
*К. А. Насыров, В. А. Гриценко, Ю. Н. Новиков,
Д. В. Гриценко, Д.-В. Ли, Ч. В. Ким*

**МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В НИТРИДЕ КРЕМНИЯ:
ЭФФЕКТ ФРЕНКЕЛЯ, ИЛИ МНОГОФОНОННЫЙ МЕХАНИЗМ
ИОНИЗАЦИИ ЛОВУШЕК¹**

Экспериментально и теоретически изучался механизм переноса заряда в аморфном нитриде кремния SiN_x . Обнаружено, что модель Френкеля, широко применяемая для объяснения ионизации ловушек, описывает экспериментальные результаты, но при этом необходимо использовать нефизично малый частотный фактор и аномально большую эффективную туннельную массу электрона и дырки. Экспериментальные данные количественно описываются многофононным механизмом ионизации ловушек.

По определению, проводимость диэлектрика должна равняться нулю. Тем не менее, Пулл в 1916 году обнаружил экспоненциальное увеличение проводимости слюды в зависимости от электрического поля [1]. В 1938 году Френкель предложил теоретическое объяснение «экспоненциального закона» для диэлектриков с ловушками [2]. В настоящее время модель Френкеля используется для интерпретации переноса заряда в широком классе диэлектриков, в том числе в оксидах и нитриде кремния [3], в диэлектриках с высокой диэлектрической проницаемостью [4], в ферроэлектриках [5]. Ионизация ловушек в полупроводниках описывается эффектом Френкеля только в слабых электрических полях ($<10^3$ В/см) [6]. В сильных электрических полях ионизация ловушек в полупроводниках объясняется с помощью многофононного механизма [7, 8].

Общим свойством аморфных полупроводников и диэлектриков является возможность локализовать электроны и дырки [9]. Аморфный нитрид кремния SiN_x ($x \leq 4/3$) обладает способностью локализовать электроны и дырки с гигантским временем удержания более 10 лет при 400 К [10]. Эффект памяти в SiN_x широко используется в энергонезависимых микросхемах памяти. Перенос заряда в Кремний-Оксид-Нитрид-Оксид-Кремний (КОНОК)-устройствах памяти определяется механизмом ионизации глубоких центров в SiN_x . В настоящее время принято считать, что механизм ионизации в SiN_x обусловлен эффектом Френкеля. Эффект Френкеля основан на понижении кулоновского потенциала в сильном электрическом поле [2]. Целью настоящей работы является экспериментальное изучение переноса заряда в SiN_x в широком диапазоне электрических полей и температур, количественное сравнение экспериментальных данных с предсказаниями модели Френкеля и квантовой модели многофононного механизма ионизации в SiN_x .

¹ Настоящая работа поддержана интеграционным проектом № 116 Сибирского отделения Академии наук и национальной программой Корейского министерства науки и технологии по нанoeлектронике терабитных масштабов.

This work was supported by project N°116 of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, and by National Program for Tera-Level Nanodevice of the Korea Ministry of Science and Technology as one of the 21st Century Frontier Programs.

Образцы. Образцы Металл-Нитрид-Оксид-Полупроводник (МНОП)-структур изготавливались на кремниевой подложке *n*-типа с сопротивлением 7,5 Ω·см, выращенной методом Чохральского. Тонкий, туннельно-прозрачный окисел толщиной 1,8 нм выращивался при температуре 750 °С. Нитрид кремния толщиной 53 нм был получен при температуре 760 °С методом осаждения в реакторе пониженного давления. Соотношение SiH₂Cl₂/NH₃ составляло 0,1. Алюминиевые электроды площадью 5·10⁻³ см² напылялись через маску.

Используемая в расчетах модель. На рис. 1 показана энергетическая диаграмма МНОП-структуры для двухзонной модели, учитывающей перенос электронов и дырок в Si₃N₄ при разных полярностях потенциала [11–13]. Эта модель учитывает инжекцию электронов из отрицательно смещенного электрода и инжекцию дырок из положительно смещенного электрода. Для расчета инжекционного тока на контакте использовался модифицированный механизм Фаулера—Нордгейма. Модель учитывает рекомбинацию свободных электронов с локализованными дырками и свободных дырок с локализованными электронами. В работе бралось одинаковое сечение рекомбинации для электронов и дырок $\sigma_r = 5 \times 10^{-13}$ см² [11]. Перенос заряда описывался с помощью уравнений Шокли—Рида—Холла и уравнения Пуассона, учитывающего неоднородное распределение электрического поля в нитриде кремния.

