда изучалась по изменению напряжения плоских зон, рассчитанному по стандартной методике из ВФХ [1,21]. ВФХ регистрировались при комнатной температуре в интервале постоянных напряжений смещения, обеспечивающем минимальную перезарядку центров захвата в диэлектрике в процессе измерения.

# 2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Для анализа токов в диэлектрических пленках микроэлектроники и, в частности, для определения условий инжекции носителей заряда в пленки, используется [1] представление ВАХ в координатах Пула—Френкеля  $(\log_{10}(I)-U^{1/2})$ . ВАХ структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si и Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/n-Si в указанных координатах представлены на рис. 2, а. Видно, что, начиная со значений напряжения  $U_p = 30-35\,\mathrm{V}$  (напряженность электрического поля  $E_p \approx 5\,\mathrm{MV/cm}$ ), ВАХ структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si испытывает резкий рост. Для структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/n-Si "граничное" напряжение больше — оно составляет  $\approx 40-45\,\mathrm{V}$ , соответственно напряженность  $E_p \approx 6\,\mathrm{MV/cm}$ .

Известно [1], что вид ВАХ МДП-структур зависит от механизма преодоления носителями заряда существующих на границах раздела энергетических барьеров (инжекции) и от механизмов переноса зарядов через диэлектрик. Согласно [1], основными механизмами, определяющими прохождение носителями заряда энергетического барьера на границах раздела полупроводник/диэлектрик, являются термическая эмиссия и туннельный эффект. Пленки нитрида кремния имеют высокую плотность ловушек в объеме и на границах раздела. Перенос заряда через слой диэлектрика может описываться моделью Пула-Френкеля, моделью многофононной ионизации ловушек и другими [12–14,22]. Вероятными механизмами переноса электронов и дырок являются также прыжковая проводимость по дефектам в диэлектрике и резонансное туннелирование [23–27]. В сильных электрических полях и при низких концентрациях ловушек [1,23–27], вероятнее всего, реализуется механизм Пула-Френкеля, в котором главную роль играет снижение под действием электрического поля высоты потенциального барьера для носителей, захваченных на ловушки (дефекты, вносящие уровни энергии в запрещенную зону нитрида кремния). В результате возрастает эмиссия электронов с уровней ловушек в зону проводимости с последующей реализацией зонного



**Рис. 2.** ВАХ: a — исходных структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si (I) и Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/n-Si (2); b — структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si при циклической записи в интервале от -40 до +40 V (цифры указывают на очередность прохождения полуинтервалов, стрелки — направления сканирования U).

механизма электрической проводимости. При высоких концентрациях дефектов, выполняющих роль ловушек, становится возможным туннелирование между ловушками без эмиссии в зону проводимости и последующего захвата [12].

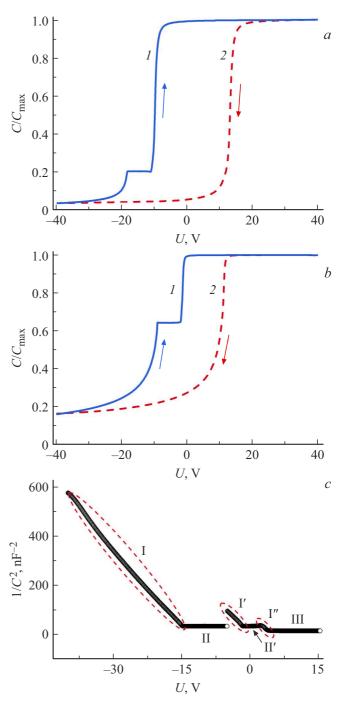
На начальном участке  $(U < 20\,\mathrm{V})$  рост токов описывается сверхлинейной зависимостью. В интервале от 0 до  $20\,\mathrm{V}$  экспериментальные данные могут аппроксимироваться степенной функцией  $I \propto U^a$  с показателем степени  $a = (1.9 \pm 0.2)$ . Это больше по сравнению с показателем (a = 1), характерным для зонной проводимости за счет свободных равновесных носителей. Вероятной причиной этого может быть влияние уже при  $U < 10\,\mathrm{V}$  заряда, захваченного на ловушки. Соответственно для исследованных структур изменение вида ВАХ, вероятно, связано с изменением механизма переноса заряда в пленках нитрида: от токов, ограниченных пространственным зарядом  $(U < U_p)$  [1,23–27], к механизму Пула—Френкеля при  $U > U_p$ . Анализ ВАХ с использованием механизма Пула—Френкеля, выпол

