

Многофононный механизм ионизации ловушек в Al_2O_3 : эксперимент и численное моделирование

Ю. Н. Новиков¹⁾, В. А. Гриценко, К. А. Насыров*

Институт физики полупроводников Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

*Институт автоматики и электрометрии Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 8 апреля 2009 г.

Экспериментально и теоретически исследован перенос заряда в Al_2O_3 . Результаты эксперимента находятся в количественном согласии с теорией многофононной ионизации глубоких центров. Определены термическая ($W_T = 1.5$ эВ) и оптическая ($W_{\text{opt}} = 3.0$ эВ) энергии глубоких центров. Обнаружено, что экспериментальные данные неудовлетворительно описываются механизмом Пула-Френкеля, который дает нефизично малое значение частотного фактора и аномально высокое значение эффективной туннельной массы.

PACS: 77.22.Jp, 77.55.+f, 77.84.Bw

Оксид алюминия Al_2O_3 имеет высокое значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 10$) и является кандидатом для замены подзатворного SiO_2 ($\epsilon = 3.9$) в МДП транзисторах [1, 2]. Оксид алюминия имеет ширину запрещенной зоны $E_g \approx 6.2$ эВ и высоту энергетического барьера для электронов на границе $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\phi^e = 2.0$ эВ [3]. Пленки Al_2O_3 имеют малые токи утечки по сравнению с HfO_2 [4, 5]. В работах [6–11] Al_2O_3 был предложен в качестве блокирующего слоя во ФЛЭШ элементах памяти, основанных на локализации заряда в квантовых точках и нитриде кремния. Время хранения заряда в запоминающей среде определяется токами утечки (по ловушкам) через блокирующий слой Al_2O_3 . Для оптимизации этих токов необходимо знать механизм ионизации ловушек. Проводимость Al_2O_3 многие исследователи интерпретируют в рамках модели Пула-Френкеля [12, 13]. Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое изучение механизма проводимости аморфных пленок Al_2O_3 . Для описания проводимости Al_2O_3 использовались две модели ионизации глубоких центров: модель Френкеля с учетом термически облегченного туннелирования (ТАТ – Thermally Assisted Tunneling) и многофононный механизм ионизации [14–16]. Многофононный механизм ионизации ловушек ранее применялся для описания различных физических явлений в полупроводниках и диэлектриках [6, 14–20].

Пленки Al_2O_3 толщиной 14 и 20 нм были выращены методом Atomic Layer deposition (ALD) на кремниевой подложке (p -типа) с ориентацией (100) из сме-

си газов триметилалюминия $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ и H_2O . Выращенные пленки Al_2O_3 отжигались в сухом азоте в течение 5 с. В качестве контакта был использован алюминиевый электрод площадью $5 \cdot 10^{-3}$ см². Показатель преломления n пленок Al_2O_3 определен с помощью измерений на эллипсометре на длине волны 6328 Å и составил 1.73. Высокочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ_∞ , вычисленная по формуле $\epsilon_\infty = n^2$, составила 3.0. Ширина запрещенной зоны исследованных пленок Al_2O_3 , определенная методом потерь энергии медленных электронов (EELS), составила 6.2 эВ. Энергетическая диаграмма при нулевом, отрицательном и положительном потенциале на Al приведена на рис.1.

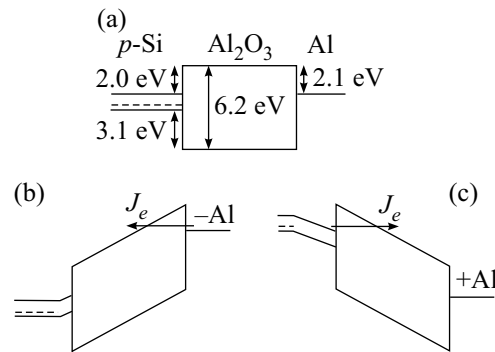


Рис.1. Энергетическая диаграмма $p\text{-Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ структуры: (а) без приложенного напряжения, (б) при отрицательном и (с) положительном потенциалах на Al-электроде

Измерение проводимости структур $p\text{-Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ проводилось в криостате в диапазоне температур от 77 до 400 К. Вольт-амперные характеристики

¹⁾e-mail: nov@isp.nsc.ru

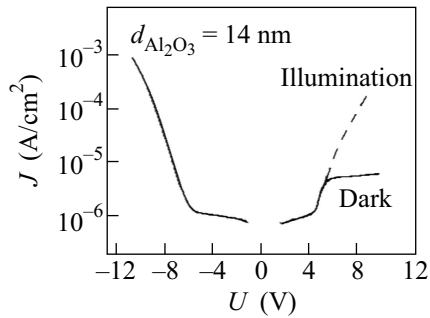


Рис.2. Вольт-амперные характеристики p -Si/ Al_2O_3 /Al структуры, измеренные при обоих полярностях потенциала на Al электроде. Штриховой линией показана ВАХ при засветке структуры

