Ю. Н. Новиков, А. В. Вишняков, В. А. Гриценко, К. А. Насыров

ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ: МНОГОФОНОННЫЙ МЕХАНИЗМ ИОНИЗАЦИИ ЛОВУШЕК

(Настоящая работа поддержана интеграционным проектом № 97 Сибирского отделения Академии наук).

Экспериментально и теоретически исследовался перенос заряда в Al_2O_3. Было обнаружено, что экспериментальные данные неудовлетворительно описываются механизмом Пула—Френкеля, который давал нефизично малое значение частотного фактора и аномально высокое значение эффективной туннельной массы. Хорошее согласие эксперимента с расчетом получено с использованием механизма многофононной ионизации глубоких центров.

Ключевые слова: глубокие центры, многофононный механизм ионизации, оксид алюминия.

Yu. Novikov, A. Vishnyakov, V. Gritsenko, K. Nasyrov

CHARGE TRANSPORT IN ALUMINUM OXIDE: PHONON-ASSISTED TRAP IONIZATION

The charge transport in the Al_2O_3 is studied experimentally and theoretically. It has been found that widely accepted Frenkel model of the trap ionization gives a low value of the attempt to escape factor, and the enormously high value of the electron tunnel mass. A good agreement between the experimental data and theoretical predictions could be achieved assuming the multi-phonon mechanism to be operative.

Keywords: deep centers, maltiphonon mechanism ionization, aluminum oxide.

Альтернативный диэлектрик оксид алюминия Al_2O_3 с высоким значением диэлектрической проницаемости (ε=10) является кандидатом для замены туннельного SiO_2 (ε = 3,9) в МДП-транзисторах [10; 19]. Оксид алюминия имеет ширину запрещенной зоны $E_g \approx 6{,}2$ эВ и высоту барьера для электронов на границе Si/Al_2O_3 (ϕ^e = 2,0 эВ) [2]. Пленки Al_2O_3 имеют малую концентрацию ловушек и, следовательно, малые токи утечки по сравнению с HfO_2 [11; 20]. В работах [6; 4; 13; 14; 15] Al_2O_3 был предложен в качестве блокирующего слоя во ФЛЭШ-элементах памяти, основанных на квантовых точках и нитриде кремния. Проводимость Al_2O_3 многими исследователями интерпретируют в рамках модели Пула—Френкеля [5; 7; 12; 21]

Цель настоящей работы — экспериментально и теоретически в широком диапазоне электрических полей и температур изучить проводимость аморфных пленок Al_2O_3. Для описания проводимости Al_2O_3 использовались две модели ионизации глубоких центров: модель Френкеля [5; 7] с учетом термически облегченного туннелирования (ТОТ) и многофононный механизм ионизации [7; 16; 1]. Многофононный механизм ионизации глубоких центров успешно применяется для описания ионизации ловушек в полупроводниках и диэлектриках [6; 7; 16; 1; 17].

Пленки Al_2O_3 толщиной 200 Å были выращены методом Atomic Layer deposition (ALD) на кремниевой подложке (*p*-типа) с ориентацией (100) из смеси газов триметилалюминия $Al(CH_3)_3$ и H_2O. Выращенные пленки Al_2O_3 отжигались в сухом азоте в течение 5 секунд. В качестве контакта был использован алюминиевый (Al) электрод с площадью 5×10^{-3} см^2. Измерения проводимости структур p-Si/Al_2O_3/Al проводились в криостате при температурах от 77 К (температура жидкого азота) до 400 К. Все измерения проводились при отрицательном потенциале на Al, т. е. в режиме обогащения. Температурные зависимости тока измерялись при фиксированном потенциале на Al со скоростью нагрева 1 К/с. Вольт-амперные характеристики измерялись при фиксированной температуре со скоростью изменения напряжения 0,2 В/с. Показатель преломления *n* пленок Al_2O_3, определен с помощью измерений на эллипсометре на длине волны 6328 Å и составил 1,7321. Высокочастотная диэлектрическая проницаемость ε_∞ вычислялась по формуле $\varepsilon_\infty = n^2$ и составила 3,0. Для всех экспериментов характерна слабая релаксация тока — изменение значения измеряемого тока со временем при постоянном потенциале на Al и постоянной температуре. Отметим, что релаксация тока ранее наблюдалась в Si_3N_4 [18].

