

ИНЖЕКЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК В СТРУКТУРАХ МЕТАЛЛ-ОКСИД-НИТРИД-ОКСИД-КРЕМНИЙ

K. A. Насыров

*Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

C. C. Шаймееев, B. A. Гриценко*

*Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

Ж. Х. Хан, С. В. Ким, Ж. В. Ли**

*Samsung Advanced Institute of Technology
P. O. Box 111, Suwon 440-600, Korea*

Поступила в редакцию 1 июня 2005 г.

Изучена кинетика накопления электронов и дырок в структурах металл-оксид-нитрид-оксид-полупроводник. Экспериментальные данные сопоставлены с теоретической моделью, учитывающей туннельную инжекцию, захват электронов и дырок на ловушках в аморфном нитриде кремния SiN_x и ионизацию ловушек. Согласие эксперимента и расчета получено для ширины запрещенной зоны $E_g = 8.0$ эВ аморфного SiO_2 , что соответствует величине барьера для дырок $\Phi_h = 3.8$ эВ на границе Si/SiO_2 . Оценены величины туннельной эффективной массы $m_h^* \approx (0.4-0.5)m_0$ для дырок в SiO_2 и в SiN_x . В рамках модели фонон-связанной ловушки определены параметры электронных и дырочных ловушек в SiN_x : оптическая энергия $W_{opt} = 2.6$ эВ, термическая энергия $W_T = 1.3$ эВ.

PACS: 73.61.Ng, 73.50.Fg, 61.43.-j, 71.23.An

1. ВВЕДЕНИЕ

Аморфные двуокись SiO_2 и нитрид Si_3N_4 кремния в настоящее время являются двумя ключевыми диэлектриками в кремниевых приборах. Поскольку в аморфном состоянии отсутствует трансляционная симметрия, зонные расчеты для изучения электронной структуры этих важных материалов неприменимы. Поэтому изучение этих материалов осуществляется, как правило, экспериментальными методами [1, 2]. Ширина запрещенной зоны является фундаментальным параметром аморфного диэлектрика. В кристаллических полупроводниках эта величина определяется с помощью расчетов зонной структуры. На основе информации о том, прямые или непрямые переходы имеют место, спектральная зависимость коэффициента поглощения экстраполи-

руется в соответствующих координатах и определяется ширина запрещенной зоны E_g . В аморфных полупроводниках при энергиях кванта, больших E_g , зависимость коэффициента поглощения от энергии кванта $\alpha(\omega)$ степенная. Считается, что при энергиях кванта меньше E_g зависимость $\alpha(\omega)$ является экспоненциальной (правило Урбаха) [3]. В настоящее время имеется большая неопределенность в величине фундаментального параметра: ширине запрещенной зоны аморфного SiO_2 . По данным разных авторов E_g лежит в диапазоне 5.0–10.6 эВ [3]. В частности, величина $E_g = 10.6$ эВ предлагается Моттом в монографии [3].

Темп инжекции электронов и дырок из кремния в диэлектрик экспоненциально зависит от величин барьеров на границе Si/SiO_2 и туннельной эффективной массы электронов и дырок в SiO_2 и Si_3N_4 . Высота барьера для электронов на границе Si/SiO_2 надежно определена в экспериментах по внутренней

*E-mail: grits@isp.nsc.ru

**J. H. Han, C. W. Kim, J.-W. Lee

фотоэмиссии и составляет $\Phi_e = 3.1$ эВ [1]. Поскольку ширина запрещенной зоны кремния равна 1.12 эВ, высота дырочного барьера на границе Si/SiO₂ при величинах запрещенной зоны SiO₂ равной 5.0–10.6 эВ лежит в диапазоне $\Phi_h = 0.8$ –6.4 эВ. Такой большой разброс в высоте дырочного барьера вызывает большую неопределенность в предсказываемом токе инжекции дырок на границе Si/SiO₂, так как величина последнего экспоненциально зависит от высоты этого барьера. Поэтому уточнение ширины запрещенной зоны аморфного SiO₂ и, следовательно, величины дырочного барьера на границе Si/SiO₂ представляет принципиальный интерес. Определение величины барьера для дырок на границе Si/SiO₂ в структурах металл–окисел–полупроводник (МОП) Si–SiO₂–Al сопряжено с серьезными трудностями, так как при отрицательном потенциале на алюминии темп инжекции электронов из алюминия на многое порядков превышает темп инжекции дырок из кремния в SiO₂.

Эти трудности преодолеваются при использовании нитрида кремния в структурах металл–оксид–нитрид–оксид–полупроводник (МОНОП). Дело в том, что нитрид кремния содержит высокую плотность (примерно 10^{19} – 10^{20} см⁻³) электронных и дырочных ловушек [2], которые обладают свойством захватывать электроны и дырки с гигантским временем (примерно 10 лет при 400 К) удержания в локализованном состоянии. Поэтому при отрицательном потенциале на алюминии, электроны, инжектируемые с этого контакта, захватываются в нитриде кремния, экранируют поле в блокирующем окисиде и, следовательно, подавляют эту паразитную инжекцию. Кроме того, в МОНОП-структуре можно варьировать толщину нижнего туннельного SiO₂, что открывает принципиальную возможность изучения туннелирования дырок из кремния через составной барьер SiO₂/Si₃N₄ (рис. 1). Таким образом, исследования инжекции электронов и дырок из кремния в МОНОП-структуре позволяет оценить величины электронного и дырочного барьеров на границе Si/SiO₂ и, таким образом, получить величину ширины запрещенной зоны E_g аморфного SiO₂ без использования модельных представлений о матричном элементе перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости при оптическом поглощении.

Квантово-химические зонные расчеты электронной структуры кристаллических SiO₂ [4–6] и Si₃N₄ [7–9] дают значения эффективной массы электронов $m_e^* \approx (0.2$ – $0.6)m_0$ (здесь m_0 — масса свободного электрона). В большинстве экспериментов

по туннельной инжекции электронов в аморфный SiO₂ получены значения туннельной эффективной массы в диапазоне $m_e^* \approx (0.3$ – $0.7)m_0$ [10–14]. Однако имеются сообщения, например [15], о наблюдении «тяжелых» электронов ($m_e^* = 3.0m_0$) в аморфном SiO₂.

Согласно зонным расчетам электронной структуры кристаллического SiO₂ его валентная зона состоит из двух подзон [4–6, 16]. Верхняя узкая зона сформирована несвязующими кислород 2p_π-орбиталями кислорода. Узкой зоне 2p_π-состояний кислорода соответствуют большие значения эффективной массы дырок $m_h^* \approx (3$ – $10)m_0$ («тяжелые» дырки) [4, 5]. В то же время эксперименты по изучению валентной зоны SiO₂ методами рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии свидетельствуют о том, что верх валентной зоны SiO₂ формируется не только несвязующими 2p_π-орбиталями кислорода, но и связующими 3s-, p-, d – 0- 2p-орбиталями кремния [17–19]. Связующие орбитали образуют широкую валентную зону, которой должны соответствовать «легкие» дырки.

Аналогичная ситуация имеет место и в соединении Si₃N₄, в котором зонные расчеты предсказывают большую величину дырочной эффективной массы $m_h^* \approx 3m_0$, соответствующей узкой зоне несвязующих 2p_π-орбиталей азота [7, 8]. В то же время имеются сообщения об экспериментальном наблюдении «легких» дырок в аморфном Si₃N₄ [20–26].

