

06

## Накопление и релаксация зарядов в приборных структурах Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/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>

<sup>1</sup> 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 Ω · см. 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 K 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-структуратах 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 микрэлектроники для ячеек памяти являются структуры на основе нитрида кремния. Это связано

с тем, что технологические процессы формирования Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> хорошо отработаны. Нитрид кремния используется в микроэлектронике, прежде всего, как маскирующее покрытие при проведении технологических операций. Ячейки памяти на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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-структур на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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.

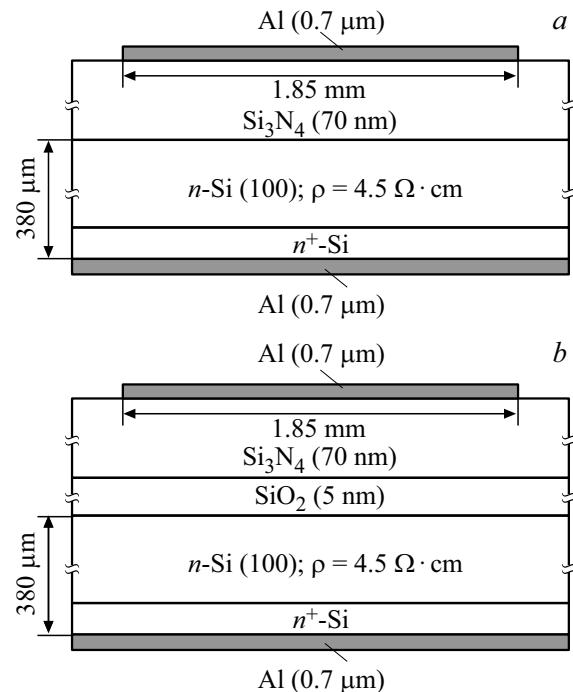
Цель настоящей работы — исследовать возможность накопления заряда и его температурную стабильность в МДП- и МДОП-структурах с нитридом кремния для создания новых полупроводниковых устройств хранения информации.

## 1. Методика эксперимента

Исследовались МДП-структуры  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si}$  и МДОП-структуры  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$ . Структуры изготовлены на ОАО „ИНТЕГРАЛ“ — управляющая компания холдинга „ИНТЕГРАЛ“ — на подложках монокристаллического кремния, выращенного методом Чохральского. Подложки легированы фосфором, удельное сопротивление —  $4.5 \Omega \cdot \text{см}$ . Кристаллографическая ориентация пластин — (100). Толщина пластин —  $380 \mu\text{m}$ . Нитрид кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) получали методом химического осаждения из газовой фазы. Смесь газов содержала аммиак ( $\text{NH}_3$ ) и моносилан ( $\text{SiH}_4$ ). Осаджение проводили при пониженном давлении (LPCVD-метод). Толщина слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4$  —  $70 \text{ nm}$ . Диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ) получали термическим окислением в сухом кислороде. Температура процесса —  $800^\circ\text{C}$ ; толщина слоя  $\text{SiO}_2$  —  $5 \text{ nm}$ . Схематическое изображение исследуемых структур  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si}$  и  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$  представлено на рис. 1.

В обратную сторону пластины проводилась диффузия фосфора из газовой фазы  $\text{PCl}_3$ . Температура процесса —  $1000^\circ\text{C}$ , время диффузии —  $6 \text{ min}$ . Результаты процесса контролировались с помощью измерения удельного поверхностного сопротивления, которое составило  $4.55 \Omega/\square$ . 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  $400^\circ\text{C}$ . Толщина слоев алюминия, нанесенных на обратную и планарную стороны пластины, составляла  $0.7 \mu\text{m}$ . 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 —  $2.5 \times 2.5 \text{ mm}^2$ .

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



**Рис. 1.** Поперечное сечение исследуемых структур  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si}$  (a) и  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$  (b). В скобках указана толщина слоя; (100) — ориентация кристаллографической плоскости подложки  $n\text{-Si}$ . Масштаб не соблюден.