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

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

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{\partial j_p(x,t)}{\partial x} - \sigma \nu p(x,t)(N_t - p_t(x,t)) + p_t(x,t)P^{(p)}(x,t) - \sigma_r \nu p(x,t)n_t(x,t); \quad (3)$$

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

$$\frac{\partial F}{\partial x} = -e \frac{(n_t(x,t) - p_t(x,t))}{\epsilon \epsilon_0}. \quad (5)$$

Здесь n и n_t — концентрации свободных и захваченных электронов, p и p_t — концентрации свободных и захваченных дырок, N_t^e и N_t^h — концентрации электронных и дырочных ловушек соответственно, $F(x,t)$ — локальное электрическое поле, e — заряд электрона, ν — дрейфовая скорость, $\epsilon = 7,5$ — низкочастотная диэлектрическая проницаемость Si₃N₄. В работе для электронов и дырок использовалось одинаковое сечение захвата $\sigma = 5 \times 10^{-13}$ см². Дрейфовая скорость электронов связана с плотностью тока соотношением $j = e\nu n$, а дырок — соотношением $j = -e\nu p$. $P^{(n,p)}$ — вероятности ионизации ловушки в Si₃N₄ в единицу времени.

Модель Френкеля рассматривалась с учетом термически облегченного туннелирования (ТОТ).

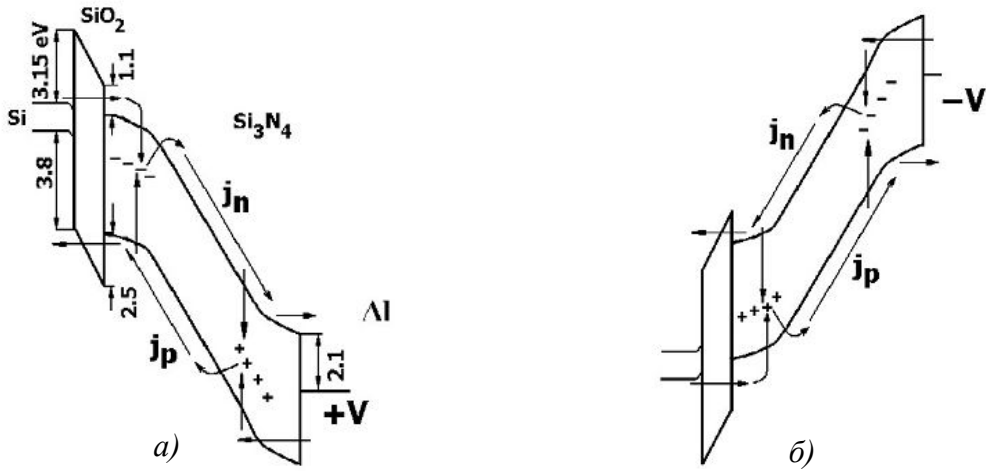


Рис. 1. Энергетические диаграммы МНОП-структуры для двухзонной модели переноса заряда в Si_3N_4 : а — при положительном потенциале на алюминии, б — при отрицательном потенциале на алюминии

Вероятность ионизации в модели Френкеля определяется как

$$P = \nu \exp\left(-\frac{W_t - \beta\sqrt{F}}{kT}\right); \quad \beta = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon_\infty\epsilon_0}} \quad (6)$$

Здесь W_t — энергия ловушки, β — постоянная Френкеля, $\epsilon_\infty = 4,0$ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, ν — частотный фактор.