В настоящей работе изучаются электронные процессы в МОНОП-структуре с целью определения фундаментальных параметров (ширины запрещенной зоны, барьеров, эффективных масс), важных при описании переноса электронов и дырок в аморфных двуокиси и нитриде кремния, а также параметров ловушек, ответственных за локализацию электронов и дырок в нитриде кремния.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ

В качестве подложки использовался кремний *p*-типа с ориентацией {100}, легированный бором с концентрацией $5 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Туннельный азотированный окисел толщиной $d_{ox} = 32$ Å получен термическим окислением кремния в сухом кислороде при температуре 850 °C с последующим отжигом в N₂O при той же температуре. Аморфный нитрид кремния (обогащенный кремнием SiN_x<4/3 в дальнейшем для простоты будет обозначаться SiN_x) толщиной $d_N = 65$ Å осажден при 730 °C из смеси дихлорсилина SiH₂Cl₂ и аммиака NH₃ в реакторе понижен-

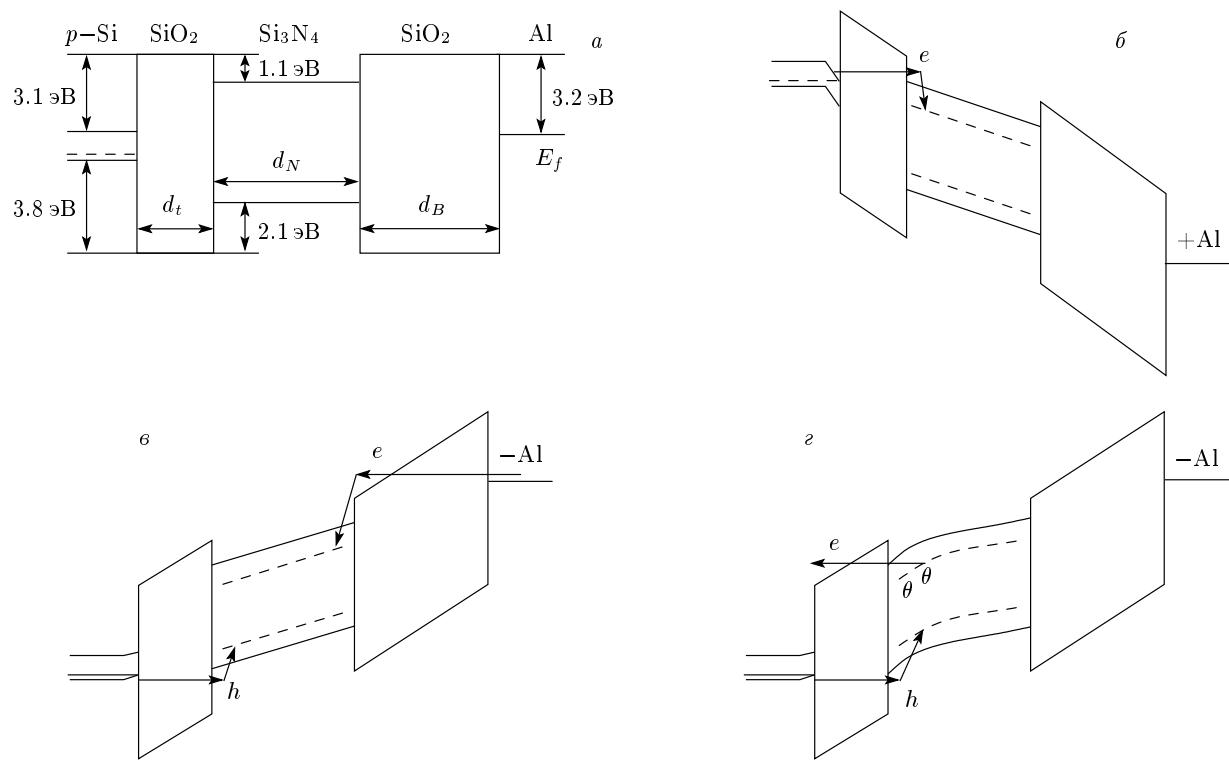


Рис. 1. Энергетическая диаграмма МОНП-структуры: *а* — без приложенного напряжения (плоские зоны), *б* — при положительном потенциале на металле (запись), *в* — при отрицательном потенциале на металле (стирание), *г* — при отрицательном потенциале на металле для случая, когда в нитриде предварительно накоплен отрицательный заряд (накоплены электроны)

ного давления при соотношении $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3 = 2.0$. Обогащение нитрида избыточным кремнием осуществлялось для увеличения концентрации ловушек, ответственных за локализацию электронов и дырок. Блокирующий SiO_2 толщиной $d_B = 60 \text{ \AA}$ получен при $T = 450^\circ\text{C}$ окислением силана в кислороде в реакторе пониженного давления при соотношении $\text{SiH}_4/\text{O}_2 = 5$. Толщины трех диэлектрических пленок, использованных в МОНП-структурах, определялись двумя способами: с помощью лазерной эллипсометрии ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) и электронной микроскопии. Разница в толщине пленок, определенной двумя методами, не превышала 2 \AA . В качестве верхнего электрода использовался алюминиевый контакт площадью 10^{-4} см^{-2} , полученный путем напыления алюминия в вакууме и последующей фотолитографии.

Для инжекции электронов и дырок в нитрид кремния (запись и стирание информации) на МОНП-структуры подавались прямоугольные импульсы соответственно положительной и отрицательной полярности. Для исследования

кинетики накопления (стирания) заряда в нитриде длительность импульсов варьировалась в широком диапазоне. Запоминающие свойства МОНП-структур изучались с помощью измерения потенциала плоских зон (U_{FB}), который определялся из вольт-фарадовых ($C-V$) характеристик на частоте 100 кГц.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На исходных структурах потенциал плоских зон составлял величину $U_{FB} = -2.2 \text{ В}$, которая обусловлена разницей в энергии Ферми для Al и полупроводниковой подложки и наличием положительного заряда на границе Si/SiO_2 . Присутствие этого заряда приводит к формированию инверсионного слоя на всей кремниевой пластине и, как следствие, обеспечивает высокий темп инжекции неосновных носителей заряда (электронов) из кремния в нитрид при положительном потенциале на металле.

На рис. 1 представлена энергетическая диаграмма МОНП-структуры в режиме плоских зон (без

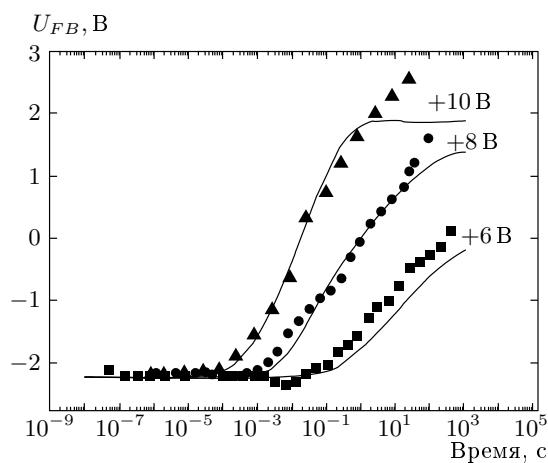


Рис. 2. Накопление отрицательного заряда в МОНП-структуре при положительном потенциале на затворе. Точки — эксперимент, линии — теория. При моделировании использовались следующие параметры: барьер для электронов на границе Si/SiO₂ составляет 3.0 эВ, разница электронного сродства SiN_x и SiO₂ равна 1.1 эВ, эффективные массы электронов 0.45 m_0 в SiO₂ и 0.5 m_0 в SiN_x. В SiN_x параметры электронных ловушек $W_{opt} = 2.6$ эВ, $W_T = 1.3$ эВ, $W_{ph} = 0.045$ эВ, концентрация ловушек $N_t = 10^{20}$ см⁻³

приложенного напряжения (*a*) и при двух полярностях потенциала на металле (*b*–*г*). В режиме записи информации к металлическому электроду прикладывался положительный потенциал (рис. 1*б*). При этом происходит инжекция электронов из кремния через туннельный оксид и последующий захват их на ловушки в нитриде кремния. Накопление отрицательного заряда приводит к смещению U_{FB} в направлении положительных потенциалов. На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости величины U_{FB} от длительности импульса для трех значений амплитуды импульса: +6, +8, +10 В. При больших временах зависимость величины U_{FB} от длительности импульса близка к логарифмической.