ненный в известных работах [12–14,23,24], дал противоречивые результаты. Вместе с тем авторы [22] склоняются к выделению существенной роли токов, ограниченных пространственным зарядом. Отметим также, что для объяснения появления у мемристоров на основе нестехиометрического нитрида кремния состояния с высокой электрической проводимостью была сформулирована гипотеза формирования "филаментов", содержащих повышенные концентрации атомов кремния и/или металлов [25].

BAX структур  $Al/Si_3N_4/n$ -Si, циклически зарегистрированные в интервале от -40 до +40 V при температуре 300 К, представлены на рис. 2, b. Видно, что большей электрической проводимостью обладают структуры, ВАХ которых зарегистрированы при сканировании напряжения U от меньших (по модулю) значений к большим (зависимости 1, 3 и 5), что может быть охарактеризовано как "состояние с малым сопротивлением". После изменения направления сканирования Uструктуры имеют меньшую электропроводность, т.е. находятся в "состоянии с высоким сопротивлением". Переключение состояний, прослеживаемое на циклически зарегистрированных ВАХ, подтверждает влияние на электропроводность структур носителей, захваченных на ловушки. Механизм влияния, вероятно, идентичен механизму токов, ограниченных пространственным зарядом. Значительный шум в диапазоне от -20 до +20 V может быть вызван как погрешностями, так и случайными перезарядками состояний в условиях флуктуаций поверхностного потенциала. Существенная роль флуктуаций поверхностного потенциала для структур на основе нитрида кремния отмечена в работе [13], случай неоднородности потенциала на поверхности легированного полупроводника при формировании равновесного диффузионного распределения электроактивной примеси в слоях пространственного заряда рассмотрен в [28]. Еще одной из причин зашумленности ВАХ может быть спонтанный (случайный по времени) характер формирования инверсного слоя.

Поскольку ключевым процессом при реализации токов, ограниченных зарядом, является захват и эмиссия носителей с ловушек, для получения дополнительной информации о времени локализации носителей на ловушках была проведена серия регистраций ВФХ. Это давало возможность минимизировать влияние напряженности внешнего электрического поля на перенос заряда. Изменение величины заряда на ловушках (при его захвате и релаксации) отслеживается по изменению напряжения плоских зон  $U_{fb}$ . Внешне эффект проявляется в "параллельном относительно оси напряжений" сдвиге ВФХ. Релаксация заряда происходит только под воздействием электрического поля самого заряда. Введение дополнительного энергетического барьера (например, в сравнении структур  $Al/Si_3N_4/n$ -Si и  $Al/Si_3N_4/SiO_2/n$ -Si) моделирует снижение влияния вероятности туннелирования на эффект удержания заряда.

Напряжение  $U_{fb}$  плоских зон исходных структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si равнялось -2.3 V. Процедуры, связанные с измерениями при регистрации ВФХ в диапазонах от -5 до +5 V и от +5 до -5 V, не вызывали дрейфа напряжения плоских зон. На рис. 3, a представлены ВФХ структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si, зарегистрированные в диапазоне



**Рис. 3.** ВФХ структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si (a) и Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/n-Si (b). Зависимость I получена при регистрации ВФХ в диапазоне от -40 до +40 V; 2 — при регистрации в диапазоне от +40 до -40 V. c — ВФХ структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/n-Si, построенная в координатах  $(1/C^2-U)$ . Пояснения характерных участков см. в тексте.