Потенциальный барьер для дырок на границе Si/Al_2O_3 составляет 3,1 эВ, что намного больше барьера для электронов на границе Si/Al_2O_3 и Al/Al_2O_3, который составляет ~2,0 эВ [2]. Поэтому при отрицательном потенциале на Al электроде доминирует инжекция электронов с верхнего электрода. По этой причине в данной работе рассматривалась только монополярная проводимость в Al_2O_3, обусловленная электронами. Для расчета инжекционного тока на границе Al/Al_2O_3 использовался механизм Фаулера—Нордгейма [9] с использованием эффективной массы носителей 0,45 m_e [21].

Для описания переноса заряда в Al_2O_3 использовались одномерные монополярные уравнения Шокли—Рида—Холла и уравнение Пуассона, учитывающее неоднородное распределение электрического поля в образце.

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{e}\frac{\partial j(x,t)}{\partial x} - \sigma_r\, \upsilon n(x,t)\big(N_t - n_t(x,t)\big) + n_t(x,t)P\ (x,t), \tag{1}$$

$$\frac{\partial n_t(x,t)}{\partial t} = \sigma\upsilon n(x,t)\big(N_t - n_t(x,t)\big) - n_t(x,t)P(x,t), \tag{2}$$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = -e\frac{n_t(x,t)}{\varepsilon\varepsilon_0}, \tag{3}$$

где $n, N_t,$ и n_t — концентрации свободных электронов, пустых электронных ловушек и захваченных электронов соответственно; *P(x,t)* — темп ионизации ловушек; *F* — локальное электрическое поле в образце; e — заряд электрона; σ — сечение захвата; $\upsilon = 10^7$ см/с — скорость электронов; ε_0 — диэлектрическая постоянная; $\varepsilon = 10$ — низкочастотная диэлектрическая проницаемость. Дрейфовая скорость электронов связана с плотностью током соотношением $j = en\upsilon$.

Для расчета скорости ионизации по модели Френкеля P_{FP} использовалась формула

$$P_{FP} = \nu \exp(-\frac{W_t - \beta\sqrt{F}}{kT}); \quad (4)$$

где W_t — глубина ловушки (рис. 1, *а*); $\beta = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\varepsilon_\infty\varepsilon_o}}$ — постоянная Френкеля; ν — частотный фактор.

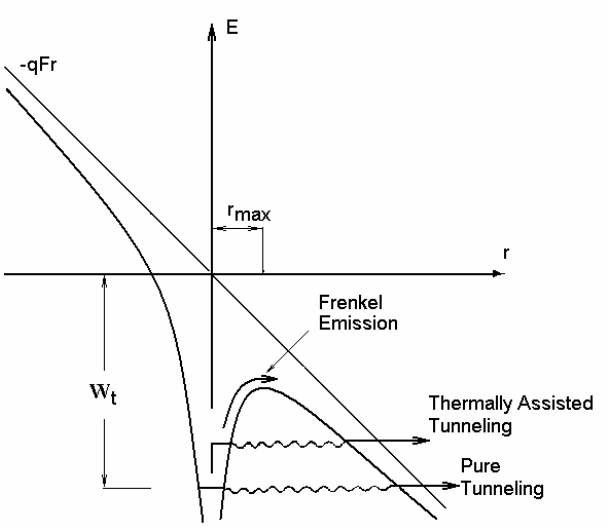

Рис. 1. Кулоновская ловушка в электрическом поле. Показано: чистое туннелирование в сильных электрических полях и низких температурах, термически облегченное туннелирование в средних полях и эмиссия Френкеля при высоких температурах и слабых электрических полях

Совместно с моделью Френкеля учитывался ТОТ:

$$P_{TOT} = \frac{\nu}{kT}\int_0^{W_T-\beta\sqrt{F}} d\varepsilon\, exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT} - \frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2} dx\sqrt{2m^*\left(eV(x)-\varepsilon\right)}\right), \quad (5)$$