В режиме стирания информации с предварительно заряженных электронами МОНП-структур ($U_{FB} = +0.1$ В) к металлическому электроду прикладывался отрицательный потенциал (см. рис. 1*г*). На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости величины U_{FB} от длительности импульса для трех значений амплитуды импульса: -6, -8, -10 В. Под действием отрицательного импульса величина отрицательного заряда в нитриде кремния уменьшается. Изменение величины U_{FB} может быть связано с 1) ионизацией электронных ловушек в нитриде и

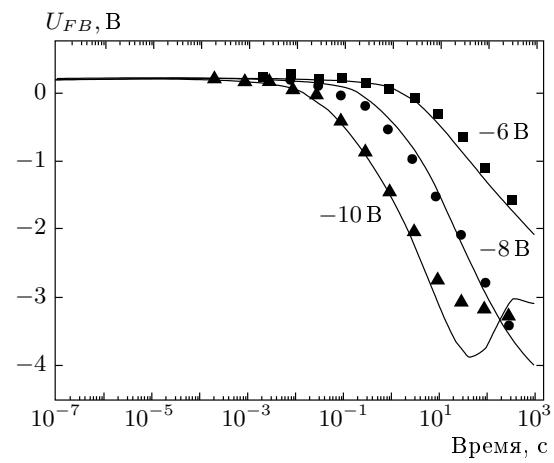


Рис. 3. Кинетика стирания отрицательного заряда в МОНП-структуре при отрицательном потенциале на затворе. Точки — эксперимент, линии — теория. Ловушки в нитриде предварительно были заполнены электронами до значения, которое соответствует $V_{FB} = 0.1$ эВ. При моделировании использовались следующие параметры. Электронные барьеры на границах Si/SiO₂ и SiN_x/SiO₂ равны соответственно 3.0 эВ и 1.1 эВ. Барьеры для дырок на границах Si/SiO₂ и SiN_x/SiO₂ составляют соответственно 3.8 эВ и 2.1 эВ. Эффективные массы электронов и дырок выбирались одинаковыми: 0.45 m_0 в SiO₂ и 0.5 m_0 в SiN_x. Параметры электронных и дырочных ловушек использовались одинаковыми: $W_{opt} = 2.6$ эВ, $W_T = 1.3$ эВ, $W_{ph} = 0.045$ эВ, концентрация ловушек $N_t = 10^{20}$ см⁻³

переносом свободных электронов в кремниевую подложку; 2) инжекцией дырок из Si-подложки и захват их на дырочные ловушки в нитриде; 3) инжекцией дырок из Si-подложки и рекомбинацией их на электронных ловушках. Для описания экспериментальных результатов и определения параметров исследуемых структур была разработана физическая модель и создана численная программа расчета процессов инжекции заряда в нитрид кремния с учетом ионизации ловушек в нитриде по многофононному механизму [25].

4. МОДЕЛЬ

Модель рассматривает инжекцию электронов из отрицательно смещенного электрода и инжекцию дырок из положительно смещенного электрода. Для расчета инжекционного тока на контакте использовался модифицированный механизм Фаулера–Нордгейма туннелирования из зоны проводимости

сти (валентной) полупроводника или металла в соответствующую зону нитрида. Силы изображения для электронов и дырок не учитывались. Однако учитывалась инжекция из контакта через ловушки в нитриде вблизи границы $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$.

Перенос заряда в объеме нитрида описывался с помощью уравнений Шокли–Рида–Холла и уравнения Пуассона для распределения электрического поля в нитриде кремния:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial n v_n}{\partial x} = -\sigma \nu n (N_t - n_t) + n_t P^{(n)}(x, t) - \sigma_r \nu n p_t, \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_t(x, t)}{\partial t} = \sigma \nu n (N_t - n_t) - n_t P^{(n)}(x, t) - \sigma_r \nu p n_t + \text{Inj}^{(n)}(x, t) (N_t - n_t) - \text{Ion}^{(n)}(x, t) n_t, \quad (2)$$

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial p v_p}{\partial x} = -\sigma \nu p (N_t - p_t) + p_t P^{(p)}(x, t) - \sigma_r \nu p n_t, \quad (3)$$

$$\frac{\partial p_t(x, t)}{\partial t} = \sigma \nu p (N_t - n_t) - p_t P^{(p)}(x, t) - \sigma_r \nu p n_t + \text{Inj}^{(p)}(x, t) (N_t - p_t) - \text{Ion}^{(p)}(x, t) p_t, \quad (4)$$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = -e \frac{n_t(x, t) - p_t(x, t)}{\varepsilon \varepsilon_0}. \quad (5)$$

Здесь n и n_t — концентрации свободных и захваченных электронов, p и p_t — концентрации свободных и захваченных дырок, N_t — концентрация ловушек, которая в данной работе предполагается одинаковой для электронных и дырочных ловушек, $F(x, t)$ — локальное электрическое поле, e — заряд электрона, v_n , v_p — дрейфовые скорости соответственно электронов и дырок, $\nu = |v_n| = |v_p|$, $\varepsilon = 7.5$ — низкочастотная диэлектрическая проницаемость SiN_x . Для электронов и дырок использовалось одинаковое сечение захвата σ на ловушки и одинаковое сечение рекомбинации σ_r свободного носителя заряда с локализованным на ловушку носителем противоположного знака, $P^{(n,p)}$ — вероятности ионизации ловушки в SiN_x в единицу времени; $\text{Inj}(x, t)^{(n,p)}$ и $\text{Ion}(x, t)^{(n,p)}$ описывают туннельную инжекцию носителей заряда из соответствующей зоны полупроводника в ловушки, находящиеся в объеме нитрида, и обратный процесс — ионизацию ловушки в зону полупроводника. Для вычисления $P^{(n,p)}$ используется модель многофононного механизма ионизации ловушек [27], в

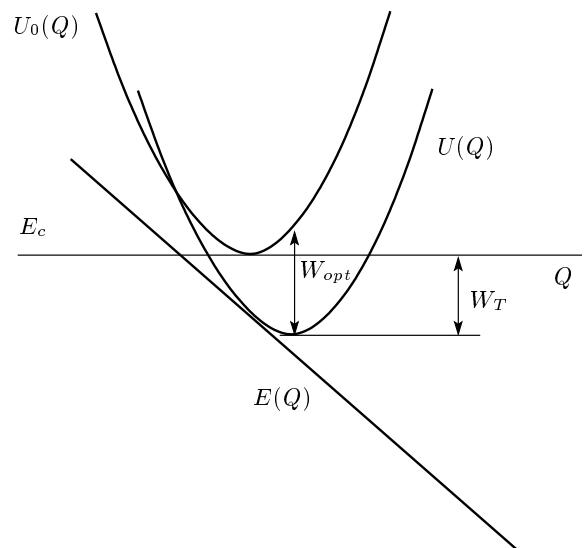


Рис. 4. Конфигурационные диаграммы для пустой $U_0(Q)$ и заполненной $U(Q)$ ловушек; $E(Q)$ — зависимость энергии уровня захваченного электрона от положения «ядра»