 $\pm 40 \,\mathrm{V}$ . Из данных рис. 3, *a* следует, что увеличение напряжения смещения до  $\pm 40\,\mathrm{V}$  приводит к появлению так называемого гистерезиса. Это проявляется в параллельном сдвиге ВФХ, зафиксированных при изменении направления сканирования напряжения смещения, от отрицательных значений ("-") к положительным ("+") относительно характеристик, зарегистрированных при изменении направления сканирования U от положительных ("+") к отрицательным значениям ("-"). Накопление положительного заряда прослеживается по смещению ВФХ 1 в сторону отрицательных напряжений  $(U_{fb} = -9.5 \,\mathrm{V} < 0)$ . Сдвиг ВФХ 2 в сторону положительных напряжений ( $U_{fb} = 13.5 \,\mathrm{V} > 0$ ) говорит о накоплении отрицательного заряда. Плато на зависимостях 1 рис. 3 соответствует состоянию, когда в n-Si присутствует (сформировался) инверсный слой.

Важным является то, что при многократном последовательном (без задержек по времени) повторении циклов регистрации от "-" к "+" и наоборот наблюдается воспроизводимость результатов, т.е. стабильное воспроизведение "гистерезиса" в каждом цикле измерений. Результаты эксперимента с многократной регистрацией ВФХ свидетельствуют в пользу гипотезы о накоплении структурами  $A1/Si_3N_4/n$ -Si как положительного, так и отрицательного заряда. Смена знака накопленного заряда с положительного на отрицательный и наоборот происходит циклически при напряжениях в интервалах (-40) – (-5) V и (+5) – (+40) V. Сдвиг ВФХ, вызванный накоплением заряда, соответствует доминированию инжекции носителей определенного знака: отрицательного — инжекции электронов, положительного — дырок. Таким образом, при подаче положительного потенциала на металлический электрод структуры Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si наблюдается инжекция электронов в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> из обогащенного слоя n-Si, отрицательного потенциала — дырок из инверсного слоя.

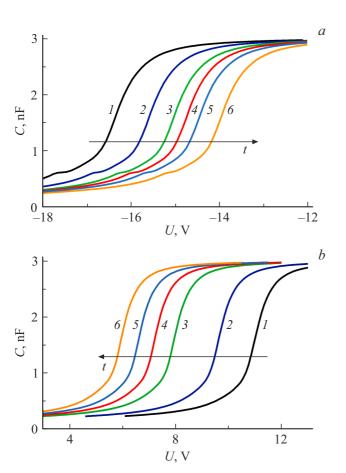
Напряжение  $U_{fb}$  плоских зон исходных структур  $Al/Si_3N_4/SiO_2/n$ -Si составляло -1.1 V. На рис. 3, b представлены их ВФХ. Видно, что в отличие от структур  $Al/Si_3N_4/n$ -Si происходит накопление только отрицательного заряда ( $U_{fb} = 12 \,\mathrm{V} > 0$ ). Если сканирование напряжения смещения ограничено интервалами от  $-40~{\rm дo}~0~{\rm V}$ (или от 0 до  $-40 \,\mathrm{V}$ ), то изменения напряжения плоских зон для образцов  $Al/Si_3N_4/SiO_2/n$ -Si не наблюдается. Положительный заряд в структурах не накапливается, несмотря на то, что инверсный слой образуется. Еще одним существенным отличием между поведением структур  $Al/Si_3N_4/n$ -Si и  $Al/Si_3N_4/SiO_2/n$ -Si является то, что при циклически повторяемых регистрациях ВФХ от "—" к "+" и наоборот воспроизводится кривая 2, т.е. величина накопленного заряда не претерпевает существенных изменений. Слой SiO2 служит дополнительным барьером и блокирует для структур  $Al/Si_3N_4/SiO_2/n-Si$ инжекцию дырок из инверсного слоя. Для обеспечения инжекции дырок из инверсного слоя необходима высокая скорость их генерации, "поддерживающая" состояние инверсии. При отсутствии освещения генерация носителей заряда, помимо центров с глубокими уровнями, может происходить с участием поверхностных зарядовых состояний на границах раздела  $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4/n\text{-}\mathrm{Si}$  или  $\mathrm{SiO}_2/n\text{-}\mathrm{Si}$ . Плотность поверхностных состояний на границе  $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4/n\text{-}\mathrm{Si}$  существенно больше по сравнению с границей  $\mathrm{SiO}_2/n\text{-}\mathrm{Si}$ , что, вероятно, и обеспечивает дополнительные условия для инжекции дырок.