где $V(x) = W_t - \frac{e}{4\pi\varepsilon_\infty\varepsilon_0 x} - Fx$. Здесь m^* —туннельная эффективная масса. Классические точки поворота x_1 и x_2 рассчитывались по формуле (E — энергия возбужденного уровня):

$$x_{1,2} = \frac{1}{2}\frac{W_t - E}{eF}\left(1 \pm \left(1 - \frac{eF}{\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty\left(W_t - E\right)^2}\right)^{1/2}\right). \quad (6)$$

Темп ионизации по механизму Френкеля с учетом ТОТ рассчитывался по формуле

$$P = P_{PF} + P_{TOT}. \quad (7)$$

Другая модель основывается на многофононном механизме ионизации ловушки. В этой модели предполагается, что ловушка для электрона является нейтральной. В качестве ловушки выступает «осциллятор» или «ядро», встроенное в решетку Al_2O_3. Эта модель основана на квантовой теории Макрам—Эбеи и Ланну [16]. Для описания ловушки вводятся: энергия фонона $W_{ph}=\hbar\omega$, термическая W_T и оптическая W_{opt} энергии (рис. 2). Внешнее электрическое поле может способствовать процессу ионизации. 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 состоянию. Избыток энергии расходуется на возбуждение колебательных мод решетки. В квантово-механическом подходе [16] для скорости ионизации получается следующее выражение:

$$P = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} exp\left[\frac{nW_{ph}}{2kT} - S\,coth\frac{W_{ph}}{2kT}\right] I_n\left(\frac{S}{sinh(W_{ph}/2kT)}\right) P_i(W_T + nW_{ph})\,; \qquad (8)$$

$$P_i(W) = \frac{eF}{2\sqrt{2m\cdot W}}\,exp\left(-\frac{4}{3}\frac{\sqrt{2m}}{\hbar eF}W^{3/2}\right), \qquad S = \frac{W_{opt} - W_T}{W_{ph}}\,.$$

Здесь I_n — модифицированная функция Бесселя, а $P_i(W)$ описывает вероятность туннелирования носителя через треугольный барьер с высотой W.

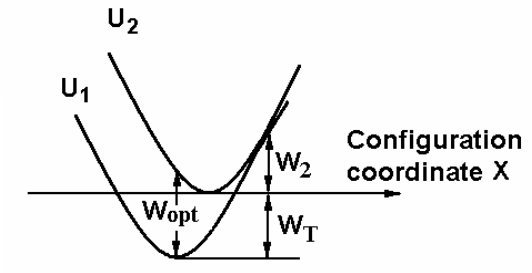

Рис. 2. Конфигурационная диаграмма ловушки в теории многофононной ионизации. Потенциалам U_1 и U_2 соответствуют ловушки с захваченным электроном и ионизованной ловушки

На рис. 3 показано сравнение экспериментальных температурных зависимостей тока с рассчитанными зависимостями по модели Френкеля с учетом ТОТ. Для сечения захвата использовалась величина 5×10^{-13} см^2. Концентрация электронных ловушек бралась 5×10^{19} см$^{-3}$. При высоких температурах в слабых электрических полях проводимость экспоненциально зависит от температуры. По наклону зависимости $\lg J - T^{-1}$ была оценена энергия ловушки W_t = 1,4 eV. Наилучшее согласие эксперимента с расчетом было получено для частотного фактора 10^9 с$^{-1}$. Эта величина является аномально маленькой. Отметим, что в оригинальной работе Френкеля [5] величина частотного фактора оценивалась как $\nu = W_t/h \approx 4 \times 10^{14}$ с$^{-1}$. При низких температурах ток, проходящий через образец Al_2O_3, слабо зависит от температуры и определяется туннельным механиз-

