Письма в ЖЭТФ, том 89, вып. 10, с. 599 – 602 © 2009 г. 25 мая

Многофононный механизм ионизации ловушек в Al_2O_3: эксперимент и численное моделирование

Ю. Н. Новиков[1)], *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 ($W_{\mathrm{opt}} = 3.0$ 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 ($\varepsilon = 10$) и является кандидатом для замены подзатворного SiO_2 ($\varepsilon = 3.9$) 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 Si/Al_2O_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 (TAT – 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 смеси газов триметилалюминия $Al(CH_3)_3$ и H_2O. Выращенные пленки Al_2O_3 отжигались в сухом азоте в течение 5 с. В качестве контакта был использован алюминиевый электрод площадью $5 \cdot 10^{-3}$ см^2. 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 $\varepsilon_\infty = n^2$, 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.

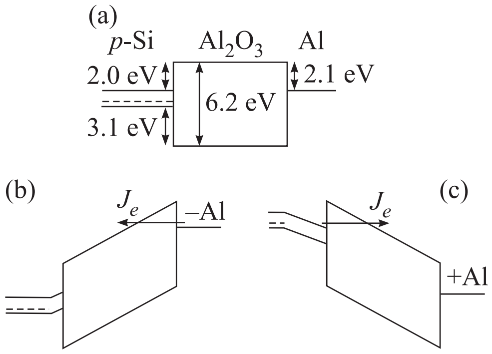

Рис.1. Энергетическая диаграмма p-$Si/Al_2O_3/Al$ структуры: (a) без приложенного напряжения, (b) при отрицательном и (c) положительном потенциалах на Al-электроде

Измерение проводимости структур p-$Si/Al_2O_3/Al$ проводилось в криостате в диапазоне температур от 77 до 400 K. Вольт-амперные характеристики

[1)]e-mail: nov@isp.nsc.ru

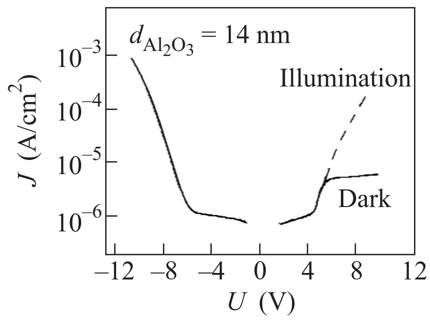

Рис.2. Вольт-амперные характеристики p-Si/Al_2O_3/Al структуры, измеренные при обоих полярностях потенциала на Al электроде. Штриховой линией показана ВАХ при засветке структуры

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

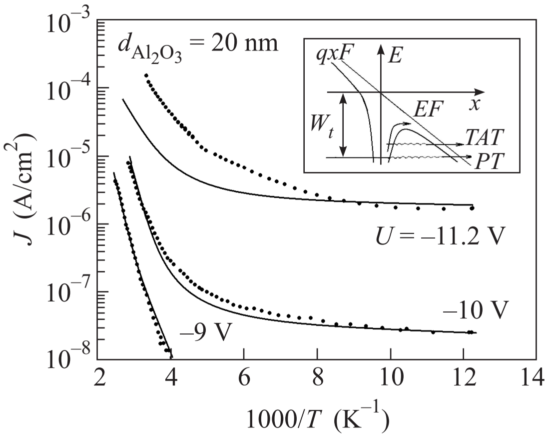

Рис.3. Экспериментальные температурные зависимости тока Al_2O_3 (точки), измеренные при разных отрицательных потенциалах на Al и рассчитанные (сплошная линия) по модели Френкеля с учетом термически облегченного туннелирования. Параметры ловушки: $W_t = 1.4$ эВ, $m^* = 3.5\,m_e$, $\nu = 1 \cdot 10^9$ с$^{-1}$, $\sigma = 5 \cdot 10^{-13}$ см^2, $N_t = 5 \cdot 10^{19}$ 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].