которой предполагается, что ловушка для электрона или дырки является нейтральной. В качестве ловушки выступает «осциллятор» или «ядро», встроенное в решетку нитрида, способное притягивать и захватывать электрон (электронная ловушка) или дырку (дырочная ловушка). Энергия связанного электрона (дырки) предполагается зависящей линейным образом от обобщенной координаты Q «ядра». Таким образом, во время колебаний ядра энергия связанного электрона (дырки) меняется в течение периода колебания ядра. В настоящей работе в описании такой ловушки и скорости ее ионизации мы целиком следуем квантово-механическому подходу, развитому в работе Макрам-Эбед и Ланну [27]. Ловушка характеризуется термической W_T и оптической W_{opt} энергиями ионизации (рис. 4) и энергией фона $W_{ph} = \hbar \omega$, где ω — частота колебаний ядра. Внешнее электрическое поле может способствовать процессу ионизации ловушки. В результате ионизации получается пустое ядро и свободный носитель, суммарная энергия которых равна начальной энергии заполненной ловушки. Как правило, после ионизации ловушки энергия ядра соответствует возбужденному колебательному состоянию. Избыток энергии расходуется на возбуждение других колебательных мод решетки. Согласно квантовому подходу, изложенному в работе [27], для скорости ионизации ловушки во внешнем поле получается следующее выражение:

$$P = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp \left[\frac{nW_{ph}}{2kT} - S \operatorname{cth} \frac{nW_{ph}}{2kT} \right] \times \\ \times I_n \left(\frac{S}{\operatorname{sh}(W_{ph}/2kT)} \right) P_i(W_T + nW_{ph}), \quad (6)$$

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

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

Здесь I_n — модифицированная функция Бесселя, а $P_i(W)$ описывает вероятность туннелирования носителя заряда из ловушки с короткодействующим потенциалом с глубиной уровня W [28].

Кроме того, в уравнениях (2) и (4) присутствуют члены, которые описывают туннельную инжеекцию носителей заряда из соответствующей зоны полупроводника в ловушки, находящиеся в объеме нитрида, и обратный процесс — ионизацию ловушки в зону полупроводника. Впервые этот механизм инжеекции был рассмотрен в работах Свенсона с соавторами [29, 30], где изучалась инжеекция в моноуровневые ловушки и их ионизация в обратном направлении. В данной работе мы обобщаем этот подход для случая фонон-связанной ловушки. В частности, для скорости ионизации электронов из ловушки в зону проводимости полупроводника получается выражение (ср. с уравнением (6))

$$\operatorname{Ion}(x) = \sum_n \exp \left[\frac{nW_{ph}}{2kT} - S \operatorname{cth} \frac{W_{ph}}{2kT} \right] \times \\ \times I_n \left(\frac{S}{\operatorname{sh}(W_{ph}/2kT)} \right) P_i(W_T + nW_{ph}), \quad (7)$$

$$\Gamma(W) = \frac{v_{out}}{2(d_{ox} + x)} \frac{T(x)}{\left(1 + \left(\frac{m_N^*}{m_S^*} - 1 \right) \frac{W}{\Phi_1} \right)^2} \times \\ \times \left(1 - \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/kT}} \right).$$

Здесь W — энергетическая глубина ловушки, с которой происходит туннелирование, m_N^* и m_S^* — эффективные массы электрона соответственно в нитриде и в полупроводнике, $T(x)$ — туннельная прозрачность составного барьера $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$, d_{ox} — толщина SiO_2 , x — расстояние от ловушки до границы $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$, E_F — энергия Ферми в полупроводнике, v_{out} — скорость электрона в зоне проводимости полупроводника с энергией E , равной энергии электрона в ловушке. Таким образом, E и W связаны соотношением

$$E = \Phi_1 - \Phi_2 - W - eV(x),$$

где $V(x)$ — потенциал в точке расположения x ловушки в нитриде, а Φ_1 и Φ_2 — высоты барьеров соответственно на границах Si/SiO_2 и $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$. Мы считаем, что полупроводниковая подложка находится при нулевом потенциале. Таким образом, $V(x)$ складывается из падения напряжения в полупроводнике, в нижнем оксиде кремния и на участке между границей $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ и точкой x . Суммирование по n в уравнении (7) идет в тех пределах, для которых значение E находится выше дна зоны проводимости полупроводника вблизи границы с SiO_2 .

Коэффициент инжеекции электронов в ловушки $\operatorname{Inj}(x)$ можно найти из представления о том, что в равновесном состоянии ловушки должны быть заполнены в соответствии со статистикой Ферми:

$$n_t(x) = \frac{N_t}{1 + \exp \left(\frac{\Phi_1 - \Phi_2 - W_T - eV(x) - E_F}{kT} \right)}.$$

Из стационарного уравнения (2) это условие приводит к соотношению

$$\operatorname{Inj}(x) = \operatorname{Ion}(x) \exp \left(-\frac{\Phi_1 - \Phi_2 - W_T - eV(x) - E_F}{kT} \right).$$

Коэффициенты инжеекции в ловушки и их обратной ионизации в случае дырок вычисляются совершенно аналогично.

Падение напряжения в полупроводнике находилось самосогласованным решением уравнения Пуассона и распределения носителей заряда в соответствии со статистикой Ферми. Квантовые размерные эффекты, связанные с квантованием спектра носителей в инверсионном слое и слое обогащения, не учитывались.

5. СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ С ТЕОРИЕЙ

На рис. 2 представлены результаты расчета (сплошные линии) и эксперимента (точки) случая инжеекции электронов из кремния при положительном потенциале на металле (см. рис. 1б). Наилучшее согласие между экспериментом и расчетом получено при значениях параметров, приведенных в подписи к рисунку. В результате сопоставления эксперимента и расчета установлено, что при амплитудах импульса +8 В и +10 В инжеекция электронов из Si осуществляется в зону проводимости SiN_x с последующим захватом электронов на ловушки в нитриде. При амплитуде импульса +6 В инжеекция осуществляется прямо на ловушки в SiN_x по многофононному механизму. При больших временах расчетные

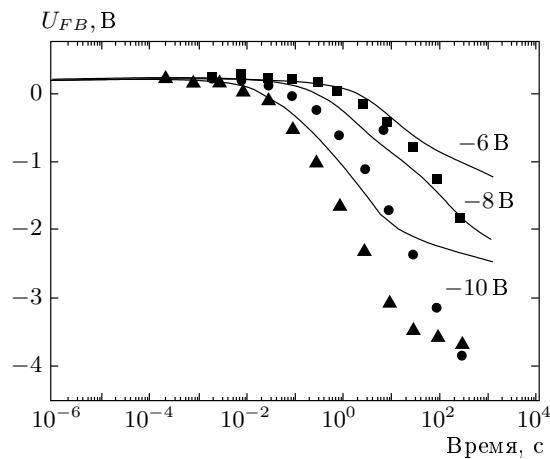


Рис. 5. То же самое, что и на рис. 3, но расчет выполнен для случая, когда разрешена только ионизация электронных ловушек, а инжекция дырок заблокирована

зависимости $U_{FB}(t)$ имеют тенденцию к насыщению (рис. 2), что связано с ионизацией ловушек в SiN_x и последующим туннелированием электронов через блокирующий оксид.