Вероятность ионизации для ТОТ определяется как

$$P = \frac{\nu}{kT} \int_0^{W_t - \beta\sqrt{F}} d\varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT} - \frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} dx \sqrt{2m^*(eV(x) - \varepsilon)}\right). \quad (7)$$

Здесь $V(x)$ — кулоновский потенциал в электрическом поле: $V(x) = W_t - \frac{e}{4\pi\epsilon_l\epsilon_0x} - Fx$, ε — энергия, соответствующая возбужденному уровню (рис. 2), m^* — эффективная туннельная масса. Классические точки поворота x_1, x_2 даются выражением

$$x_{1,2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{W_t - \varepsilon}{eF} \left(1 \mp \left(1 - \frac{eF}{\pi\epsilon\epsilon_\infty (W_t - \varepsilon)^2} \right)^{1/2} \right). \quad (8)$$

Туннелирование электрона в этой модели рассматривается в квазиклассическом приближении и сводится к вычислению эллиптического интеграла.

Другая модель основывается на многофононном механизме ионизации ловушки. В этой модели предполагается, что ловушка для электрона или дырки

является нейтральной. В качестве ловушки выступает «осциллятор», или «ядро», встроенное в решетку нитрида. Ловушка может притягивать электрон (электронная ловушка) или дырку (дырочная ловушка). Эта модель основана на квантовой теории Макрам—Эбеи и Ланну [7]. Для описания ловушки вводятся: энергия фонона W_{ph} , термическая W_T и W_{opt} оптическая энергия (рис. 3). Внешнее электрическое поле может способствовать процессу ионизации. В ре-

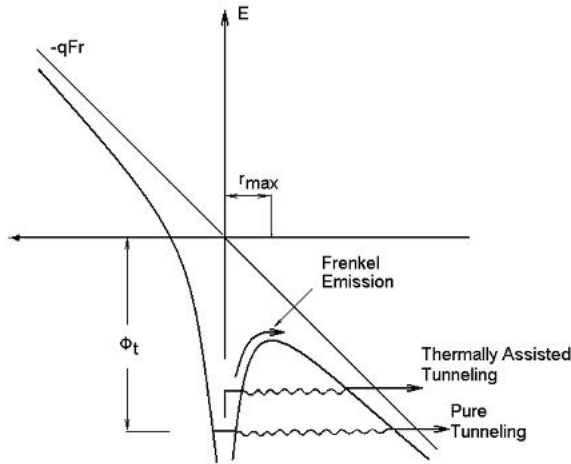


Рис. 2. Ионизация кулоновской ловушки в сильных электрических полях. Здесь: прямое туннелирование при низких температурах и высоких полях, термически облегченное туннелирование при умеренных температурах, термическая ионизация (эмиссия Френкеля) в слабых полях и высоких температурах

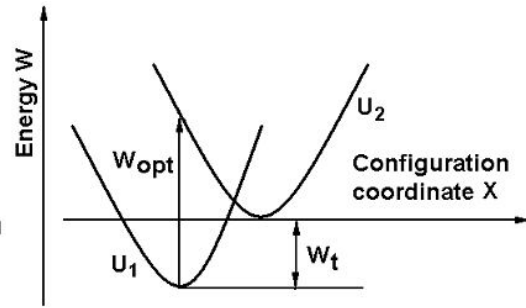


Рис. 3. Конфигурационная диаграмма нейтральной ловушки для модели многофононной ионизации

зультате 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 колебательную моду решетки. Согласно квантовым расчетам [7], для скорости ионизации получается следующее выражение:

$$P = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp\left[\frac{nW_{ph}}{2kT} - S \coth \frac{W_{ph}}{2kT}\right] I_n\left(\frac{S}{\sinh(W_{ph}/2kT)}\right) P_i(W_T + nW_{ph}) \quad (9)$$

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

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

Сравнение эксперимента с расчетом. Экспериментальная часть работы включала две серии измерений, в одной из которых измерялись температурные зависимости тока для трех напряжений J-T (рис. 4) в другой — вольт-амперные характеристики J-V для трех температур (рис. 5). Вольт-амперные измерения проводились при двух полярностях потенциала на алюминиевом электроде. Температурные зависимости (см. рис. 4) представлены в аррениусовских координатах ($\log J - T^{-1}$).

