

Многофононная ионизация глубоких центров в аморфном нитриде бора

Ю. Н. Новиков⁺¹⁾, В. А. Гриценко^{+*}

⁺ Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова, 630090 Новосибирск, Россия

^{*} Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 12 августа 2021 г.

После переработки 6 сентября 2021 г.

Принята к публикации 7 сентября 2021 г.

В широком диапазоне электрических полей и температур экспериментально рассмотрен перенос заряда в аморфном нитриде бора (BN). Методом количественного сопоставления эксперимента и расчета по транспорту заряда в BN анализируется применимость двух моделей: эффекта Френкеля и многофононного механизма ионизации ловушек. Установлено, что эффект Френкеля качественно описывает транспорт заряда в BN. Однако, для такого описания необходимо использовать нефизично малую величину частотного фактора $4.3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Показано, что транспорт заряда в BN удовлетворительно описывается теорией многофононной ионизации ловушек. Определены величины термической ($W_T = 1.0 \text{ эВ}$) и оптической ($W_{\text{OPT}} = 2.0 \text{ эВ}$) энергии ловушки в BN.

DOI: 10.31857/S1234567821190095

Аморфные пленки нитрида бора (BN) привлекают внимание исследователей благодаря своим термическим, механическим свойствам, а также химической стабильности [1]. Пленки BN выращиваются на различных подложках и имеют хорошие границы раздела с Si, SiO₂, Al₂O₃, металлами и двумерными материалами, такими как MoS₂ и графен [1]. Напряжения пробоя в аморфных тонких пленках BN значительно превышают напряжения пробоя *h*-BN (гексагональная модификация BN) [2]. Пленки BN могут использоваться в качестве фотоприемников для ультрафиолетового излучения [3] благодаря большому значению запрещенной зоны (4.5 эВ) [1] и высокому коэффициенту оптического поглощения. В работе [4] продемонстрировано, что структуры Ni/SiN/BN/*n*⁺⁺-Si, использующие аморфные слои SiN и BN, обладают мемристорным переключением и могут быть успешно применены в качестве синапсов в нейроморфных сетях. Недавно [5] было обнаружено, что пленки BN толщиной 3 нм имеют сверхнизкие значения диэлектрической проницаемости (1.78 и 1.16) на рабочих частотах 100 кГц и 1 МГц, соответственно, и могут успешно применяться для изоляции соединений в сверхбольших интегральных схемах.

Большинство диэлектрических пленок, таких как: Si₃N₄ [6], Al₂O₃ [7], HfO₂ [8], ZrO₂ [9], Ta₂O₅

[10], GeO₂ [11], low-*k* [12] и др. имеют высокую ($10^{18} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$) концентрацию глубоких центров (ловушек). Перенос заряда в электрическом поле в диэлектриках происходит через ловушки. История изучения переноса заряда в диэлектриках началась в начале прошлого столетия. В 1916 году было обнаружено, что электрический ток, протекающий в слюде, экспоненциально возрастает с увеличением прикладываемого электрического поля (закон Пула $J \sim \exp(cF)$), где *c*-константа, а *F*-электрическое поле [13, 14]. Для объяснения экспоненциального возрастания проводимости полупроводников и диэлектриков в электрическом поле в 1938 г. было предложено простое и наглядное объяснение этого явления понижением кулоновского потенциала ловушки в электрическом поле (эффект Френкеля) [15, 16]. Эффект Френкеля применялся для описания переноса заряда в некоторых модификациях нитрида бора: *h*-NB, *c*-BN (кубическая фаза BN) [17, 18]. В работах [17, 18] наблюдалось спрямление экспериментальных характеристик в координатах Френкеля $\log(J) - F^{1/2}$. В то же время, были некоторые проблемы при интерпретации экспериментальных данных с использованием эффекта Френкеля, а именно, несоответствие высокочастотных диэлектрических проницаемостей, определяемых по наклону экспериментальных характеристик в координатах $\log(J) - F^{1/2}$, с реальными значениями. Данное несоответствие объяснялось: в работе [17] –

¹⁾e-mail: nov@isp.nsc.ru

отличием плотности исследуемых пленок BN от идеальной, а в работе [18] – наличием мелких нейтральных ловушек и глубоких уровней доноров. В работе [19] высказано предположение о том, что проводимость перовскитных диэлектриков не описывается эффектом Френкеля. Как правило, перенос заряда в полупроводниках интерпретируется с использованием теории многофононной ионизации ловушек [20]. В последнее время теория многофононной ионизации ловушек стала применяется для описания переноса заряда в различных диэлектриках: Si₃N₄ [6], Al₂O₃ [7], HfO₂ [21] и т.д. В работах [22, 23] рассмотрены некоторые оптические явления в *h*-BN и проанализированы механизмы электрон-фононного взаимодействия.