рения проводились в режиме источника напряжения в диапазоне от  $-60$  до  $+60 \text{ V}$ . 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  $20 \text{ Hz}$  до  $30 \text{ MHz}$  при амплитуде синусоидального напряжения  $\leq 40 \text{ mV}$ . 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  $f = 1 \text{ MHz}$ . Интервал напряжений смещения  $U$ , используемый при регистрации ВФХ, — от  $-40$  до  $+40 \text{ V}$ , шаг изменения напряжения смещения —  $0.1 \text{ V}$ . Положительным напряжением смещения  $U$  считалось смещение, при котором высокий потенциал („+“) подавался на Al-электрод со стороны  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , а низкий потенциал („-“) — на Al-электрод со стороны  $n\text{-Si}$ . Все измерения выполнялись при лабораторных условиях, в темноте.

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

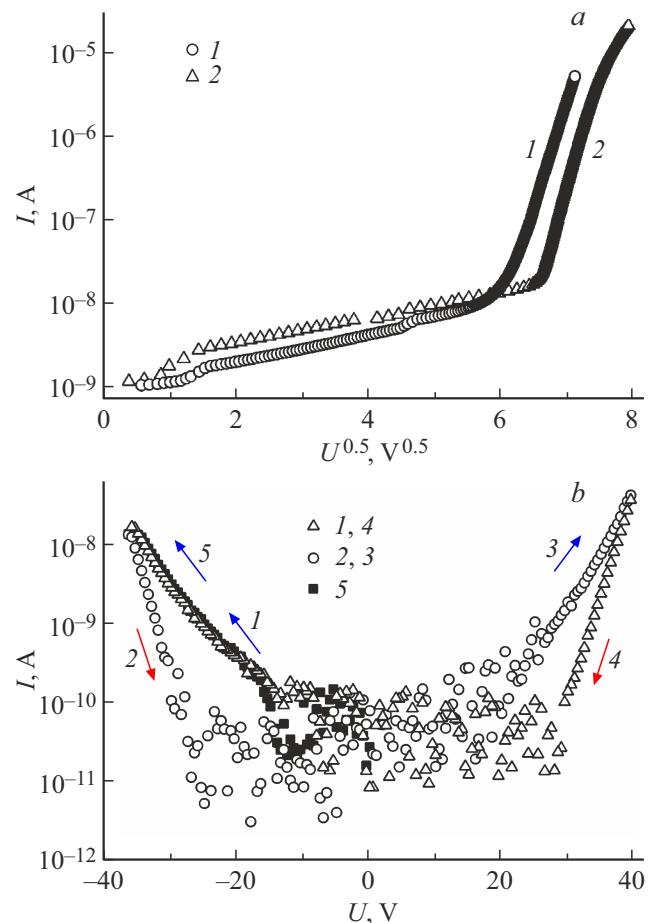
Кинетика термостимулированной релаксации накопленного заряда изучалась в изохронных условиях. На структуры Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/n-Si осуществлялась подача постоянного напряжения смещения  $U = 40$  V в течение 10 min. Далее структуры выдерживались в течение  $\tau = 15$  min при фиксированной температуре  $T$  на воздухе в печи. Температура  $T$  варьировалась в интервале 450–675 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, a. Видно, что, начиная со значений напряжения  $U_p = 30$ –35 V (напряженность электрического поля  $E_p \approx 5$  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 V, соответственно напряженность  $E_p \approx 6$  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 ловушке (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 (1) 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 очередь 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].