(рис.2) измерялись при фиксированной температуре ($T = 300$ К) со скоростью изменения напряжения 0.2 В/с. Температурные зависимости тока (рис.3, 4)

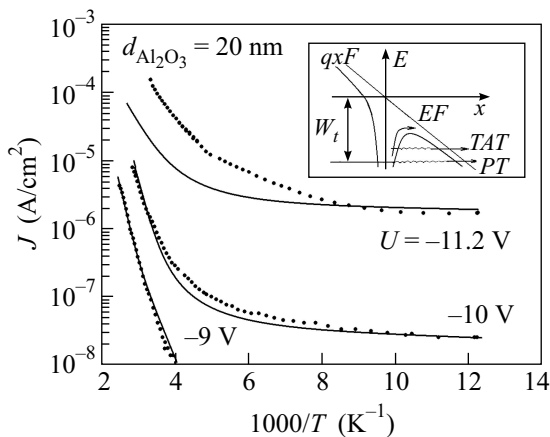


Рис.3. Экспериментальные температурные зависимости тока Al_2O_3 (точки), измеренные при разных отрицательных потенциалах на Al и рассчитанные (сплошная линия) по модели Френкеля с учетом термически облегченного туннелирования. Параметры ловушки: $W_t = 1.4$ эВ, $m^* = 3.5 m_e$, $\nu = 1 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, $\sigma = 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$, $N_t = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. На вставке показан потенциал кулоновской ловушки во внешнем поле F , где PT – (чистое) туннелирование, TAT – термически облегченное туннелирование, EF – эмиссия Френкеля

измерялись при фиксированном потенциале на Al со скоростью нагрева 1 К/с.

Для определения вклада в проводимость Al_2O_3 электронов и дырок нами было выполнено два эксперимента на p -Si/ Al_2O_3 /Al структурах. 1) измерение вольт-емкостных характеристик, 2) измерение вольт-амперных характеристик в темноте и после засветки светом [21].

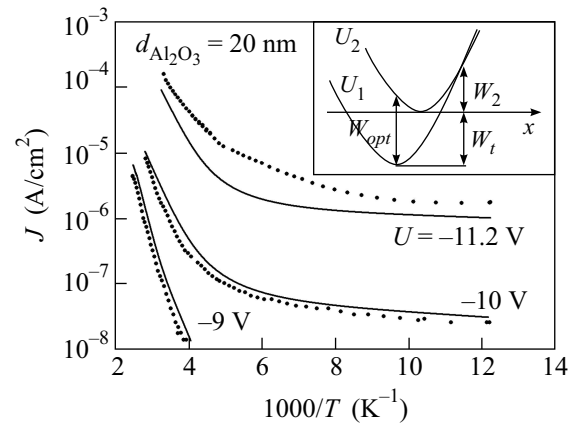


Рис.4. Экспериментальные температурные зависимости тока Al_2O_3 (точки) измеренные при разных отрицательных потенциалах на Al и рассчитанные с использованием теории многофононной ионизации (сплошная линия). Параметры ловушки: $W_t = 1.5$ эВ, $W_{opt1} = 3.0$ эВ, $W_{ph} = 0.05$ эВ, $m^* = 0.4 m_e$, $N_t = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $\sigma = 5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. На вставке изображена конфигурационная диаграмма: U_2 – потенциальная энергия дефекта без электрона, U_1 – энергия дефекта с захваченным электроном

Измерения вольт-емкостных характеристик p -Si/ Al_2O_3 /Al структур показали, что при обоих полярностях потенциала на Al в Al_2O_3 накапливается отрицательный заряд. Этот эксперимент свидетельствует о высокой плотности ($\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$) электронных ловушек в Al_2O_3 . Как будет показано далее, проводимость пленок Al_2O_3 ограничена объемным механизмом, то есть ионизацией глубоких центров. Измерение темнового тока при отрицательном потенциале на Al электроде (рис.2) показало, что проводимость Al_2O_3 значительна и обусловлена электронами, инжектированными из алюминиевого электрода. При положительном потенциале на Al темновой ток, протекающий через структуру p -Si/ Al_2O_3 /Al, небольшой (рис.2 сплошная линия) и обусловлен неосновными носителями (электронами), инжектированными из полупроводниковой подложки p -типа. При освещении образца ток возрастет (рис.2, штриховая линия), что обуславливается электронами в подложке, генерируемыми в результате подсветки. Таким образом, оба эксперимента свидетельствуют о монополярном (электронном) механизме проводимости Al_2O_3 .