Следует, однако, отметить, что для обоих типов исследованных структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si и Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/n-Si при длительных измерениях ВФХ в интервалах сканирования напряжения U смещения от -40 до  $0\,\mathrm{V}$ наблюдалось спонтанное формирование и разрушение инверсного слоя. На рис. 3, с показана ВФХ заряженной структуры  $Al/Si_3N_4/SiO_2/n$ -Si, построенная в координатах  $(1/C^2 - U)$ . Величина заряда специально не контролировалась, напряжение сканирования — от -40 до  $+15\,\mathrm{V}$ . Участки I, I' соответствуют режиму глубокого обеднения, I'' — режиму обеднения и глубокого обеднения (выделены штриховыми овалами). Каждый из них аппроксимируется наклонной прямой в координатах  $(1/C^2 - U)$ . Участки II, II' отвечает режиму инверсии, участок III' — режиму обогащения. В соответствующих интервалах напряжения емкость практически не изменяется при изменении напряжения смещения. Никаких дополнительных воздействий на структуру не оказывалось, измерения выполнялись в темноте. При этом инверсный слой формировался и "разрушался" спонтанно. Таким образом, спонтанное формирование (и исчезновение) инверсного слоя может быть причиной шума на ВАХ, показанных на рис. 2. Из инверсного слоя происходит инжекция носителей заряда в диэлектрик. Если слой не сформировался (структура находится в режиме глубокого обеднения), то инжекция маловероятна.

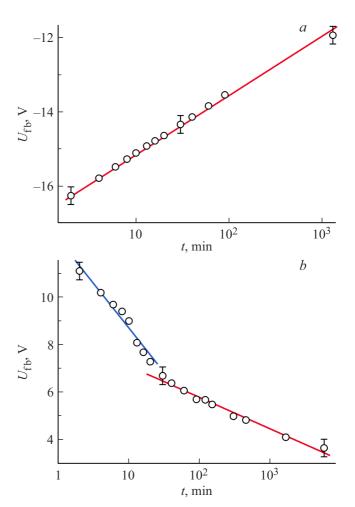
Результаты экспериментов показывают, что с точки зрения хранения накапливаемого в  $Si_3N_4$ -заряда структуры  $Al/Si_3N_4/SiO_2/n$ -Si представляются предпочтительными по сравнению со структурами  $Al/Si_3N_4/n$ -Si. Присутствие слоя  $SiO_2$ , отделяющего  $Si_3N_4$  от n-Si и создающего дополнительный энергетический барьер, способствует удержанию носителей заряда на ловушках.

Как правило, при релаксации накопленного заряда в МДП-структурах условно выделяют быстрые и медленные процессы. Быстрые процессы релаксации связаны с захватом электронов и/или дырок на поверхностные состояния, медленные — с захватом носителей на ловушки в диэлектрике. Быстрые процессы могут быть исследованы с помощью методики релаксационной (нестационарной) спектроскопии глубоких уровней (DLTS) [29,30], медленные — с помощью методик регистрации ВФХ. Предварительные эксперименты показали, что последовательная регистрация ВФХ структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si с накопленным зарядом (безотносительно знака заряда) в более узком интервале значений напряжений демонстрирует закономерный сдвиг ВФХ и снижение абсолютных значений напряжения плоских зон по мере увеличения интервала времени t, прошедшего после инжекции заряда. Фактически это означает, что при комнатной температуре структуры  $Al/Si_3N_4/n$ -Si достаточно быстро (в течение суток) теряют накопленный заряд. Поэтому проводилась серия регистраций  $B\Phi X$ , дающая возможность построить зависимость от времени напряжения плоских зон, которая иллюстрирует релаксацию заряда и показывает проблематичность их использования (в рассмотренной конструкции) для ячеек памяти.