Физическая картина стирания отрицательного заряда, предварительно накопленного в Si_3N_4 , является более сложной. Результаты расчета (сплошные линии) и эксперимента (точки) приведены на рис. 3. Установлено, что при относительно малых длительностях стирающего импульса уменьшение отрицательного заряда связано с ионизацией электронных ловушек в нитриде путем обратного туннелирования в зону проводимости кремния. Только при больших временах имеет место инжекция дырок из кремниевой подложки в нитрид кремния. В модели предполагалось отсутствие рекомбинации электронов и дырок в нитриде кремния. Выключение рекомбинационного процесса заметно не меняет зависимость $U_{FB}(t)$. Это связано с тем, что процесс компенсации отрицательного заряда положительно заряженными ловушками дает такой же суммарный заряд, что и в случае рекомбинации инжектированных дырок с локализованными в SiN_x электронами.

На рис. 5 приведены результаты расчетов, учитывающих только ионизацию электронных ловушек в SiN_x при блокировании инжекции дырок из кремния. Как видно, при малых временах результаты расчета и эксперимента удовлетворительно согласуются между собой. Однако на больших временах наблюдается значительное расхождение эксперимента и теории, обусловленное истощением заполненных

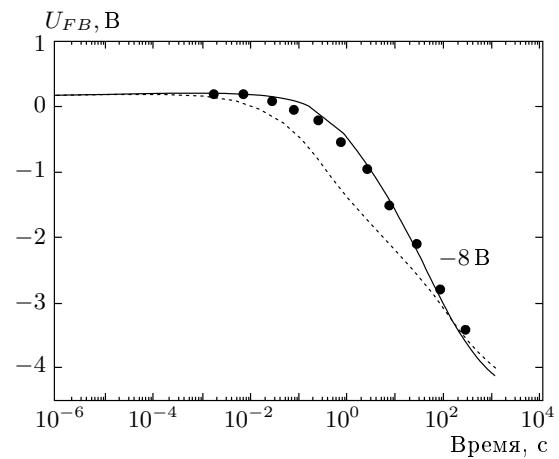


Рис. 6. Экспериментальная зависимость сдвига V_{FB} в режиме стирания (точки) для потенциала на металле -8 В. Сплошная линия — результат моделирования для энергии ловушек $W_{opt}/W_T = 2.6 \text{ эВ}/1.3 \text{ эВ}$. Пунктирная линия для энергии ловушек $W_{opt}/W_T = 2.2 \text{ эВ}/1.1 \text{ эВ}$. Остальные параметры те же, что и на рис. 3

электронами ловушек.

Анализ показал, что в режиме стирания на малых временах зависимость $U_{FB}(t)$ существенно зависит от энергии ловушек. На рис. 6 представлены результаты моделирования процесса стирания отрицательного заряда для двух разных энергий ловушек при -8 В. Уменьшение энергии ловушки до $W_{opt}/W_T = 2.2 \text{ эВ}/1.1 \text{ эВ}$ приводит к сдвигу расчетной зависимости $U_{FB}(t)$ в направлении меньших времен по сравнению с экспериментом. Это явление объясняется увеличением вероятности ионизации ловушки при уменьшении ее энергии.

На рис. 7 представлены зависимости тока эмиссии электронов из ловушек и тока инжекции дырок из кремния в нитрид от времени для двух энергий ловушек. Видно, что при малых временах доминирует электронный ток ионизации ловушек, при больших — инжекционный дырочный ток из кремния. Уменьшение энергии электронных ловушек сопровождается увеличением электронного тока ионизации ловушек.

Для выявления роли инжекции дырок из кремния при отрицательном потенциале на металле было выполнено моделирование в условиях, когда процесс ионизации электронных ловушек был заблокирован. В этом случае уменьшение отрицательного заряда связано только с инжекцией дырок из кремния (см. рис. 1г). Блокирование ионизации ловушек

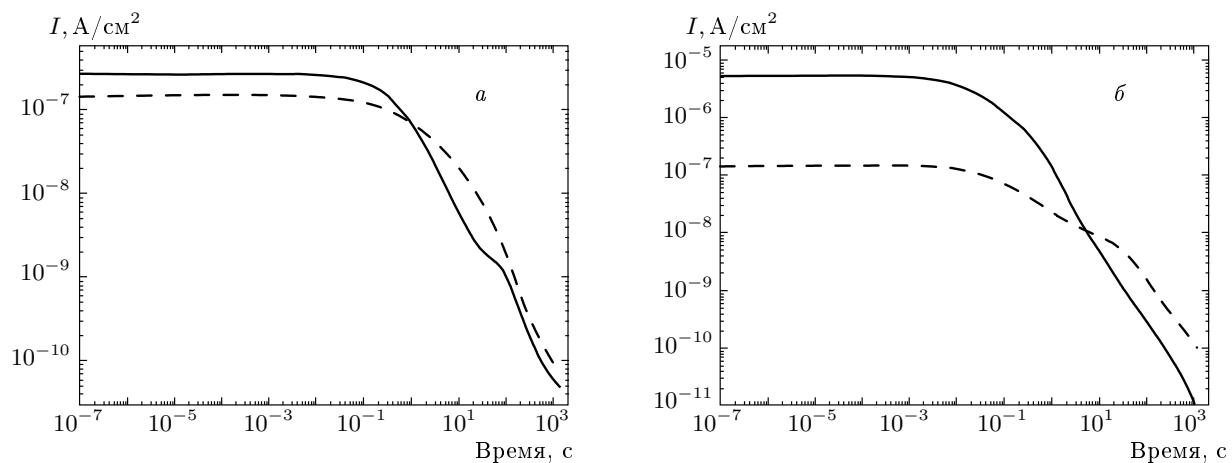


Рис. 7. Результаты моделирования зависимостей величин электронного (сплошная линия) и дырочного (штриховая) токов от времени через туннельный оксид для потенциала на металле -8 В, *a* — $W_{opt}/W_T = 2.6$ эВ/1.3 эВ, *б* — $W_{opt}/W_T = 2.2$ эВ/1.1 эВ. Остальные параметры те же, что и на рис. 3

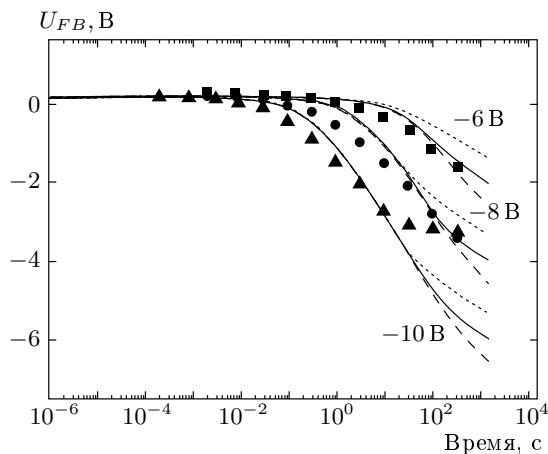


Рис. 8. Результаты расчета кинетики стирания отрицательного заряда для разных величин дырочных барьера на границе $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$: 1.8 эВ (пунктирные линии), 2.1 эВ (сплошные линии) и 2.4 эВ (штриховые линии). Остальные параметры те же, что и на рис. 3

в расчете осуществлялось путем увеличения эффективной массы электрона. Моделирование выполнено для разных величин дырочного барьера на границе $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$. Результаты моделирования представлены на рис. 8. Наилучшее согласие с экспериментом достигается при разнице дырочного барьера на границе $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$, равной 2.1 эВ, что соответствует ширине запрещенной зоны SiN_x , равной $E_g = 4.8$ эВ.