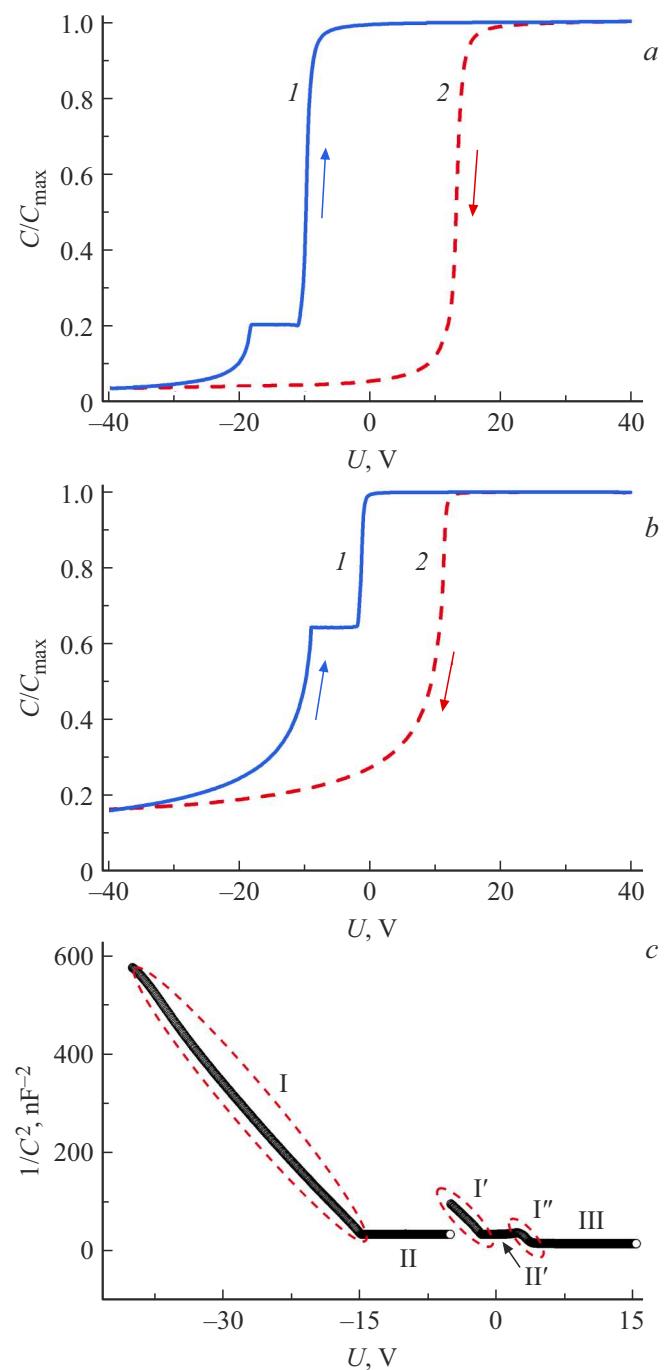
На начальном участке ( $U < 20$  V) рост токов описывается сверхлинейной зависимостью. В интервале от 0 до 20 V экспериментальные данные могут аппроксимироваться степенной функцией  $I \propto U^a$  с показателем степени  $a = (1.9 \pm 0.2)$ . Это больше по сравнению с показателем ( $a = 1$ ), характерным для зонной проводимости за счет свободных равновесных носителей. Вероятной причиной этого может быть влияние уже при  $U < 10$  V заряда, захваченного на ловушке. 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<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si, циклически зарегистрированные в интервале от -40 до +40 V при температуре 300 K, представлены на рис. 2, b. Видно, что большей электрической проводимостью обладают структуры, BAX 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  $U$  структуры имеют меньшую электропроводность, т.е. находятся в „состоянии с высоким сопротивлением“. Переключение состояний, прослеживаемое на циклически зарегистрированных BAX, подтверждает влияние на электропроводность структур носителей, захваченных на ловушку. 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 флюктуаций поверхностного потенциала. Существенная роль флюктуаций 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 BAX 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 BФХ. 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 BФХ. Релаксация заряда происходит только под воздействием электрического поля самого заряда. Введение дополнительного энергетического барьера (например, в сравнении 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) 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 BФХ в диапазонах от -5 до +5 V и от +5 до -5 V, не вызывали дрейфа напряжения плоских зон. На рис. 3, a представлена BФХ 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 1 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.