На рис. 4 представлены две серии ВФХ структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si. Первая (рис. 4, a) получена для структур с положительным захваченным зарядом, вторая (рис. 4, b) — с отрицательным. В рамках регистрации серий ВФХ структуры выдерживались при комнатной температуре без дополнительного электрического смещения (U=0 V). Для каждой из серий ВФХ виден закономерный сдвиг, вызванный релаксацией захваченного заряда. Для структур с положительным зарядом напряжение плоских зон сдвигается от  $U_{fb}=-18.2\,\mathrm{V}$  (сразу после инжекции) до  $U_{fb}=-12\,\mathrm{V}$  (после выдержки в течение 22 h). Для структур с отрицательным зарядом напряжение плоских зон сдвигается от  $U_{fb}=16.7\,\mathrm{V}$  (сразу после инжекции) до  $U_{fb}=3.7\,\mathrm{V}$  (после выдержки в течение 4 суток).

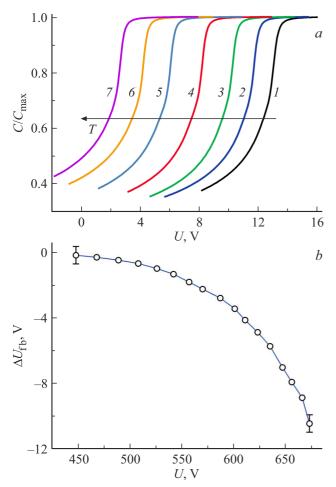


**Рис. 4.** ВФХ структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/*n*-Si, зарегистрированные после инжекции положительного (*a*) и отрицательного (*b*) зарядов. Зависимости получены после выдержки при комнатной температуре в течение t=2 (*I*); 6 (*2*); 13 (*3*); 20 (*4*); 20 (*5*); 60 min (*6*).



**Рис. 5.** Зависимость напряжения плоских зон  $U_{fb}$  от времени t, прошедшего с момента инжекции для структур Al/Si $_3$ N $_4$ / $_n$ Si: a — напряжение при инжекции  $U = -40\,\mathrm{V}$  в течение  $10\,\mathrm{min}$ ; b — напряжение при инжекции  $U = 40\,\mathrm{V}$  в течение  $10\,\mathrm{min}$ .

Зависимость напряжения плоских зон  $U_{fb}$  от времени t в процессе релаксации накопленного заряда представлена на рис. 5. Видно, что в отличие от кинетики релаксации положительного заряда (рис. 5, a) на кинетике релаксации отрицательного заряда (рис. 5, b) можно выделить два участка, отличающихся тангенсом угла наклона зависимости  $U_{fb} - \log_{10}(t)$ . Структуры выдерживались без дополнительного электрического смещения, поэтому образцы Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si, накопившие положительный заряд, находились в режиме обогащения, а накопившие отрицательный заряд — в режиме инверсии. Релаксация заряда должна быть сопряжена с переносом электронов (дырок) через слой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Таким образом, наличие двух участков на рис. 5, b может либо быть следствием наличия в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> двух типов активно участвующих в захвате заряда электронных ловушек, отличающихся глубиной залегания уровня энергии, либо свидетельствовать о смене доминирующего механизма переноса заряда, например, с термополевой эмиссии



**Puc. 6.**  $a - B\Phi X$  структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/n-Si, зарегистрированные после инжекции при температуре 300 К (1) и после выдержки при T = 540(2); 585 (3); 620 (4); 645 (5); 665 (6); 675 (7) в течение 15 min при каждой температуре; b — изменение значения напряжения плоских зон  $\Delta U_{fb}$  от температуры термообработки T структур  $Al/Si_3N_4/SiO_2/n$ -Si.