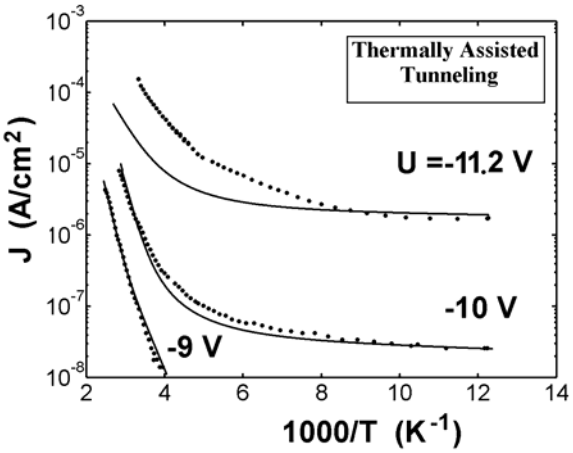

Рис. 3. Экспериментальные температурные зависимости тока Al_2O_3 (точки), измеренные при разных отрицательных потенциалах на Al и рассчитанные (сплошная линия) по модели Френкеля с учетом термически облегченного туннелирования. Параметры ловушки: W_t = 1,4 eV, m^* = 3,5 m_e, $\nu = 1\times10^9$ с$^{-1}$, $\sigma = 5\times10^{-13}$ см^2, $N_t = 5\times10^{19}$ см$^{-3}$

мом. Наилучшее согласие эксперимента с расчетом получено при эффективной туннельной массе m^*=3,5 m_e. Ранее в Si_3N_4 для интерпретации экспериментальных данных также было необходимо использовать в расчетах аномально большую туннельную массу $m^* = 4{,}0\ m_e$ и аномально маленькое значение частотного фактора 10^6–10^9 c^{-1} [17; 3].

На рис. 4 показано сравнение экспериментальных вольт-амперных характеристик (точки), измеренных при разных температурах с расчетом (сплошная линия). Параметры ловушек были такими же, что и при расчете температурных зависимостей тока. Отметим, что для эффективной массы электронов на границе и в объеме Al_2O_3 необходимо использовать разные значения: в объеме $m^* = 3{,}5\ m_e$, а на границе Si/Al_2O_3 $m^* = 0{,}45\ m_e$. Использование на границе эффективной массы такой же, как в объёме $m^* = 3{,}5\ m_e$, приводило в расчетах к контактно ограниченной проводимости.

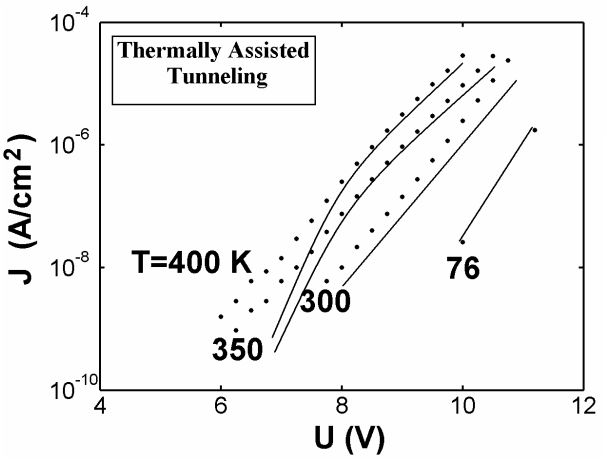

Рис. 4. Вольт-амперные характеристики Al_2O_3, измеренные при разных температурах (точки) при отрицательном потенциале на Al и рассчитанные (сплошная линия) по модели Френкеля с учетом термически облегченного туннелирования. Параметры ловушки: W_t = 1,4 eV, $m^* = 3{,}5\ m_e$, $\nu = 1\times10^9$ c^{-1}, $\sigma = 5\times10^{-13}$ $см^2$, $N_t = 5\times10^{19}$ $см^{-3}$

На рис. 5 показано сравнение экспериментальных температурных зависимостей тока (точки) с рассчитанными зависимостями (сплошная линия). В расчете для темпа ионизации использовалась теория многофононной ионизации [16]. При расчете использовались следующие параметры для нейтральных ловушек: сечение захвата 5×10^{-15} $см^2$, концентрация ловушек 2×10^{20} $см^{-3}$. При низких температурах и высоких электрических полях были оценены эффективная масса электрона и величина W_{opt}. При температуре, близкой к жидкому азоту, наилучшее согласие эксперимента с расчетом получено для эффективной массы электрона $0{,}4\,m_e$ и W_{opt}= 3,0 эВ. Для высоких температур и слабых электрических полей темп ионизации определяется W_T и W_{opt}. Сочетание величин W_T и W_{opt} определяет величину барьера термической ионизации ($W_T + W_2$) — см. рис. 2. Здесь U_1 и U_2 — энергетические термы для ловушки с захваченным электроном и пустой ловушки соответственно. Квантовая теория многофононной ионизации учитывает туннелирование между этими термами. Поэтому энергия перехода ядра в слабых электрических полях может быть меньше, чем ($W_T + W_2$). Наилучшее согласие эксперимента с расчетом получено для W_T = 1,5 эВ и W_{ph} = 0,05. Отношение $W_{opt}/W_T \approx 2$, что соответствует $W_2 \approx 0$ eV. Ранее такое же соотношение для W_{opt} и W_T наблюдалось в Si_3N_4 [18].