$\pm 40$  V. Из данных рис. 3, a следует, что увеличение напряжения смещения до  $\pm 40$  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 I в сторону отрицательных напряжений ( $U_{fb} = -9.5$  V < 0). Сдвиг ВФХ 2 в сторону положительных напряжений ( $U_{fb} = 13.5$  V > 0) говорит о накоплении отрицательного заряда. Плато на зависимостях I 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 воспроизведимость результатов, т. е. стабильное воспроизведение „гистерезиса“ в каждом цикле измерений. Результаты эксперимента с многократной регистрацией ВФХ свидетельствуют в пользу гипотезы о накоплении структурами Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/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<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/n-Si составляло  $-1.1$  V. На рис. 3, b представлены их ВФХ. Видно, что в отличие от структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si происходит накопление только отрицательного заряда ( $U_{fb} = 12$  V > 0). Если сканирование напряжения смещения ограничено интервалами от  $-40$  до 0 V (или от 0 до  $-40$  V), то изменения напряжения плоских зон для образцов Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/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<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 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 SiO<sub>2</sub> служит дополнительным барьером и блокирует для структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/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 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si или SiO<sub>2</sub>/n-Si. Плотность поверхностных состояний на границе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si существенно больше по сравнению с границей SiO<sub>2</sub>/n-Si, что, вероятно, и обеспечивает дополнительные условия для инжекции дырок.

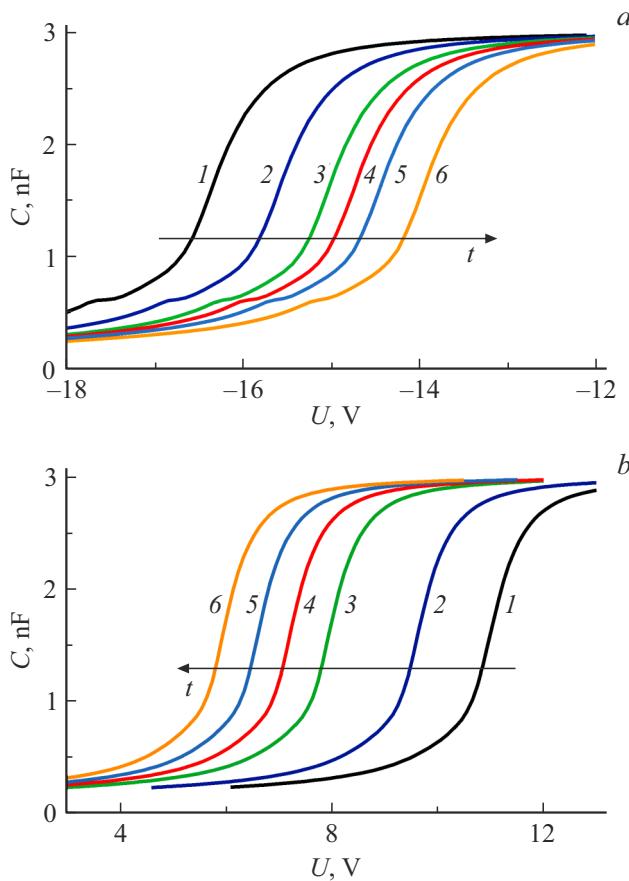
Следует, однако, отметить, что для обоих типов исследованных структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si и Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/n-Si при длительных измерениях ВФХ в интервалах сканирования напряжения  $U$  смещения от  $-40$  до 0 V наблюдалось спонтанное формирование и разрушение инверсного слоя. На рис. 3, c показана ВФХ заряженной структуры Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/n-Si, построенная в координатах ( $1/C^2 - U$ ). Величина заряда специально не контролировалась, напряжение сканирования — от  $-40$  до  $+15$  V. Участки I, I' соответствуют режиму глубокого обеднения, II — режиму обеднения и глубокого обеднения (выделены штриховыми овалами). Каждый из них аппроксимируется наклонной прямой в координатах ( $1/C^2 - U$ ). Участки II, II' отвечают 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 (структуре находится в режиме глубокого обеднения), то инжекция маловероятна.

Результаты экспериментов показывают, что с точки зрения хранения накапливаемого в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-заряда структуры Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/n-Si представляются предпочтительными по сравнению со структурами Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/n-Si. Присутствие слоя SiO<sub>2</sub>, отделяющего Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> от n-Si и создающего дополнительный энергетический барьер, способствует удержанию носителей заряда на ловушках.