электронов, захваченных в слое Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, на туннельный механизм [12,13].

Отметим, что захват и удержание заряда в слое диэлектрика структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si является одной из причин мемристорного эффекта. Свойства нитрида кремния и мемристоры на подобных структурах достаточно подробно исследованы в работах [12–19,22–26] и др. В данном контексте релаксация заряда может препятствовать эффективной реализации приборных структур на базе  $Al/Si_3N_4/n$ -Si. Однако если "напряжение считывания" не превышает 1-5 V, как, например, и предложено в [25], то даже без дополнительных технологических приемов структуры  $Al/Si_3N_4/n$ -Si могут сохранять свое состояние после инжекции заряда примерно несколько часов.

Ожидаемо более высокую стабильность сохранения заряда демонстрировали структуры  $Al/Si_3N_4/SiO_2/n-Si$ . Напряжение плоских зон структур  $A1/Si_3N_4/SiO_2/n$ -Si после их "зарядки" сохранялось при комнатной температуре более недели практически без изменений, соответственно не изменялся и накопленный заряд. Проведение эксперимента по изучению релаксации с течением времени заряда в структурах  $Al/Si_3N_4/SiO_2/n$ -Si при штатных температурах эксплуатации (до 75°C) на данном этапе исследований представлялось нецелесообразным. Проведены измерения для определения интервала температурной стабильности заряда.

На рис. 6, а представлена серия ВФХ структур  $Al/Si_3N_4/SiO_2/n$ -Si, полученных после изохронной (15 min) выдержки при различных температурах. Видно, что повышение температуры приводит к смещению  $B\Phi X$  в сторону меньших значений U. Регистрируется снижение напряжения плоских зон  $U_{fb}$  от  $U_{fb} = 13.2\,\mathrm{V}$ (для структур сразу после инжекции) до  $U_{fb} = 2.8\,\mathrm{V}$ (для структур после выдержки при  $T = 675 \, \mathrm{K}$ ). Это свидетельствует о релаксации (уменьшении по абсолютной величине) накопленного в диэлектрике заряда. На рис. 6, в представлены значения напряжений плоских зон  $\Delta U_{fb}$ , полученные из ВФХ, зарегистрированных после выдержки при различных температурах T. Практически значимое (более 20%) снижение  $U_{fb}$  фиксируется при температурах  $T > 500 \, \mathrm{K}$ . Указанное значение приближается к температурам, при которых начинается деградация полимеров. Оно выше стандартного предела температур эксплуатации интегральных микросхем, изготовленных на кремнии. Таким образом, структуры  $Al/Si_3N_4/SiO_2/n$ -Si могут служить базовыми при разработке энергонезависимой памяти, способной хранить информацию в достаточно экстремальных условиях. Конструктивно память может быть выполнена либо по технологии EEPROM, либо на основе мемристоров.

#### Заключение

Установлено, что в отличие от структур  $Al/Si_3N_4/n$ -Si, которые при приложении к ним постоянного электрического напряжения в интервале от -40 до +40 V накапливают как положительный, так и отрицательный заряд, структуры Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/n-Si способны накапливать лишь отрицательный. Инжекция электронов в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> из обогащенного слоя n-кремния структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si происходит при подаче положительного потенциала на алюминиевый электрод. При подаче отрицательного потенциала на Al в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> инжектируются дырки из инверсного слоя. Накопление зарядов определенного типа соответствует доминированию механизмов монополярной инжекции при возбуждении тока в этих структурах. Захват носителей двух типов на ловушки в нитриде кремния обусловливает процессы переключения из состояния с низкой электрической проводимостью в состояние с высокой электрической проводимостью. При релаксации положительного заряда в структурах  $Al/Si_3N_4/n$ -Si наблюдаются две кинетики, что может быть связано с доминированием двух типов ловушек, участвующих в захвате носителей положительного знака и переносе этого заряда через слой нитрида кремния, а также играть существенную роль в формировании токов, ограниченных пространственным зарядом. Показано, что наличие слоя оксида кремния приводит к повышению температурной стабильности накопленного в  $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$  заряда за счет дополнительного энергетического барьера. Установлено, что в интервале температур  $300-500\,\mathrm{K}$  величина сдвига  $\Delta U_{fb}$  напряжения плоских зон, вызванного релаксацией накопленного в нитриде кремния заряда, не превышает  $20\,\%$ .

#### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке государственных программ научных исследований Республики Беларусь "Фотоника и электроника для инноваций" и "Материаловедение, новые материалы и технологии".

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

# Список литературы

- [1] S.M. Sze, M.K. Lee. Semiconductor Devices: Physics and Technology (Wiley, NY., 2012)
- [2] K.K. Ng. Complete Guide to Semiconductor Devices (Wiley, NY., 2002), DOI: 10.1002/9781118014769
- [3] A.K. Sharma. Semiconductor Memories: Technology, Testing, and Reliability (Wiley, Hoboken, 1997)
- [4] W.D. Brown, J.E. Brewer (editors). Nonvolatile Semiconductor Memory Technology: A Comprehensive Guide to Understanding and Using NVSM Devices (IEEE Press, NY., 1998)
- [5] J.E. Brewer, M. Gill (editors). Nonvolatile Memory Technologies with Emphasis on Flash: A Comprehensive Guide to Understanding and Using NVM Devices (Wiley, Hoboken, 2008)
- [6] M.A. Khaliq, Q.A. Shams, W.D. Brown, H.A. Naseem. Solid-State Electron., 31 (8), 1229 (1988).
  DOI: 10.1016/0038-1101(88)90419-4
- K. Ramkumar, V. Prabhakar, A. Keshavarzi, I. Kouznetsov,
  S. Geha. MRS Adv., 2 (4), 209 (2017).
  DOI: 10.1557/adv.2017.144
- [8] M.H. White, Y. Yang, A. Purwar, M.L. French. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology: Part A, 20 (2), 190 (1997). DOI: 10.1109/95.588573
- [9] M.L. French, C.-Y. Chen, H. Sathianathan, M.H. White. IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part A, 17 (3), 390 (1994). DOI: 10.1109/95.311748
- [10] D. Adams, P. Farrell, M. Jacunski, D. Williams, J. Jakubczak, M. Knoll, J. Murray. *Proc. of Fifth Biennial Nonvolatile Memory Technology Review*, (IEEE, 1993), p. 96–99. DOI: 10.1109/NVMT.1993.696961
- [11] P. Gentil. In: Instabilities in Silicon Devices. Vol. 3: New Insulators, Devices and Radiation Effects, ed. by B. Gerard, A. Vapaille (North-Holland, Amsterdam, 1999), ch. 5, p. 341–404.