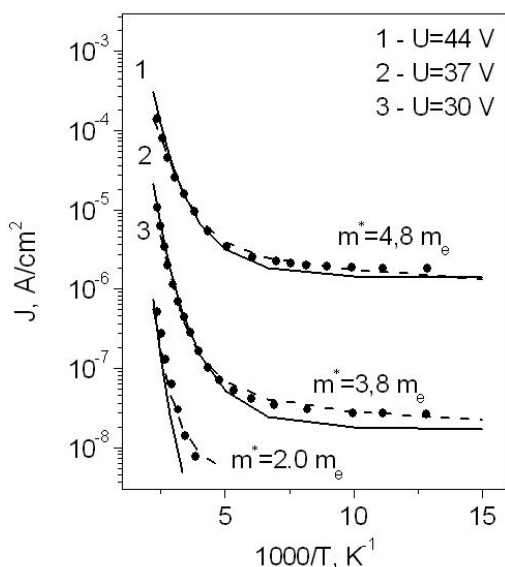


Рис. 4. Зависимости тока от температуры для МНОП-структуры при различных прикладываемых положительных потенциалах на алюминии. Экспериментальные результаты показаны точками, расчет с использованием модели Френкеля показан пунктирной линией. На рисунке приведены значения эффективной туннельной массы для каждого напряжения. Расчет с использованием теории многофононной ионизации показан сплошной линией

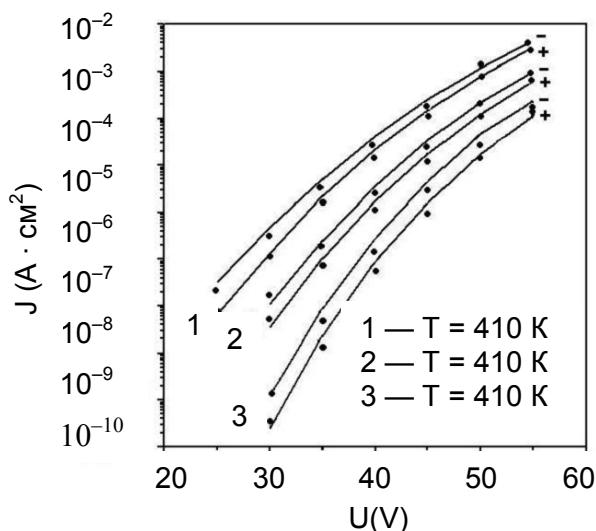


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики МНОП-структуры для разных температур. Измерения проводились при двух полярностях на алюминиевом электроде. Эксперимент показан точками, а расчет с использованием теории многофононной ионизации — сплошной линией. Знаки (+) и (-) соответствуют положительной и отрицательной полярностям прикладываемого напряжения на алюминии

Вначале для описания экспериментальных данных ($\log J - T^{-1}$) использовалась модель Френкеля с учетом ТОТ. Наилучшее согласие эксперимента с расчетом получено для равных энергий ($W_t = 1,2$ эВ), эффективных масс и концентраций ($N_t = 7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) электронных и дырочных ловушек. Согласия эксперимента с расчетом удалось достичь только с использованием нефизично малого частотного фактора $\nu = 6 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. В оригинальной работе Френкеля величина частотного фактора оценивалась как $\nu \approx W_t/h \approx 10^{15} \text{ с}^{-1}$ [2]. Ранее в работах [12, 13] для согласия с экспериментом также использовался заниженный частотный фактор $\nu = 10^6 - 10^9 \text{ с}^{-1}$. В области низких температур доминирует туннельный эффект, и основную роль играет эффективная туннельная масса. Для достижения наилучшего согласия эксперимента с расчетом для разных напряжений не-

обходимо было использовать разные эффективные туннельные массы: для $V = 44$ В — $m^* = 4,8 m_e$, для $V = 37$ В — $m^* = 3,8 m_e$, и для $V = 30$ В — $m^* = 2,0 m_e$. Используемые в расчетах величины эффективных масс на порядок больше величины эффективной туннельной массы $0,3\text{--}0,6 m_e$ электрона и дырки, определенной в SiN_x из эксперимента [14–16]. Отсюда мы сделали вывод, что модель Френкеля формально описывает перенос заряда в SiN_x , но при этом необходимо использовать в расчетах нефизично малый частотный фактор и аномально большую эффективную туннельную массу.