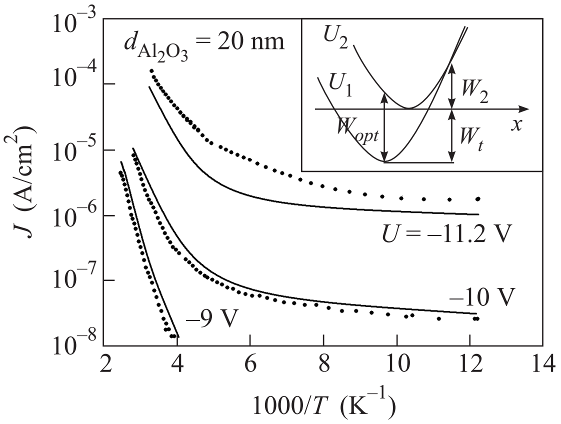

Рис.4. Экспериментальные температурные зависимости тока Al_2O_3 (точки) измеренные при разных отрицательных потенциалах на Al и рассчитанные с использованием теории многофононной ионизации (сплошная линия). Параметры ловушки: $W_T = 1.5$ эВ, $W_{opt}1 = 3.0$ эВ, $W_{ph} = 0.05$ эВ, $m^* = 0.4\,m_e$, $N_t = 2 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$, $\sigma = 5 \cdot 10^{-15}$ 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 обеих полярностях потенциала на Al в Al_2O_3 накапливается отрицательный заряд. Этот эксперимент свидетельствует о высокой плотности ($\sim 10^{19}$ 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 (электроны), инжектированными из полупроводниковой подложки p-типа. При освещении образца ток возрастет (рис.2, штриховая линия),что обусловливается 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 проделано для Si_3N_4 [17 – 20].

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

$$P_{EF} = \nu \exp\left(-\frac{W_t - \beta\sqrt{F}}{kT}\right), \quad \beta = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\varepsilon_\infty\varepsilon_0}}, \quad (1)$$

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 TAT (рис.3, вставка) использовалась формула

$$P_{TAT} = \frac{\nu}{kT} \int\limits_0^{W_T - \beta\sqrt{F}} dE \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{E}{kT} - \frac{2}{\hbar}\int\limits_{x_1}^{x_2} dx\sqrt{2m^*(eV(x) - E)}\right), \quad (2)$$

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

$$x_{1,2} = \frac{1}{2}\frac{W_t - E}{eF}\left(1 \mp \left(1 - \frac{eF}{\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty(W_t - E)^2}\right)^{1/2}\right). \quad (3)$$

Темп ионизации по механизму Френкеля с учетом TAT 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 TAT. 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 $W_t = 1.4$ эВ. Наилучшее согласие эксперимента с расчетом было получено для частотного фактора $10^9\,\text{с}^{-1}$. 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 TAT 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:

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

$$\times I_n\left(\frac{S}{\sinh(W_{ph}/2kT)}\right) P_i(W_T + nW_{ph}), \quad (5)$$

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

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

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 $W_{\rm opt} = 3.0$ эВ. Для высоких температур и слабых электрических полей темп ионизации определяется величинами W_T и $W_{\rm opt}$. Сочетание W_T и $W_{\rm opt}$ определяет величину барьера термической ионизации $(W_T + W_2)$ (рис.4, вставка). Здесь $W_2 = (W_{\rm opt} - 2W_T)^2/4(W_{\rm opt} - W_T)$. На вставке рис.4 U_1 и U_2 – энергетические термы для ловушки с захваченным электроном и пустой ловушки, соответственною. 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 $W_{\rm opt}/W_T \approx 2$, что соответствует $W_2 \approx 0$ эВ. Ранее такое же соотношение для $W_{\rm opt}$ 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 TAT и многофононный механизм ионизации. Для наилучшего согласия эксперимента с расчетом по модели TAT 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: $W_T = 1.5$, $W_{\rm opt} = 3.0$ 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 TAT дает физически нереальные параметры ловушек.

Авторы выражают благодарность А.В. Вишнякову за измерения. Настоящая работа поддержана интеграционным проектом N 70 Сибирского отделения Академии наук и Национальной программой Корейского министерства науки и технологии по наноэлектронике 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. K. A. Nasyrov, V. A. Gritsenko, and M. K. 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).