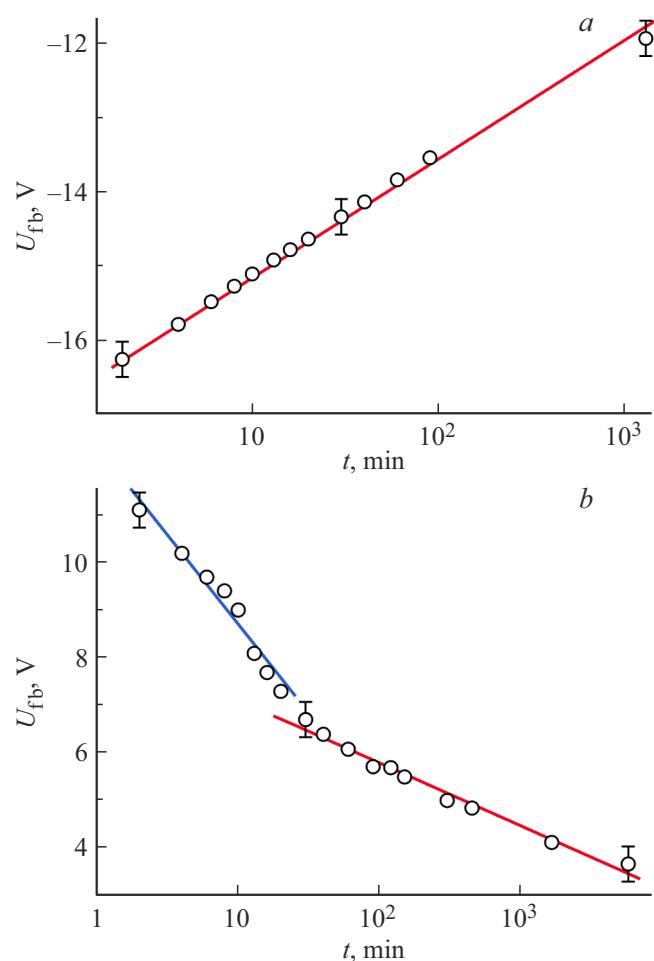
Как правило, при релаксации накопленного заряда в МДП-структуратах условно выделяют быстрые и медленные процессы. Быстрые процессы релаксации связаны с захватом электронов и/или дырок на поверхностные состояния, медленные — с захватом носителей на ловушки в диэлектрике. Быстрые процессы могут быть исследованы 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  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si}$  достаточно быстро (в течение суток) теряют накопленный заряд. Поэтому проводилась серия регистраций ВФХ, 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  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si}$ . 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 ( $U = 0 \text{ V}$ ). Для каждой из серий ВФХ виден закономерный сдвиг, вызванный релаксацией захваченного заряда. Для структур с положительным зарядом напряжение плоских зон сдвигается от  $U_{fb} = -18.2 \text{ V}$  (сразу после инжекции) до  $U_{fb} = -12 \text{ V}$  (после выдержки в течение 22 h). Для структур с отрицательным зарядом напряжение плоских зон сдвигается от  $U_{fb} = 16.7 \text{ V}$  (сразу после инжекции) до  $U_{fb} = 3.7 \text{ V}$  (после выдержки в течение 4 суток).