Перенос заряда в Al_2O_3 описывался в рамках одномерной монополярной модели, включающей уравнение Шокли-Рида-Холла и уравнения Пуассона, учитывающего неоднородное распределение электрического поля в диэлектрике подобно тому, как это сделано для Si_3N_4 [17–20].

Для расчета скорости ионизации по модели Френкеля P_{EF} (рис.3, вставка) использовалась формула [17]

$$P_{EF} = \nu \exp\left(-\frac{W_t - \beta\sqrt{F}}{kT}\right), \quad \beta = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon_\infty\epsilon_0}}, \quad (1)$$

где W_t – глубина ловушки (рис.3, вставка), β – постоянная Френкеля, k – постоянная Больцмана, T – температура, e – заряд электрона, F – локальное электрическое поле, ν – частотный фактор, ϵ_0 – электрическая постоянная.

Для расчета ТАТ (рис.3, вставка) использовалась формула

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

где $V(x) = W_t - e/4\pi\epsilon_\infty\epsilon_0 x - Fx$. Здесь E – энергия возбужденного уровня, m^* – туннельная эффективная масса. Классические точки поворота x_1 и x_2 рассчитывались по формуле

$$x_{1,2} = \frac{1}{2} \frac{W_t - E}{eF} \left(1 \mp \left(1 - \frac{eF}{\pi\epsilon_0\epsilon_\infty(W_t - E)^2}\right)^{1/2}\right). \quad (3)$$

Темп ионизации по механизму Френкеля с учетом ТАТ рассчитывался по формуле

$$P = P_{EF} + P_{TAT}. \quad (4)$$

На рис.3 показано сравнение экспериментальных температурных зависимостей тока с рассчитанными зависимостями по модели Френкеля с учетом ТАТ. Для сечения захвата использовалась величина $5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$. Концентрация электронных ловушек бралась $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При высоких температурах в слабых электрических полях проводимость экспоненциально зависит от температуры. По наклону зависимости $\lg J - T^{-1}$ была оценена энергия ловушки $W_t = 1.4 \text{ эВ}$. Наилучшее согласие эксперимента с расчетом было получено для частотного фактора 10^9 с^{-1} . Эта величина является аномально малой. Отметим, что в оригинальной работе Френкеля [22] величина частотного фактора оценивалась как $\nu = W_t/h \approx 4 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. При низких температурах ток, протекающий через Al_2O_3 , слабо зависит от температуры и определяется туннельным механизмом. Наилучшее согласие эксперимента с расчетом получено при эффективной туннельной массе

$m^* = 3.5 m_e$, где m_e – масса свободного электрона. Ранее, в Si_3N_4 для интерпретации экспериментальных данных по модели Френкеля с учетом ТАТ также было необходимо использовать в расчетах аномально большую туннельную массу $m^* = 4.0 m_e$ и аномально малое значение частотного фактора $10^6 - 10^9 \text{ с}^{-1}$ [17, 18, 20, 23]. При этом из эксперимента [24, 25] величина эффективной туннельной массы в Si_3N_4 оценивалась как $0.3 - 0.6 m_e$.

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 [15]. Для описания ловушки вводятся энергия фонона $W_{ph} = \hbar\omega$, термическая, W_T , и оптическая, W_{opt} энергии (рис.4, вставка). Внешнее электрическое поле может способствовать процессу ионизации. В результате ионизации образуются 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 рамках квантово-механического описания [15] для темпа ионизации получено следующее выражение:

$$P = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp\left[\frac{nW_{ph}}{2kT} - S \coth\frac{W_{ph}}{2kT}\right] \times I_n\left(\frac{S}{\sinh(W_{ph}/2kT)}\right) P_i(W_T + nW_{ph}), \quad (5)$$

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

$$S = \frac{W_{opt} - W_T}{W_{ph}},$$

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

На рис.4 показано сравнение экспериментальных температурных зависимостей тока (точки) с рассчитанными зависимостями (сплошная линия) с использованием теории многофононной ионизации [15]. При расчете использовались следующие параметры для нейтральных ловушек: сечение захвата $5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, концентрация ловушек $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. 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 $W_{\text{opt}} = 3.0$ эВ. Для высоких температур и слабых электрических полей темп ионизации определяется величинами W_T и W_{opt} . Сочетание W_T и W_{opt} определяет величину барьера термической ионизации ($W_T + W_2$) (рис.4, вставка). Здесь $W_2 = (W_{\text{opt}} - 2W_T)^2 / 4(W_{\text{opt}} - W_T)$. На вставке рис.4 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 $W_{\text{opt}}/W_T \approx 2$, что соответствует $W_2 \approx 0$ эВ. Ранее такое же соотношение для W_{opt} и W_T наблюдалось в Si_3N_4 [17, 18].

