Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 7, с. 498 – 501

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 $4.3 \cdot 10^{11}$ с$^{-1}$. Показано, что транспорт заряда в BN удовлетворительно описывается теорией многофононной ионизации ловушек. Определены величины термической ($W_T = 1.0$ эВ) и оптической ($W_{\mathrm{OPT}} = 2.0$ 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, SiO_2, Al_2O_3, металлами и двумерными материалами, такими как MoS_2 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 применятся для изоляции соединений в сверхбольших интегральных схемах.

Большинство диэлектрических пленок, таких как: Si_3N_4 [6], Al_2O_3 [7], HfO_2 [8], ZrO_2 [9], Ta_2O_5 [10], GeO_2 [11], low-k [12] и др. имеют высокую (10^{18}–10^{21} 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: Si_3N_4 [6], Al_2O_3 [7], HfO_2 [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 ($B_3N_3H_6$) при $T = 500\,°C$. Металлические контакты (Al) площадью $5 \cdot 10^{-3}\,см^2$ 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* – TAT), и многофононного механизма ионизации. Согласно эффекту Френкеля, вероятность ионизации ловушки определяется как [15, 16]:

$$P_F = v \exp\left(-\frac{W_t - \beta\sqrt{F}}{kT}\right); \quad \beta = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\varepsilon_\infty\varepsilon}}. \qquad (1)$$

Здесь W_t – энергия ловушки, β – постоянная Френкеля, k – постоянная Больцмана, T – температура, $\varepsilon_\infty = 4.0$ – 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 TAT [24], который, помимо прямого туннелирования, предусматривает туннелирование из возбужденного состояния с энергией W:

$$P_{\mathrm{TAT}} = \frac{\nu}{kT} \int\limits_0^{W_t - \beta\sqrt{F}} dW \times$$

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

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

Здесь $V(x)$ – кулоновский барьер, x – координата, m^* – туннельная эффективная масса, $\hbar$ – постоянная Планка. Классические точки поворота x_1, x_2 рассчитывались по формуле:

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

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

$$P_{F,\,\mathrm{TAT}} = P_F + P_{\mathrm{TAT}}. \qquad (4)$$

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:

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

где S – константа взаимодействия Хуанга–Риса; с величиной $\hbar\omega$ 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 распадаться 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]:

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

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

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

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

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

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

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

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 TAT (сплошные линии) показаны на рис. 1. Расчет 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 K) 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 туннелированием 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 TAT 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].

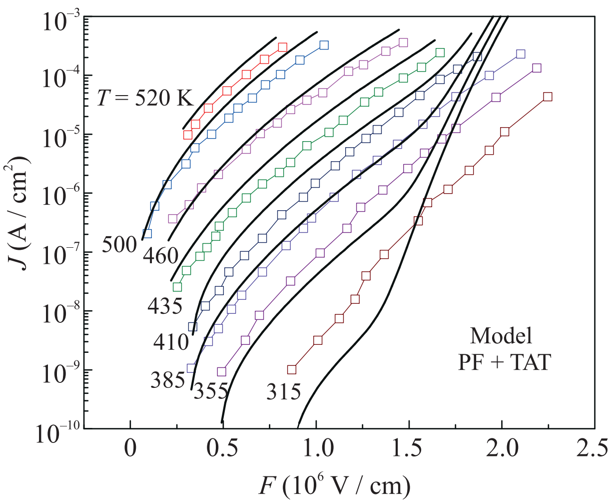

Рис. 1. (Цветной онлайн) ВАХ, измеренные в МДП-структуре с диэлектрическими аморфными пленками BN, выращенными на n-Si подложках; квадраты – эксперимент, сплошные линии – расчет (модель Френкеля с учетом TAT)

Экспериментальные ВАХ (квадраты) в BN и их расчет с использованием многофононного механизма ионизации ловушек (сплошные линии) показаны на рис. 2. Расчет показал удовлетворительное согласие с экспериментом во всем диапазоне электрических полей и температур. В расчетах использовались следующие параметры ловушек: $W_T = 1.0$ эВ, $W_{\mathrm{OPT}} = 2.0$ 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].

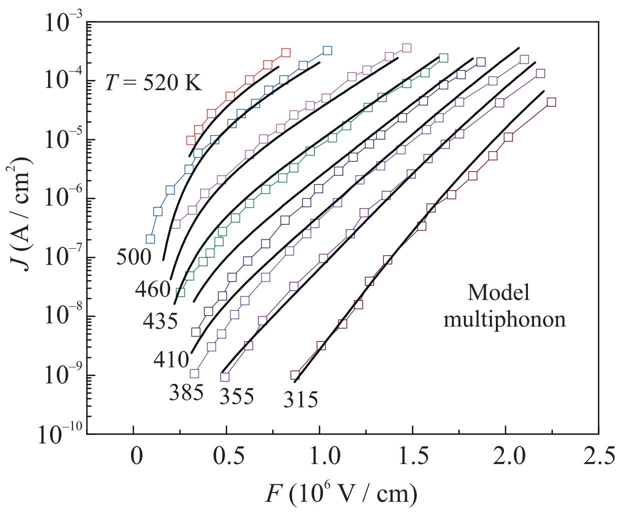

Рис. 2. (Цветной онлайн) ВАХ, измеренные в МДП-структуре с диэлектрическими аморфными пленками BN, выращенными на n-Si подложках; квадраты – эксперимент, сплошные линии – расчет (многофононный механизм ионизации ловушек)

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] $F = \omega\sqrt{2m^*W_{\rm OPT}}/e$ 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 TAT 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 ($W_{\rm OPT} = 2.0$) 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. Hilgefort, 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. Huanga, 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. Perevalo, V.Sh. Aliev, V.A. Nadolinny, 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. Ha1perin, Phys. Rev. **11**, 2370 (1975).