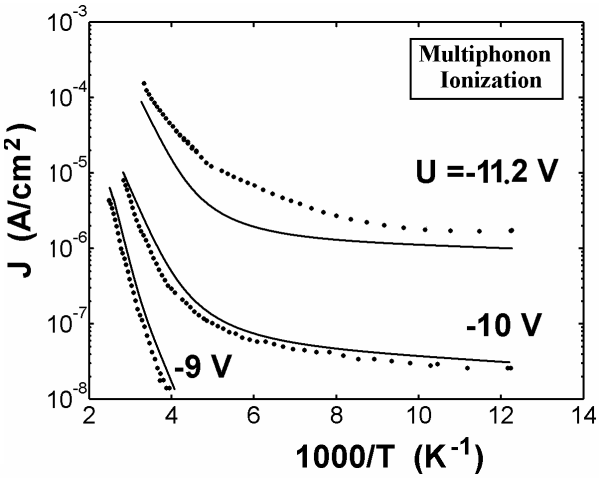

Рис. 5. Температурные зависимости тока Al_2O_3 (точки), измеренные при разных отрицательных потенциалах на Al и рассчитанные с использованием теории многофононной ионизации (сплошная линия). Параметры ловушки: W_T = 1,5 eV, W_{opt} = 3,0 eV, W_{ph}= 0,05 eV, $m^* = 0{,}4\,m_e$, $N_t = 2\times10^{20}$ см$^{-3}$, $\sigma = 5\times10^{-15}$ см^2

На рис. 6 показано сравнение экспериментальных данных вольт-амперных характеристик, измеренных при разных температурах (точки) с расчетом по модели многофононной ионизации (сплошная линия). Удовлетворительное согласие эксперимента с расчетом получено при тех же параметрах ловушек, что и при моделировании температурных зависимостей тока.

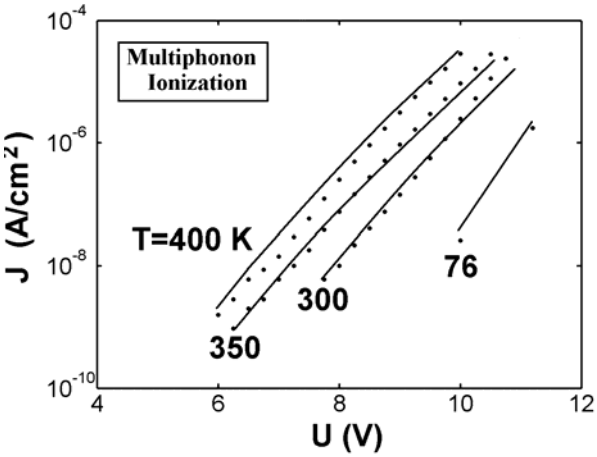

Рис. 6. Вольт-амперные характеристики Al_2O_3, измеренные при разных температурах (точки) при отрицательном потенциале на Al и рассчитанные с использованием теории многофононной ионизации (сплошная линия). Параметры ловушки: W_T = 1,5 eV, W_{opt} = 3,0 eV, W_{ph}= 0,05 eV, $m^* = 0{,}4\,m_e$, $N_t = 2\times10^{20}$ см$^{-3}$, $\sigma = 5\times10^{-15}$ см^2

В заключение отметим, что экспериментально и теоретически в широком диапазоне электрических полей и температур исследовалась проводимость Al_2O_3. Для описания темпа ионизации ловушек были использованы две модели: модель Френкеля с учетом ТОТ и многофононный механизм ионизации.