В заключение отметим, что экспериментально и теоретически в широком диапазоне электрических полей и температур изучалась проводимость Al_2O_3 . Для описания темпа ионизации ловушек было использовано две модели: модель Френкеля с учетом ТАТ и многофононный механизм ионизации. Для наилучшего согласия эксперимента с расчетом по модели ТАТ необходимо использовать аномально большую эффективную массу и нефизично малый частотный фактор. Поэтому, по нашему мнению, данная модель непригодна для описания проводимости Al_2O_3 .

Теория многофононной ионизации количественно описывает экспериментальные результаты по проводимости Al_2O_3 при разумных физических параметрах глубоких центров. Определены параметры глубоких центров в Al_2O_3 : $W_T = 1.5$, $W_{\text{opt}} = 3.0$ эВ, $W_{ph} = 0.05$ и $m^* = 0.4 m_e$. Эти параметры необходимы для оценки токов утечек в МДП приборах, а также для оценок времени хранения заряда во ФЛЭШ элементах памяти.

Отметим, что проводимость аморфных плёнок Al_2O_3 подобна проводимости Si_3N_4 [17–20]. 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 ТАТ дает физически нереальные параметры ловушек.

Авторы выражают благодарность А.В. Вишнякову за измерения. Настоящая работа поддержана интеграционным проектом N70 Сибирского отделения Академии наук и Национальной программой Корей-

ского министерства науки и технологии по нанoeлектронике терабитных масштабов.

1. A. I. Kingon, J.-P. Maria, and S. K. Streiffer, *Nature* **406**, 1032 (2000).
2. J. Robertson, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **28**, 265 (2004).
3. V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, and W. Tsai, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 245 (2003).
4. S. S. Shaimeev, V. A. Gritsenko, K. Kukli et al., *Microelectron. Reliab.* **47**, 36 (2007).
5. K. Kukli, M. Ritala, and M. Leskela, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 2214 (1997).
6. V. A. Gritsenko, K. A. Nasyrov, Yu. N. Novikov et al., *Solid-State Electronics* **47**, 1651 (2003).
7. Y. Y. Chen, C. H. Chien, and J. C. Lou, *IEEE Electron Device Lett.* **24**, 503 (2003).
8. C.-H. Lee, K.-C. Park, and K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 073510 (2005).
9. C.-H. Lee, S.-H. Hur, Y.-C. Shin et al., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 152908 (2005).
10. M. Lisansky, A. Heiman, M. Koler et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 153506 (2006).
11. X. Wang and D.-L. Kwong, *IEEE Trans. Electron Devices* **53**, 78 (2005).
12. J. Kolodzey, E. Ahmrd, T. N. Adam et al., *IEEE Trans. Electron Device* **47**, 121 (2000).
13. M. Specht, M. Stadele, S. Jakschik, and U. Sroder, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3076 (2004).
14. S. D. Ganichev, E. Ziemann, and W. Prettl, *Phys. Rev. B* **61**, 10361 (2000).
15. S. Makram-Ebeid and M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **25**, 6406 (1982).
16. V. N. Abakumov, V. I. Perel, and I. N. Yassievich, in *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, Eds. V. M. Agranovich and A. A. Maradudin, Amsterdam, 1991, vol. **33**.
17. A. V. Vishnykov, Y. N. Novikov, V. A. Gritsenko, and K. A. Nasyrov, *Solid-State Electronics* **53**, 251 (2009).
18. K. A. Nasyrov, V. A. Gritsenko, Yu. N. Novikov et al., *Appl. Phys.* **96**, 4293 (2004).
19. К. А. Насыров, Ю. Н. Новиков, В. А. Гриценко и др., Письма в ЖЭТФ **77**, 455 (2003).
20. К. А. Насыров, В. А. Гриценко, and М. К. Kim, *IEEE Electron Dev. Lett.* **23**, 336 (2002).
21. Д. В. Гриценко, С. С. Шаймеев, М. А. Ламин и др., Письма в ЖЭТФ **81**, 721 (2005).
22. Я. И. Френкель, *ЖЭТФ* **8**, 1292 (1938).
23. H. Bachhofer, R. Reisinger, E. Bertangnolli, and H. von Philipsborn, *J. Appl. Phys.* **89**, 2791 (2001).
24. V. A. Gritsenko, E. E. Meerson, and Y. N. Morokov, *Phys. Rev.* **57**, R2081 (1998).
25. S. Miyazaki, Y. Ihara, and M. Hirose, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 125 (1987).