Для иллюстрации влияния высоты дырочного

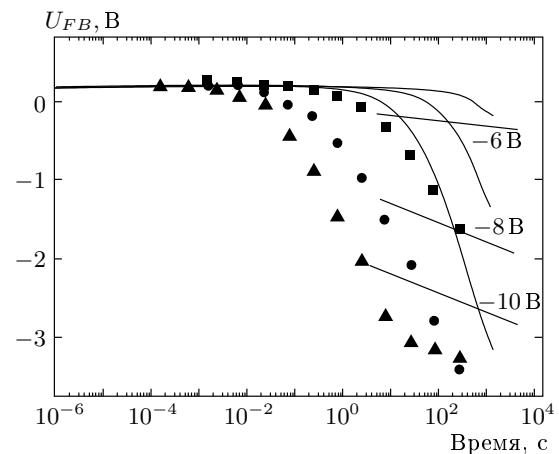


Рис. 9. То же самое, что и на рис. 3, но расчет выполнен для случая, когда разрешена только инжекция дырок, а ионизация электронных ловушек заблокирована. Ширина запрещенной зоны SiO_2 составляет 8.7 эВ

барьера на границе Si/SiO_2 на туннельную инжекцию дырок из кремния на рис. 9 представлены результаты расчета для величины ширины запрещенной зоны SiO_2 , равной $E_g = 8.7$ эВ. Величина запрещенной зоны 8.7 эВ соответствует высоте дырочного барьера на границе Si/SiO_2 , равной $\Phi_h = 4.5$ эВ. В этом случае расчетные зависимости сдвинуты в область больших времен по сравнению с экспериментом. Согласие с экспериментом наблюдается при ширине запрещенной зоны $\text{SiO}_2 E_g = 8.0$ эВ, которая

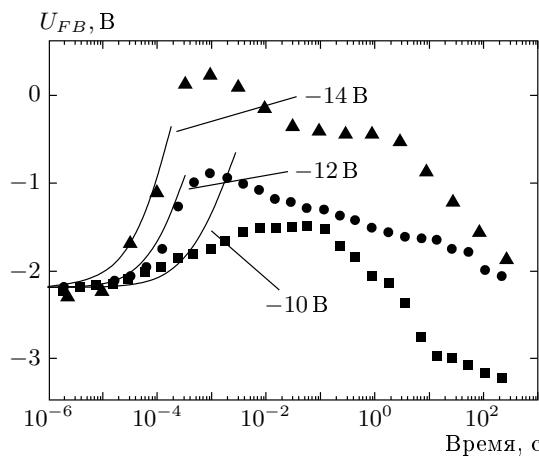


Рис. 10. Кинетика накопления заряда в предварительно неполяризованной МОНП-структуре при разных величинах отрицательного потенциала на металле (см. рис. 1б). Точки — эксперимент, линии — расчет для инжекции электронов по механизму Фауплера – Нордгейма для барьера $\Phi = 1.0$ эВ и туннельной эффективной массы $0.5m_0$

соответствует величине дырочного барьера на границе Si/SiO₂, равной $\Phi_h = 3.8$ эВ (см. рис. 1а).

Были также выполнены эксперименты по поляризации исходных (без предварительно накопленного в нитриде заряда) МОНП-структур отрицательным потенциалом на металле (см. рис. 1б). В эксперименте на малых временах наблюдалось накопление отрицательного заряда в SiN_x (рис. 10). Естественно предположить, что накопление электронов в нитриде связано с инжекцией их из металла через блокирующий слой SiO₂. Если предположить, что инжекция электронов через блокирующий оксид описывается туннельным механизмом через треугольный барьер

$$J \propto \exp\left(-\frac{4(2m^*)^{1/2}\Phi^{3/2}}{3\hbar eF}\right), \quad (8)$$

то время τ начала возрастания отрицательного заряда (в координатах $U_{FB}-\ln(t)$) описывается выражением

$$\ln(\tau) = \frac{4}{3} \frac{(2m^*)^{1/2}\Phi^{3/2}}{\hbar eF} + C. \quad (9)$$

Сопоставляя графики $U_{FB}(t)$ (рис. 10) при разных приложенных напряжениях (или разных значениях F), из выражения (9) можно оценить высоту барьера на границе Al/SiO₂. При значении $m_e^* = 0.5m_0$ она оказывается равной $\Phi \approx 1.0$ эВ, что существенно меньше известного значения барьера для электронов $\Phi = 3.2$ эВ на границе Al/SiO₂ [1, 31]. Мож-

но предположить, что, скорее всего, блокирующий оксид содержит большое число ловушек, через которые и происходит инжекция электронов из алюминия [32, 33]. Более детальное исследование этого явления не входило в задачи настоящей работы.

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе из экспериментов по туннельной инжекции электронов из кремния в нитрид кремния через составной барьер SiO₂/SiN_x получены величины туннельных эффективных масс для электронов в SiO₂ и SiN_x в диапазоне $m_e^* \approx (0.4-0.5)m_0$. Эти данные хорошо согласуются с результатами зонных расчетов, а также с величинами эффективных масс, определенными ранее в экспериментах по туннелированию электронов в SiO₂ и Si₃N₄ [10–14, 20–26]. В то же время в работе [15] сообщалось о наблюдении в SiO₂ электронов с эффективной массой $m_e^* = 3.0m_0$. Представляется, что этот результат может быть связан с некорректной интерпретацией эксперимента, в частности, не учета возможности прямого туннелирования электронов из кремния на ловушки в нитриде кремния. С другой стороны, для Si₃N₄ в работе [34] была получена величина эффективной массы для электронов и дырок $m_e^* = (0.05-0.13)m_0$, $m_h^* = 0.005m_0$ (сверхлегкие электроны и дырки). Последние результаты можно объяснить неучетом туннельного тонкого слоя SiO₂ между Si и Si₃N₄, который благодаря низкой диэлектрической проницаемости окисла (усилению поля в SiO₂) на порядки увеличивает вероятность туннельной инжекции электронов и дырок в диэлектрик.

Из наших экспериментов по туннельной инжекции дырок из кремния в нитрид кремния через составной барьер SiO₂/SiN_x получены величины туннельных эффективных масс для дырок в SiO₂ и SiN_x в диапазоне $m_h^* \approx (0.4-0.5)m_0$. Эти значения хорошо согласуются с величинами, определенными ранее экспериментально в работах [12, 20, 21, 35, 36]. Однако эти данные противоречат результатам зонных расчетов кристаллических SiO₂ и Si₃N₄, которые предсказывают наличие только тяжелых дырок в SiO₂ и Si₃N₄.