Для наилучшего согласия эксперимента с расчетом по модели ТОТ необходимо использовать аномально большую эффективную массу и нефизично маленький частотный фактор. Поэтому, по нашему мнению, данная модель не пригодна для описания экспериментов по проводимости Al_2O_3.

Впервые продемонстрировано, что теория многофононной ионизации качественно и количественно удовлетворительно описывает экспериментальные результаты по проводимости Al_2O_3 при приемлемых физических параметрах глубоких центров. Определены параметры глубоких центров в Al_2O_3, которые необходимы для оценки токов утечек в МДП-приборах, а также для оценок времени хранения заряда во ФЛЭШ-элементах памяти. Полученное значение эффективной массы электронов близко к значению, полученному в работе [18].

Отметим, что проводимость аморфных плёнок Al_2O_3 похожа на проводимость Si_3N_4 [17; 20; 21]. В обоих случаях проводимость удовлетворительно описывается многофононным механизмом ионизации при разумных параметрах глубоких центров. В то же время попытка описать проводимость с использованием теории Френкеля с учетом ТОТ дает физически нереальные параметры ловушек.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ
REFERENCES

1. *Abakumov V. N., Perel V. I., Yassievich I. N.* // Modern Problems in Condensed Matter Sciences. Amsterdam, 1991. Vol. 33.
2. *Afanas'ev V. V., Stesmans A., Tsai W.* // Appl. Phys. Lett. 2003. 82. 245.
3. *Bachhofer H., Reisinger R., Bertangnolli E., von Philipsborn H.* // J. Appl. Phys. 2001. 89. 2791.
4. *Chen Y. Y., Chien C. H., Lou J. C.* // IEEE Electron Device Lett. 2003. 24. 503.
5. *Frenkel J. I., Exper J.* // Theoret. Phys. 1938. 8. 1292.
6. *Gritsenko V. A., Nasyrov K. A., Novikov Yu. N., Aseev A. L., Yoon S. Y., Lee J.-W., Lee E.-H., Kim C. W.* // Solid-State Electronics. 2003. 47. 1651.
7. *Ganichev S. D., Ziemann E., Prettl W.* // Phys. Rev. B. 2000. 61. 10361.
8. *Gritsenko V. A., Meerson E. E., Sinitsa S. P.* // Phys. Stat. Sol. A. 1978. 48. 31.
9. *Gritsenko V. A., Meerson E. E., Morokov Yu. N.* // Phys. Rev. 1997. B. 57. R2081.
10. *Kingon A. I., Maria J.-P., Streiffer S. K.* // Nature. 2000. 406. 1032.
11. *Kukli K., Ritala M., Leskela M., Vac J.* // Sci. Technol. A. 1997. 15. 2214.
12. *Kolodzey J., Ahmrd E., Adam T. N., Rau G. Q. I., Olowolate J. O., Suehle J. S., Chen Y.* // IEEE Trans. Electron Device. (2000. 47. 121.
13. *Lee C.-H., Park K.-C., Kim K.* // Appl. Phys. Lett. 2005. 87. 073510.
14. *Lee C.-H., Hur S.-H., Shin Y.-C., Choi J.-H., Park D.-G., Kim K.* // Appl. Phys. Lett. 2005. 86. 152908.
15. *Lisansky M., Heiman A., Koler M., Fenigstein A., Roizin Y., Levin I., Gladkikh A., Oksman M., Edrei R., Hoffman A., Shnieder Y., Claasen T.* // Appl. Phys. Lett. 2006. 89. 153506.
16. *Makram-Ebeid S., Lannoo M.* // Phys. Rev. 1982. B. 25. 6406.
17. *Nasyrov K. A., Gritsenko V. A., Kim M. K.* // IEEE Electron Dev. Lett. 2002. 23. 336.
18. *Nasyrov K. A., Gritsenko V. A., Novikov Yu. N. et al.* // Appl. Phys. 2004. 96. 4293.
19. *Robertson J.* // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2004. 28. 265.
20. *Shaimeev S. S., Gritsenko V. A., Kukli K., Wong H., Kang D., Lee E.-H., Kim C. W.* // Microelectron. Reliab. 2007. 47. 36.
21. *Specht M., Stadele M., Jakschik S., Sroder U.* // Appl. Phys. Lett. 2004. 84. 3076.