- [12] К.А. Насыров, В.А. Гриценко. УФН, **183** (10), 1009 (2013). DOI: 10.3367/UFNr.0183.201310h.1099 [К.А. Nasyrov, V.A. Gritsenko. Phys.-Uspekhi, **56** (9), 999 (2013). DOI: 10.3367/UFNe.0183.201310h.1099]
- [13] В.А. Гриценко. УФН, **178** (7), 727 (2008). DOI: 10.3367/UFNr.0178.200807c.0727 [V.A. Gritsenko. Phys.-Uspekhi, **51** (7), 699 (2008). DOI: 10.1070/PU2008v051n07ABEH006592]
- [14] В.А. Гриценко. УФН, **182** (5), 531 (2012). DOI: 10.3367/UFNr.0182.201205d.0531 [V.A. Gritsenko. Phys.-Uspekhi, **55** (5), 498 (2012). DOI: 10.3367/UFNe.0182.201205d.0531]
- [15] D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams. Nature, 453 (7191), 80 (2008). DOI: 10.1038/nature06932
- [16] Y.-H. Liu, T.-C. Zhan, T. Wang, W.-J. Tsai, T.-C. Lu, K.-C. Chen, C.-Y. Lu. IEEE Trans. Electron Devices, 66 (12), 5155 (2019). DOI: 10.1109/ted.2019.2949251
- [17] A.A. Gismatulin, V.A. Gritsenko, T.-J. Yen, A. Chin. Appl. Phys. Lett., 115 (25), 253502 (2019). DOI: 10.1063/1.5127039
- [18] T.J. Yen, A. Chin, V. Gritsenko. Sci. Rep., 10, 2807 (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-59838-y
- [19] K.A. Nasyrov, V.A. Gritsenko. J. Appl. Phys., 109 (9), 093705 (2011). DOI: 10.1063/1.3587452
- [20] E. Barsoukov, J.R. Macdonald (editors). Impedance Spectroscopy: Theory Experiment, and Applications (Wiley, Hoboken, 2018), DOI: 10.1002/9781119381860
- [21] E.H. Nicollian, A. Goetzberger. Bell Syst. Tech. J., 46 (6), 1055 (1967). DOI: 10.1002/j.1538-7305.1967.tb01727.x
- [22] A.A. Gismatulin, G.N. Kamaev, V.N. Kruchinin, V.A. Gritsenko, O.M. Orlov, A. Chin. Sci. Rep., 11, 2417 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-82159-7
- [23] H. Xu, Z. Li, Z. Zhang, S. Liu, S. Shen, Y. Guo. Nanomaterials, 13 (8), 1352 (2023). DOI: 10.3390/nano13081352
- [24] D. Mizginov, O. Telminov, S. Yanovich, D. Zhevnenko, F. Meshchaninov, E. Gornev. Crystals, 13 (2), 323 (2023). DOI: 10.3390/cryst13020323
- [25] Ф.Ф. Комаров, Й.А. Романов, Л.А. Власукова, И.Н. Пархоменко, А.А. Цивако, Н.С. Ковальчук. Докл. НАН Беларуси, **64** (4), 403 (2020). DOI: 10.29235/1561-8323-2020-64-4-403-410
- [26] M.L. Green, E.P. Gusev, R. Degraeve, E.L. Garfunkel. J. Appl. Phys., 90 (5), 2057 (2001). DOI: 10.1063/1.1385803
- [27] П.А. Форш, С.Ю. Стремоухов, А.С. Фролова, К.Ю. Хабарова, Н.Н. Колачевский. УФН, **194** (9), 905 (2024). DOI: 10.3367/UFNr.2024.06.039698 [P.A. Forsh, S.Yu. Stremoukhov, A.S. Frolova, K.Yu. Khabarova, N.N. Kolachevsky. Phys.-Uspekhi, **67** (9), 855 (2024). DOI: 10.3367/UFNe.2024.06.039698]
- [28] В.Б. Бондаренко, С.Н. Давыдов, А.В. Филимонов. ФТП, **44** (1), 44 (2010). [V.B. Bondarenko, S.N. Davydov, A.V. Filimonov. Semiconductors, **44** (1), 41 (2010). DOI: 10.1134/S1063782610010069]
- [29] Н.И. Горбачук, Н.А. Поклонский, Е.А. Ермакова, С.В. Шпаковский. Сб. ст. II Междунар. науч.-техн. конф. "Опто-, микро- и СВЧ-электроника 2022" (Беларуская навука, Минск, 2022), с. 4—11.
- [30] Н.И. Горбачук, Н.А. Поклонский, Е.А. Ермакова, С.В. Шпаковский. *Тез. докл. XIV Междунар. конф. "КРЕМНИЙ-2022"*, (Перо, М., 2022), с. 135. DOI: 10.34077/SILICON2022-135