Целью данной статьи является экспериментальное исследование переноса заряда в аморфных пленках BN и определение в нем механизма ионизации ловушек (количественное сравнение экспериментальных данных с эффектом Френкеля и теорией многофононной ионизации ловушек).

Для электрофизических измерений были приготовлены структуры металл-диэлектрик-полупроводник (МДП). Диэлектрические аморфные пленки (100 нм) BN были синтезированы на подложке *n*-Si с проводимостью около 7 Ом·см. Пленки BN получены пиролизом боразина (B₃N₃H₆) при *T* = 500 °С. Металлические контакты (Al) площадью 5 · 10⁻³ см² наносились через маску в вакууме при 10⁻⁵ Торр. Показатель преломления измерялся лазерным эллипсометром на длине волны 6328 Å и составил 2.0. Для определения механизма переноса заряда в BN были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) при разных температурах в *n*-Si/BN/Al-структурах и положительном потенциале на Al.

Расчет вероятности ионизации ловушек в BN производился с использованием двух моделей: эффекта Френкеля, с учетом термически облегченного туннелирования (*thermally assisted tunneling* – ТАТ), и многофононного механизма ионизации. Согласно эффекту Френкеля, вероятность ионизации ловушки определяется как [15, 16]:

$$P_F = \nu \exp\left(-\frac{W_t - \beta\sqrt{F}}{kT}\right); \quad \beta = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon_\infty\epsilon}}. \quad (1)$$

Здесь *W_t* – энергия ловушки, *β* – постоянная Френкеля, *k* – постоянная Больцмана, *T* – температура, *ε_∞* = 4.0 – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, *ε* – диэлектрическая постоянная, *e* – заряд электрона, *ν* – частотный фактор.

Кроме термической ионизации ловушки через верх кулоновского барьера, рассмотренного в оригинальных работах Френкеля, мы рассмотрели механизм ТАТ [24], который, помимо прямого туннелирования, предусматривает туннелирование из возбужденного состояния с энергией *W*:

$$P_{\text{ТАТ}} = \frac{\nu}{kT} \int_0^{W_t - \beta\sqrt{F}} dW \times \exp\left(-\frac{W}{kT} - \frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} dx \sqrt{m^*(eV(x) - W)}\right), \quad (2)$$

$$V(x) = W_t - \frac{e}{4\pi\epsilon_\infty\epsilon x} - Fx.$$

Здесь *V(x)* – кулоновский барьер, *x* – координата, *m** – туннельная эффективная масса, *ħ* – постоянная Планка. Классические точки поворота *x₁*, *x₂* рассчитывались по формуле:

$$x_{1,2} = \frac{1}{2} \frac{W_t - W}{eF} \left(1 \pm \left(\frac{eF}{\pi\epsilon_\infty\epsilon(W_t - W)^2}\right)^{1/2}\right). \quad (3)$$

Темп ионизации по механизму Френкеля с учетом ТАТ рассчитывался по формуле [24]:

$$P_{F, \text{ТАТ}} = P_F + P_{\text{ТАТ}}. \quad (4)$$

Для вычисления вероятности ионизации ловушек также используется модель многофононной ионизации [20]. Следуя работе [20], мы предполагаем, что ловушка представляет собой гармонический осциллятор с обобщенной координатой *Q* и частотой *ω*, встроенный в решетку BN. Ловушка может захватывать электрон и дырку. Захваченный электрон (дырка) имеют энергию, линейно зависящую от *Q*:

$$W = -\sqrt{2S}Q\hbar\omega + \text{const}, \quad (5)$$

где *S* – константа взаимодействия Хуанга–Риса; с величиной *ħω* связывается энергия фонона. Благодаря линейной зависимости от *Q*, система, состоящая из “ядра” с захваченным электроном, также является гармоническим осциллятором. Во внешнем поле эта составная система может распасться на пустое “ядро” и свободный носитель (процесс ионизации). Обычно, после процесса ионизации, конечным состоянием “ядра” является возбужденное состояние. Этот избыток энергии “ядро” тратит на то, чтобы вызвать другие моды колебаний решетки. В рамках этой модели вероятность ионизации ловушки дается выражением [20]:

$$P_{MF} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp\left[\frac{nW_{ph}}{2kT} - S \coth\left(\frac{W_{ph}}{2kT}\right)\right] \times$$

$$\times I_n \left(\frac{S}{\sinh(W_{ph}/2kT)} \right) P_i(W_T + nW_{ph}), \quad (6)$$

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

$$S = \frac{W_{OPT} - W_T}{W_T},$$

где W_T – термическая энергия ионизации ловушки, W_{OPT} – оптическая энергия ионизации ловушки, W_{ph} – энергия фона, I_n – функция Бесселя.

Плотность электрического тока (J) рассчитывается согласно выражению [8]:

$$J = eN^{2/3}P, \quad (7)$$

где P – вероятность ионизации (формула (4) или (6)), N – концентрация ловушек в BN.

Экспериментальные ВАХ (квадраты) в BN и их расчет с использованием эффекта Френкеля с учетом ТАТ (сплошные линии) показаны на рис. 1. Рас-

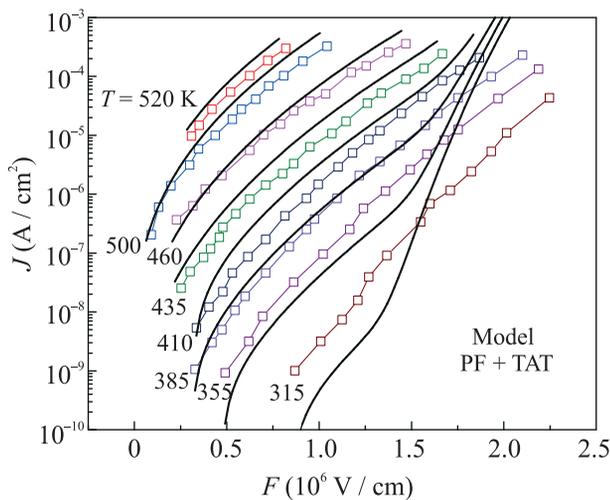


Рис. 1. (Цветной онлайн) ВАХ, измеренные в МДП-структуре с диэлектрическими аморфными пленками BN, выращенными на n -Si подложках; квадраты – эксперимент, сплошные линии – расчет (модель Френкеля с учетом ТАТ)

чет проводился при следующих параметрах ловушек: $W_t = 1.3$ эВ, $N = 9 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$, $\nu = 4.3 \cdot 10^{11}$ с $^{-1}$ и $m^* = 0.3m_0$ (m_0 – масса свободного электрона). При высоких температурах ($T = 460$ – 520 К) в области слабых полей, менее 10^6 В/см, наблюдается хорошее согласие эксперимента с расчетом (рис. 1). При более низких температурах согласие с экспериментом ухудшается. Расчет предсказывает, что для электрических полей более 10^6 В/см должны сильнее проявлять себя эффекты, связанные с тунелированием

электронов через потенциальный барьер, создаваемый ловушкой. По этой причине расчеты предсказывают большее значение электрического тока для электрических полей более 10^6 В/см, чем в эксперименте. Кроме того, значение частотного фактора, использованное в расчетах, составляло $4.3 \cdot 10^{11}$ с $^{-1}$, что на четыре порядка меньше, чем значение частотного фактора ($\nu = W_t/h \sim 10^{15}$ с $^{-1}$), оцененное в оригинальной работе Френкеля [15]. Таким образом, эффект Френкеля с учетом ТАТ описывает эксперименты по переносу заряда в BN для высоких температур, но значение частотного фактора, используемое в расчетах, является нефизично малой величиной. Ранее нефизично малое значение частотного фактора было получено при описании переноса заряда в Al_2O_3 [7] и SiN_x [24].