Далее для описания эксперимента была использована теория многофононной ионизации. В этой теории варьировались следующие параметры: W_{opt} , W_T , W_{ph} . Эффективная туннельная масса для электрона и дырки везде принималась равной $m_e^* = m_h^* = 0,5 m_0$. Наилучшее согласие расчета с экспериментом получено при следующих параметрах: $W_{opt} = 2,8$ эВ, $W_T = 1,4$ эВ, $W_{ph} = 60$ мэВ (см. рис. 4).

Для моделирования вольт-амперных характеристик (рис. 5) использовалась только теория многофононной ионизации. Параметры для расчета брались те же, что и в моделировании температурных зависимостей тока. В эксперименте ток при отрицательной полярности потенциала на алюминии в три раза больше тока при положительной полярности. Эта же особенность наблюдалась при моделировании. Такое различие тока при разной полярности на металле объясняется разными условиями инжекции электронов (при положительной полярности на алюминии) и дырок (при отрицательной полярности) в нитрид через границу Si/SiO_2 . Эффективный барьер для дырок на границе Si/SiN_x ниже, чем для электронов [15]. Поэтому инжекционный ток дырок на границе Si/SiN_x больше инжекционного тока электронов при той же величине поля в туннельно-тонком оксиде.

Наилучшее согласие расчета с экспериментом при использовании теории многофононной ионизации было получено при одинаковых параметрах электронных и дырочных ловушек, таких как концентрация, сечение захвата, оптическая и термическая энергия. Ранее предположение об идентичности параметров электронных и дырочных ловушек было сделано в работе [12] для объяснения экспериментальных результатов по стеканию заряда при различных «стягивающих» напряжениях.

Величина оптической энергии в расчетах получилась в два раза больше величины термической энергии $W_{opt} \approx 2W_T$. Это означает, что энергия активации при захвате электрона или дырки близка к нулю [8]. Этот факт согласуется со слабой температурной зависимостью сечения захвата для электронов и дырок в SiN_x , наблюдаемой экспериментально [17].

Энергия фонона $W_{ph} = 60$ мэВ, полученная в расчетах, совпадает с энергией фонона в аморфном кремнии, величина которой определена по Рамановским спектрам в работах [18, 19]. Это говорит о том, что в качестве электронных и дырочных ловушек могут выступать аморфные кремниевые нанокластеры в нитриде кремния. Такая гипотеза высказывалась в работах [10, 20]. Квантово-размерные эффекты в аморфных кремниевых точках, встроенных в нитрид кремния, наблюдались в экспериментах по оптическому поглощению и фотолюминесценции [21, 22]. Недавно было показано, что

аморфные Si нанокластеры могут захватывать электроны и дырки в нитриде кремния [23].