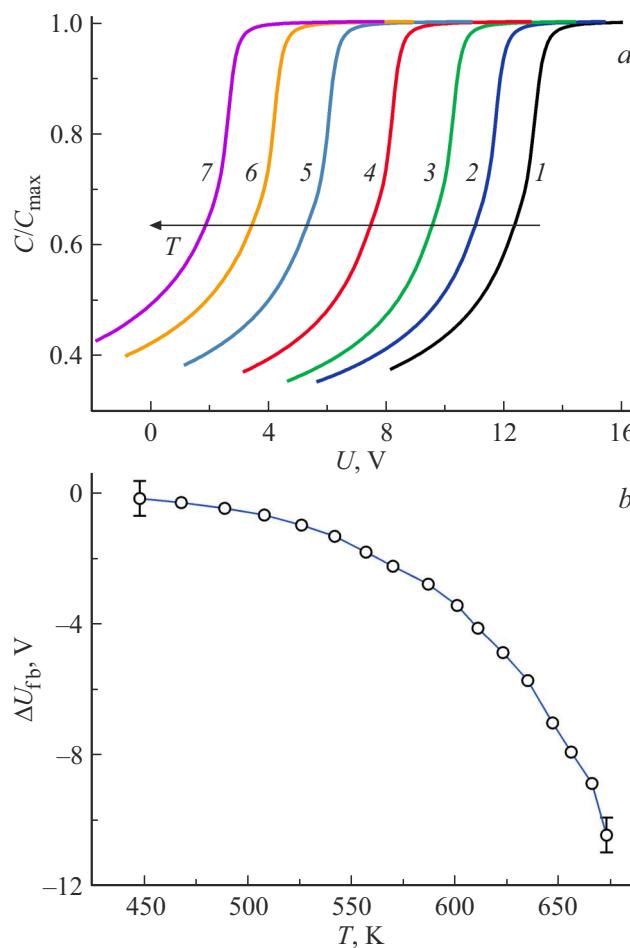


**Рис. 4.** ВФХ структур  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si}$ , зарегистрированные после инжекции положительного (a) и отрицательного (b) зарядов. Зависимости получены после выдержки при комнатной температуре в течение  $t = 2$  (1); 6 (2); 13 (3); 20 (4); 40 (5); 60 min (6).



**Рис. 5.** Зависимость напряжения плоских зон  $U_{fb}$  от времени  $t$ , прошедшего с момента инжекции для структур  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{Si}$ : a — напряжение при инжекции  $U = -40 \text{ V}$  в течение 10 min; b — напряжение при инжекции  $U = 40 \text{ V}$  в течение 10 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  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si}$ , 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  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Таким образом, наличие двух участков на рис. 5, b может либо быть следствием наличия в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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



**Рис. 6.** *a* — ВФХ структур  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$ , 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  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$ .

электронов, захваченных в слое  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , на туннельный механизм [12,13].

Отметим, что захват и удержание заряда в слое диэлектрика структур  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si}$  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  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si}$ . Однако если „напряжение считывания“ не превышает 1–5 V, как, например, и предложено в [25], то даже без дополнительных технологических приемов структуры  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si}$  могут сохранять свое состояние после инжекции заряда примерно несколько часов.

Ожидаемо более высокую стабильность сохранения заряда демонстрировали структуры  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$ . Напряжение плоских зон структур  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$  после их „зарядки“ сохранялось при комнатной тем-

пературе более недели практически без изменений, соответственно не изменялся и накопленный заряд. Проведение эксперимента по изучению релаксации с течением времени заряда в структурах  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$  при штатных температурах эксплуатации (до 75 °C) на данном этапе исследований представлялось нецелесообразным. Проведены измерения для определения интервала температурной стабильности заряда.

На рис. 6, *a* представлена серия ВФХ структур  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$ , полученных после изохронной (15 min) выдержки при различных температурах. Видно, что повышение температуры приводит к смещению ВФХ в сторону меньших значений  $U$ . Регистрируется снижение напряжения плоских зон  $U_{fb}$  от  $U_{fb} = 13.2$  V (для структур сразу после инжекции) до  $U_{fb} = 2.8$  V (для структур после выдержки при  $T = 675$  K). Это свидетельствует о релаксации (уменьшении по абсолютной величине) накопленного в диэлектрике заряда. На рис. 6, *b* 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  $T > 500$  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  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$  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  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si}$ , которые при приложении к ним постоянного электрического напряжения в интервале от –40 до +40 V накапливают как положительный, так и отрицательный заряд, структуры  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$  способны накапливать лишь отрицательный. Инжекция электронов в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  из обогащенного слоя  $n$ -кремния структур  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si}$  происходит при подаче положительного потенциала на алюминиевый электрод. При подаче отрицательного потенциала на Al в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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 ловушках в нитриде кремния обуславливает процессы переключения из состояния с низкой электрической проводимостью в состояние с высокой электрической проводимостью. При релаксации положительного заряда в структурах  $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si}$  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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  заряда за счет дополнительного энергетического барьера. Установлено, что в интервале температур 300–500 К 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
- [7] 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 [K.A. 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/PU2008v05n07ABEH006592]
- [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/crust13020323
- [25] Ф.Ф. Комаров, И.А. Романов, Л.А. Власукова, И.Н. Пархоменко, А.А. Цивако, Н.С. Ковалчук. 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 наука, 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