Экспериментальные ВАХ (квадраты) в BN и их расчет с использованием многофононного механизма ионизации ловушек (сплошные линии) показаны на рис. 2. Расчет показал удовлетворительное согла-

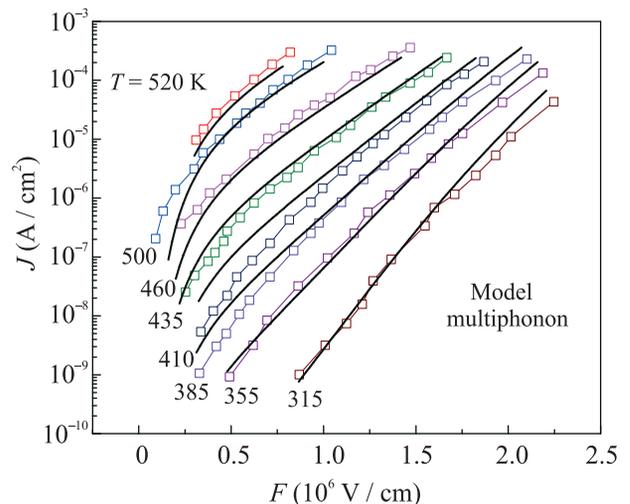


Рис. 2. (Цветной онлайн) ВАХ, измеренные в МДП-структуре с диэлектрическими аморфными пленками BN, выращенными на n -Si подложках; квадраты – эксперимент, сплошные линии – расчет (многофононный механизм ионизации ловушек)

сие с экспериментом во всем диапазоне электрических полей и температур. В расчетах использовались следующие параметры ловушек: $W_T = 1.0$ эВ, $W_{OPT} = 2.0$ эВ, $W_{ph} = 0.06$ эВ, $m^* = 0.3m_0$ и $N = 2.5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$. Полученное значение предэкспоненциального множителя $\sim 10^{13}$ с $^{-1}$ хорошо согласуется по порядку величины с предэкспоненциальными множителями, полученными в других диэлектриках [7, 24].

Применение теории Карпуса [25] (упрощенное описание вероятности ионизации без функции Бесселя) не дало удовлетворительных результатов при рассмотрении эксперимента по переносу заряда в BN. Возможно, это связано с тем, что теория Карпуса применима для высоких электрических полей. Оценка электрических полей по формуле [25] $F = \omega\sqrt{2m^*W_{\text{ОРТ}}}/e$ дала величину $F \sim 2.4 \cdot 10^6$ В/см, которая больше величин электрических полей, используемых в наших экспериментах.

При положительном потенциале на Al основной вклад в проводимость BN должны вносить электроны. Электронное строение BN характеризуется преимущественно sp^2 -связями [1], как и в h -BN. В [26] сообщается о составе и структуре пленок BN, осажденных при пиролизе боразина. Эта технология близка к технологии приготовления пленок BN в настоящей работе. Было показано [26], что пленки BN состоят из слабо кристаллических h -BN и c -BN (кубическая фаза BN). В работе [27] было показано, что азотная вакансия в h -BN является ловушкой для электрона с энергией ~ 1 эВ, что совпадает с термической энергией ловушки (W_T), полученной в настоящей работе. При рассмотрении многофононной ионизации ловушек речь идет о локализованных фононах и так называемой “дыхательной” моде энергии фонона. Такая же энергия фонона, как и в настоящей работе, была обнаружена в работе [22] для поперечных акустических фононов в h -BN. Образование и взаимодействие локализованных фононов в аморфном BN с фононами другой природы требует дальнейших исследований.

В заключении следует отметить, что численное моделирование транспорта заряда показывает, что эффект Френкеля с учетом ТАТ количественно не описывает проводимость BN. Установлено, что транспорт заряда в BN непротиворечиво описывается многофононной ионизацией ловушек. Определены величины термической ($W_T = 1.0$ эВ) и оптической ($W_{\text{ОРТ}} = 2.0$) эВ энергии ловушки в BN.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований БРИКС #0-57-12003.