* * *

Таким образом, J-V и J-T экспериментальные данные для SiN_x формально могут быть описаны моделью Френкеля с учетом двухзонного механизма проводимости. Интерпретация экспериментальных результатов с использованием модели Френкеля даёт нефизично малое значение частотного фактора и anomalously большую эффективную туннельную массу. С другой стороны, перенос заряда в нитриде кремния количественно описывается с использованием двухзонной модели и многофононного механизма ионизации ловушек. Наилучшее согласие между экспериментом и расчетом получается при одинаковых параметрах для электронных и дырочных ловушек, таких как концентрация, сечение захвата, туннельная масса, оптическая и термическая энергия. Величина энергии фонона в расчете совпадает с энергией фонона в аморфном кремнии. Этот факт свидетельствует в пользу того, что электронными и дырочными ловушками в нитриде кремния являются кремниевые нанокластеры.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Pool H. H. On the Dielectric Constant and Electrical Conductivity of Mica in Intense Fields // *Phil. Mag.* 1916. V. 34. № 187. P. 112–128.
2. Френкель Я. И. К теории электрического пробоя в диэлектриках и электронных полупроводниках // *ЖЭТФ.* 1938. Т. 8. № 12. С. 1292–1301.
3. Sze S. M. *J. Appl. Phys.* 1967. V. 38. № 7. P. 2951–2956.
4. Zhu W. J., Ma T.-P., Tamagawa T., Kim J., Di Y. Current transport in metal/hafnium oxide/silicon structure // *IEEE Electron Device Letters.* 2002. V. 23. P. 97–100.
5. Laha A., Krupanidhi S. B. Leakage current conduction of pulsed excimer laser ablated BaBi₂Nb₂O₉ thin films // *Appl. Phys.* 2002. V. 92. № 1. P. 415–420.
6. Ganichev S. D., Ziemann E., Prettl W., Yassievich I. N., Istratov A. A., Weber E. R. Distinction between the Poole-Frenkel and tunneling models of electric-field-stimulated carrier emission from deep levels in semiconductors // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. P. 10361–10365.
7. Makram-Ebeid S. S., Lannoo M. Quantum model for phonon-assisted tunnel ionization of deep levels in a semiconductor // *Phys. Rev. B.* 1982. V. 25. P. 6406–6424.
8. Абакумов В. Н., Перель В. И., Ясиевич И. Н. Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках. СПб., 1997. С. 375.
9. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982. С. 662.
10. Gritsenko V. A. Electronic Structure and Optical Properties of Silicon Nitride, in *Silicon Nitride in Electronics.* New York, 1986. P. 236.
11. Гадияк Г. В., Обрехт М. А., Сунница С. П. Расчет биполярной инжекции и рекомбинации в МНОП-структурах // *Микроэлектроника.* 1985. Т. 14. С. 512–516.
12. Гриценко В. А., Меерсон Е. Е., Травков И. В., Голтвянский Ю. В. Нестационарный перенос электронов и дырок в режиме деполяризации МНОП-структур: эксперимент и численное моделирование // *Микроэлектроника.* 1987. Т. 16. № 1. С. 42–50.
13. Bachhofer H., Reisinger H., Bertagnolli E., Philipsborn H. Transient conduction in multielectric silicon-oxide-nitride-oxide semiconductor structures // *Appl. Phys.* 2001. V. 89. № 5. P. 2791–2800.

-
14. Miyazaki S., Ihara Y., Hirose M. Resonant tunneling through amorphous silicon—silicon nitride double-barrier structures // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 125–127.
 15. Gritsenko V. A., Meerson E. E., Morokov Yu. N. Thermally assisted hole tunneling at the Au-Si₃N₄ interface and the energy-band diagram of metal-nitride-oxide-semiconductor structures // Phys. Rev. B. 1989. V. 57. P. R2081–R2083.
 16. Yeo Y. C., Lu Q., Lee W. C., King T. -J., Hu C., Wang X., Guo X., Ma T. P. Direct tunneling gate leakage current in transistors with ultrathin silicon nitride gate dielectric // IEEE Electron Dev. Lett. 2000. V. 21. P. 540–542.
 17. Hampton F. L., Cricci J. R. Steady-state electron and hole space charge distribution in LPCVD silicon nitride films // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 35. P. 802–804.
 18. Smith J. E., Jr., Brodsky M. H., Crowder B. L., Nathan M. I., Pinczuk A. Raman Spectra of Amorphous Si and Related Tetrahedrally Bonded Semiconductors // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 26. P. 642–646.
 19. Giorgis F. Optical absorption and photoluminescence properties of *a*-Si_{1-x}N_x:H films deposited by plasma-enhanced CVD // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 4693–4698.
 20. Гриценко В. А. Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП структурах. Новосибирск, 1993. С. 340.
 21. Park N.-M., Choi C.-J., Seong T.-Y., Park S.-J. Quantum Confinement in Amorphous Silicon Quantum Dots Embedded in Silicon Nitride // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 1355–1357.
 22. Park N.-M., Kim T.-S., Park S.-J. Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. P. 2575–2577.
 23. Park N.-M., Choi S.-H., Park S.-J. Electron charging and discharging in amorphous silicon quantum dots embedded in silicon nitride // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 1092–1094.

**K. Nasyrov, V. Gritsenko, Yu. Novikov,
D. Gritsenko, D.-V. Lee, Ch. Kim**

THE CHARGE TRANSFER MECHANISM IN SiN_x

The Charge Transfer Mechanism in the amorphous SiN_x is described. The experimental data are qualitatively described by the mechanism of ionization of traps.