Как уже отмечалось выше, зонные расчеты электронной структуры SiO₂ показывают, что верх валентной зоны сформирован несвязующими $2p_\pi$ -орбитальми кислорода, которые образуют узкую зону и, следовательно, дают большое значение эффективной массы дырок $m_h^* \approx 5m_0$. Однако

эксперименты по рентгеновской эмиссионной, фотоэлектронной и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии свидетельствуют о том, что узкая зона несвязующих $2p_{\pi}$ -орбиталей кислорода перекрывается в SiO_2 по энергии с широкой зоной связующих $3s$ -, p -, d -0-, $2p$ -орбиталей кремния. Этот же результат был получен при проведении квантово-химических расчетов электронной структуры SiO_2 кластерными методами, как полуэмпирическими [18], так и неэмпирическими [19, 37]. К сожалению, кластерные расчеты не дают возможности определить величины эффективных масс ни для электронов, ни для дырок. Следовательно, представляет интерес проведение уточненных зонных расчетов для SiO_2 с целью идентификации легких дырок.

Зонные расчеты для Si_3N_4 также предсказывают величину дырочной эффективной массы $m_h^* \approx 3m_0$. В то же время тунNELьная инжекция дырок в наших экспериментах удовлетворительно описывается величиной эффективной тунNELьной массы $m_h^* \approx 0.4m_0$. Эта величина согласуется со значением $m_h^* \approx (0.4-0.5)m_0$, полученным ранее в экспериментах по тунNELьной инжекции дырок в SiN_x . Кластерные квантово-химические расчеты электронной структуры Si_3N_4 также указывают на наличие не только узкой зоны несвязующих $2p_{\pi}$ -состояний азота, но и широкой зоны связующих $3s$ -, p -N-, $2p$ -состояний кремния [37–40]. Этой широкой зоне связующих состояний должны соответствовать легкие дырки, наблюдаемые в экспериментах по тунNELированию. Таким образом, также представляет интерес проведение уточненных зонных расчетов для Si_3N_4 с целью обнаружения легких дырок.

Эксперименты по определению высоты дырочного барьера на границе Si/SiO_2 методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (энергия возбуждающего кванта 1486.6 эВ) дают величину $\Phi_h = 4.3 \pm 0.2$ эВ [41]. Полученная в настоящей работе величина $\Phi_h = 3.8$ эВ на 0.5 эВ меньше. Это расхождение объясняется тем, что верх валентной зоны SiO_2 сформирован, в основном, $2p$ -орбиталями кислорода, $3s$ -, p -, d -орбитали кремния дают относительно небольшой вклад вблизи верха валентной зоны. В то же время основной вклад в фотоионизацию валентных электронов дают именно $3s$ -, p -орбитали кремния, поскольку сечение фотоионизации $2p$ -орбиталей кислорода на порядок меньше сечения ионизации кремниевых $3s$ -, p -электронов [42]. Чувствительности рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии недостаточно для

регистрации $2p$ -электронов кислорода, формирующихся верх валентной зоны. Таким образом, метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии переоценивает величину дырочного барьера на границе Si/SiO_2 . Полученная в настоящей работе величина дырочного барьера $\Phi_h = 3.8$ эВ совпадает со значением, полученным ранее в работе [43] методом внутренней фотоэмиссии дырок на границе Si/SiO_2 .

Величина дырочного барьера на границе Si/SiO_2 $\Phi_h = 3.8$ эВ, определенная в настоящей работе, соответствует ширине запрещенной зоны аморфного SiO_2 , $E_g = 8.0$ эВ. Это значение совпадает с порогом фундаментального оптического поглощения и порогом фотопроводимости аморфного термического окисла SiO_2 на кремнии по данным работ [44, 45]. В то же время в работе [46] из подобных экспериментов было получено значение ширины запрещенной зоны термического окисла на кремнии 9.3 эВ. В этой работе предполагается, что поглощение при энергиях кванта в диапазоне 8.0–9.3 эВ обусловлено наличием «хвостов плотности локализованных состояний». Представления о «хвостах плотности локализованных состояний» в аморфных полупроводниках и диэлектриках являются широко распространенными и детально обсуждаются, например, в книгах Мотта [3] и Займана [47]. Полученная в настоящей работе величина ширины запрещенной зоны SiO_2 , $E_g = 8.0$ эВ свидетельствует, скорее всего, о том, что в этом аморфном диэлектрике отсутствуют «хвосты плотности локализованных состояний».

В пользу этого утверждения также можно привести следующие факты. Представления о хвостах локализованных состояний предполагает, что в запрещенной зоне SiO_2 вблизи краев разрешенных зон имеются локализованные состояния для электронов (вблизи края зоны проводимости E_c) и дырок (вблизи края валентной зоны E_v). При наличии локализованных состояний в запрещенной зоне вблизи края зоны проводимости E_c инжектированные электроны должны захватываться на локализованные состояния (ловушки), что приводит к резкому уменьшению проводимости из-за уменьшения подвижности. Однако эксперименты по переносу электронов в аморфном SiO_2 свидетельствуют о высокой подвижности электронов $\mu \approx 20 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [48, 49].

Кроме того, отсутствие локализованных состояний для электронов и дырок (электронных и дырочных ловушек) в аморфном SiO_2 подтверждается экспериментами по перепрограммированию современных запоминающих транзисторов ФЛЭШ (быстрой) памяти. ФЛЭШ-элемент памяти первого типа представляет из себя полевой транзистор ме-

талл–диэлектрик–полупроводник (МДП), в котором в подзатворном диэлектрике имеется поликремниевый изолированный (плавающий) затвор [50]. Пере-программирование такого элемента памяти осуществляется за счет инжекции электронов из кремния через SiO_2 в плавающий затвор и обратного туннелирования электронов из плавающего затвора в кремниевую подложку. Если в SiO_2 имелись бы локализованные электронные состояния (ловушки для электронов), то перепрограммирование ФЛЭШ-элементов памяти было бы невозможно из-за накопления электронов (отрицательного заряда) на ловушках в SiO_2 .

Об отсутствии дырочных локализованных состояний в SiO_2 свидетельствуют эксперименты по перепрограммированию второго типа запоминающих транзисторов ФЛЭШ-памяти. В этом типе ФЛЭШ-памяти используются МОНП-структуры. В качестве запоминающей среды выступает нитрид кремния, накопление (локализация) электронов и дырок в котором осуществляется на ловушках [51]. В режиме перепрограммирования из кремния в нитрид кремния через SiO_2 инжектируются дырки. Если в SiO_2 имелись бы дырочные ловушки, то пере-программирование второго типа ФЛЭШ-памяти было бы невозможно из-за накопления положительно-го заряда на ловушках в SiO_2 . Таким образом, отсутствие захвата электронов и дырок свидетельствует о том, что в SiO_2 нет хвостов локализованных состояний.

В аморфном Si_3N_4 проблема «хвостов плотности состояний» детально обсуждалась одним из авторов настоящей работы в книге [52]. На основе анализа экспериментальных данных был сделан вывод об отсутствии «хвостов плотности состояний» в аморфном Si_3N_4 .