1. N. R. Glavin, C. Muratore, M. L. Jespersen, J. Hu, P. T. Hagerty, A. M. Hilton, A. T. Blake, C. A. Grabowski, M. F. Durstock, M. E. McConney, D. M. Hilgert, T. S. Fisher, and A. A. Voevodin, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 2640 (2016); <https://doi.org/10.1002/adfm.201505455>.
2. G.-H. Lee, Y.-J. Yu, C. Lee, C. Dean, K. L. Shepard, P. Kim, and J. Hone, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 243114

- (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3662043>.
3. Y. Li, J. Guo, W. Zheng, and F. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 023504 (2020).
4. M. K. Rahmani, M.-H. Kim, F. Hussain, Y. Abbas, M. Ismail, K. Hong, C. Mahata, C. Choi, B.-G. Park, and S. Kim, *Nanomaterials* **10**, 994 (2020); <https://doi.org/10.3390/nano10050994>.
5. S. Hong, C.-S. Lee, M.-H. Lee et al. (Collaboration), *Nature* **582**, 511 (2020); <https://www.nature.com/articles/s41586-020-2375-9?proof=t>.
6. К. А. Насырова, Ю. Н. Новиков, В. А. Гриценко, С. Ю. Юн, Ч. В. Ким, *Письма в ЖЭТФ* **77**, 455 (2003).
7. Ю. Н. Новиков, В. А. Гриценко, К. А. Насыров, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 599 (2009).
8. D. R. Islamov, V. A. Gritsenko, C. H. Cheng, and A. Chin, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 222901 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4903169>.
9. D. R. Islamov, V. A. Gritsenko, T. V. Perevalov, V. Sh. Aliev, V. A. Nadolnny, and A. Chin, *Materialia* **15**, 100980 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100980>.
10. V. A. Gritsenko, T. V. Perevalov, V. A. Voronkovskii, A. A. Gismatulin, V. N. Kruchinin, V. Sh. Aliev, V. A. Pustovarov, I. P. Prosvirin, and Y. Roizin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 3769 (2018); <https://doi.org/10.1021/acsami.7b16753>.
11. A. V. Shaposhnikov, T. V. Perevalov, V. A. Gritsenko, C. H. Cheng, and A. Chin, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 243506 (2012); <https://doi.org/10.1063/1.4729589>.
12. A. A. Gismatulin, V. A. Gritsenko, D. S. Seregin, K. A. Vorotilov, and M. R. Baklanov, *Appl. Phys. Lett.* **115**, 082904 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5113633>.
13. H. H. Poole, *Philos. Mag. J. Sci.* **32**, 112 (1916).
14. H. H. Poole, *Philos. Mag. J. Sci.* **42**, 488 (1921).
15. Я. И. Френкель, *ЖЭТФ* **8**, 1292 (1938).
16. J. Frenkel, *Phys. Rev.* **54**, 647 (1938).
17. S. Kawamoto, T. Nakakuma, K. Teii, and S. Matsumoto, *J. Appl. Phys.* **122**, 225108 (2017).
18. C. Ronning, E. Dreher, H. Feldermann, M. Gross, M. Sebastian, and H. Hofsass, *Diam. Relat. Mater.* **6**, 1129 (1997).
19. H. Schroeder, *J. Appl. Phys.* **117**, 215103 (2015).
20. S. S. Makram-Ebeid and M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **25**, 6406 (1982).
21. Yu. N. Novikov, *J. Appl. Phys.* **113**, 024109 (2013).
22. A. Vokhmintsev, I. Weinstein, and D. Zamyatin, *J. Lumin.* **208**, 363 (2019).
23. G. Cassabois, P. Valvin, and B. Gil, *Nat. Photonics* **10**, 262 (2016).
24. A. V. Vishnyakov, Yu. N. Novikov, V. A. Gritsenko, and K. A. Nasyrov, *Solid-State Electronics* **53**, 251 (2009).
25. В. Карпус, *Письма ЖЭТФ* **44**, 334 (1986).
26. J. Kouvetakis, V. V. Patel, C. W. Miller, and D. B. Beach, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 3929 (1990).
27. A. Katzir, J. T. Suss, A. Zunger, and A. Halperin, *Phys. Rev.* **11**, 2370 (1975).