В настоящей работе в рамках многофононной теории ионизации для SiN_x получены значения оптической $W_{opt} = 2.6$ эВ и термической $W_T = 1.3$ эВ энергий ловушек. Эти величины меньше значений $W_{opt} = 3.0$ эВ и $W_T = 1.5$ эВ, найденных ранее в экспериментах по переносу электронов и дырок в нитриде кремния, близком по химическому составу к стехиометрическому Si_3N_4 , в сильных электрических полях [25]. Это обстоятельство связано с тем, что в настоящей работе исследовалась локализация электронов и дырок в нестехиометрическом нитриде кремния, обогащенном избыточным кремнием, $\text{SiN}_{x<4/3}$. Известно, что обогащение нитрида избыточным кремнием сопровождается уменьшением энергий электронных и дырочных ловушек [52]. Ранее в нитриде кремния из экспе-

риментов по переносу были получены величины термической энергии ловушек для электронов и дырок в диапазоне 1.2–1.5 эВ [53]. Из экспериментов по экзоэлектронной эмиссии в нитриде были найдены энергии ловушек в диапазоне 0.7–1.1 эВ [54]. Термическая энергия ловушки, полученная в настоящей работе и равная 1.3 эВ, близка по величине к половине величины стоксовского сдвига 1.4 эВ, полученного из спектра люминесценции SiN_x [55]. Найденная в настоящей работе оптическая энергия ловушки $W_{opt} = 2.6$ эВ может быть сопоставлена с порогом фотоионизации ловушек в нитриде кремния, лежащим в диапазоне 2.0–3.4 эВ [56].

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке национальной программы Корейского министерства науки и технологий поnanoэлектронике терабитных масштабов и интеграционным проектом № 97 Сибирского Отделения Российской академии наук.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Гриценко, *Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП-структур*, Наука, Новосибирск (1993), с. 280.
2. V. A. Gritsenko, in: *Silicon Nitride in Electronics*, Elsevier, New York (1988), p. 263.
3. N. F. Mott and E. A. Devis, *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1979), p. 432.
4. P. M. Schneider and W. B. Fowler, Phys. Rev. Lett. **36**, 425 (1976).
5. J. R. Chelikowsky and M. Schluter, Phys. Rev. B **15**, 4020 (1977).
6. E. Gnani, S. Reggiani, R. Colle et al., IEEE Trans. on Electron Devices **47**, 1795 (2000).
7. S.-Y. Ren and W. Y. Ching, Phys. Rev. B **23**, 5454 (1981).
8. Y.-N. Xu and W. Y. Ching, Phys. Rev. B **51**, 17379 (1995).
9. S.-D. Mo, L. Quyang, and W. Y. Ching, Phys. Rev. Lett. **83**, 5046 (1999).
10. M. V. Fischetti, Phys. Rev. Lett. **53**, 1755 (1984).
11. M. V. Fischetti, D. J. DiMaria, L. Dori et al., Phys. Rev. B **35**, 4404 (1987).

12. W.-C. Lee and C. Hu, IEEE Trans. on Electron Devices **48**, 1366 (2001).
13. Y.-C. Yeo, T.-J. King, and C. Hu, Appl. Phys. Lett. **81**, 2091 (2002).
14. A. Roy and M. H. White, Sol. St. Electron. **34**, 1083 (1991).
15. S. Horiguchi and H. Yoshino, J. Appl. Phys. **15**, 1597 (1985).
16. E. K. Chang, M. Rohlffing, and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **85**, 2613 (2000).
17. И. А. Брытов, В. А. Гриценко, Ю. Н. Ромашенко, ЖЭТФ **89**, 562 (1985).
18. В. А. Гриценко, Р. М. Иванов, Ю. Н. Мороков, ЖЭТФ **108**, 2216 (1995).
19. В. А. Гриценко, Ю. Н. Новиков, А. В. Шапошников и др., ФТП **35**, 1041 (2001).
20. В. А. Гриценко, Е. Е. Meerzon, Микроэлектроника **17**, 349 (1988).
21. V. A. Gritsenko, Yu. N. Morokov, and E. E. Meerson, Phys. Rev. B **57**, R2081 (1997).
22. Y. C. Yeo, Q. Lu, W. C. Lee et al., IEEE Electron Device Lett. **21**, 540 (2000).
23. H. Y. Yu, Y. T. Hou, M. F. Li et al., IEEE Electron Device Lett. **23**, 285 (2002).
24. К. А. Насыров, Ю. Н. Новиков, В. А. Гриценко и др., Письма в ЖЭТФ **77**, 455 (2003).
25. K. A. Nasyrov, V. A. Gritsenko, Yu. N. Novikov et al., J. Appl. Phys. **96**, 4293 (2004).
26. K. A. Nasyrov, V. A. Gritsenko, M. K. Kim et al., IEEE Electron Device Lett. **23**, 336 (2002).
27. S. S. Makram-Ebeid and M. Lannoo, Phys. Rev. B **25**, 6406 (1982).
28. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Физматгиз, Москва (2002), с. 803.
29. C. Svensson and I. Lundstrom, J. Appl. Phys. **44**, 4657 (1973).
30. L. Lundkvist, I. Lundstrom, and C. Svensson, Sol. St. Electron. **16**, 811 (1973).
31. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley & Sons, Taiwan, Taipei (1985), p. 868.
32. А. В. Чаплик, М. В. Энтин, ЖЭТФ **67**, 208 (1974).
33. M. Houssa, M. Tuominen, M. Naili et al., J. Appl. Phys. **87**, 8615 (2000).
34. P. C. Arnett and D. J. DiMaria, J. Appl. Phys. **47**, 2092 (1976).
35. Y. C. Yeo, Q. Lu, W. C. Lee et al., IEEE Electron Device Lett. **21**, 540 (2000).
36. H. Iwata, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, **41**, 552 (2002).
37. А. В. Шапошников, В. А. Гриценко, Г. М. Жидомиров и др., ФТТ **44**, 985 (2002).
38. В. А. Гриценко, Ю. Н. Мороков, Ю. Н. Новиков, ФТТ **39**, 1342 (1997).
39. V. A. Gritsenko, Yu. N. Morokov, and Yu. N. Novikov, Appl. Surf. Sci. **113/114**, 417 (1997).
40. V. A. Gritsenko, A. V. Shaposhnikov, W. M. Kwok et al., Thin Sol. Films **437**, 135 (2003).
41. V. A. Gritsenko, H. Wong, W. M. Kwok et al., J. Vac. Sci. Tech. B **21**, 241 (2003).
42. J.-J. Yeh, *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Section and Assymmetry Parameters*, Cordon and Breach Science Publisher, USA (1993), p. 223.
43. A. M. Goodman, Phys. Rev. **152**, 780 (1966).
44. R. J. Powell and M. Morad, J. Appl. Phys. **49**, 2499 (1978).
45. С. Л. Бойцов, А. Я. Вуль, А. Т. Дидейкин и др., ФТТ **33**, 1784 (1991).
46. Z. A. Weinberg, G. W. Rubloff, and E. Bassous, Phys. Rev. B **19**, 3107 (1979).
47. Дж. Займан, *Модели беспорядка*, Мир, Москва (1982), с. 485.
48. A. M. Goodman, Phys. Rev. **164**, 1145 (1967).
49. R. C. Huges, Phys. Rev. Lett. **35**, 449 (1975).
50. J. Ranaweera, W. T. Ng, and C. A. T. Salama, Sol. St. Electron. **43**, 263 (1999).
51. I. Bloom, P. Pavan, and B. Eitan, Microelectron. Eng. **59**, 213 (2001).
52. В. А. Гриценко, в: *Нитрид кремния в электронике*, Наука, Новосибирск (1982), с. 199.
53. В. А. Гриценко, Е. Е. Meerzon, И. В. Травков и др., Микроэлектроника **16**, 42 (1987).
54. G. Rosenman, M. Naich, M. Molotskii et al., Appl. Phys. Lett. **80**, 2743 (2002).
55. В. А. Гриценко, Д. В. Гриценко, Ю. Н. Новиков и др., ЖЭТФ **125**, 868 (2004).
56. S. B. Bibyk and V. J. Kapoor, J. Appl. Phys. **52**, 7313 (1981).