

ТУННЕЛЬНАЯ ИНЖЕКЦИЯ ДЫРОК ЧЕРЕЗ ЛОВУШКИ В SiO_2 : ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

К. А. Насыров^{a*}, С. С. Шаймеев^b, В. А. Гриценко^{b**}

^a Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

^b Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 27 декабря 2008 г.

Экспериментально изучена инжекция дырок из кремния через оксид кремния SiO_2 в структуре нитрид тантала – оксид алюминия – нитрид кремния – оксид кремния – кремний (TANOS). Применение диэлектрика Al_2O_3 с высокой диэлектрической проницаемостью в качестве блокирующего диэлектрика подавляет паразитную инжекцию электронов из проводящего контакта TaN, что позволяет изучать инжекцию дырок из подложки в нитрид до сравнительно высоких электрических полей. Полученные экспериментальные данные не описываются обычным законом Фаулера – Нордгейма с разумными физическими параметрами. В то же время эти результаты хорошо согласуются с моделью туннельной инжекции дырок через ловушки в SiO_2 . Развитая теория показывает, что в этот процесс основной вклад дают ловушки в узком энергетическом слое, т. е. такая инжекция носит резонансный характер.

PACS: 72.20.-i, 72.20.Jv

1. ВВЕДЕНИЕ

Аморфные оксид SiO_2 и нитрид Si_3N_4 кремния являются двумя ключевыми диэлектриками в кремниевых приборах. Теоретическое изучение электронной структуры и переноса заряда в этих материалах затруднены, так как зонные расчеты к этим (аморфным) материалам неприменимы. Это приводит к проблемам с определением ширины запрещенной зоны, энергий электронного и дырочного барьеров на границе Si/ SiO_2 , электронной и дырочной эффективных масс. Более того, существуют некоторые фундаментальные противоречия между теоретическими предсказаниями свойств SiO_2 и экспериментом. Так, зонные расчеты (для кристаллической фазы SiO_2) показывают, что верх валентной зоны сформирован узкой зоной несвязующих кислородных $2p_\pi$ -орбиталей. Этой узкой зоне соответствуют «тяжелые» дырки с эффективной массой $m^* \approx (3-10)m_0$, где m_0 — масса свободного электрона [1–4]. В то же время эксперимен-

ты по рентгеновской спектроскопии [5] указывают на то, что вблизи верха валентной зоны имеются не только несвязующие $2p_\pi$ -орбитали, но и связующие $3s, p-2p$ -орбитали. Теоретические квантово-химические расчеты электронной структуры, как полуэмпирические [6], так и неэмпирические [7], также указывают на наличие связующих $3s, p-2p$ -орбиталей, образующих достаточно широкую зону. Широкой зоне связующих орбиталей должны соответствовать «легкие» дырки с эффективной массой $m^* \approx m_0$.

Высота барьера для инжекции электронов на границе Si/ SiO_2 надежно определена и составляет 3.1 эВ [8]. По данным разных экспериментов ширина запрещенной зоны E_g SiO_2 лежит в диапазоне 5.0–10.6 эВ. Значение $E_g = 10.6$ эВ приводится, например, в известной книге Мотта [9]. Таким образом, при ширине запрещенной зоны кремния 1.12 эВ высота барьера для дырок на границе Si/ SiO_2 составляет 0.8–6.4 эВ. Инжекция дырок на границе Si/ SiO_2 осуществляется туннельным механизмом. Инжекционный ток экспоненциально зависит от высоты барьера и эффективной массы дырок в SiO_2 . Приве-

*E-mail: nasyrov@iae.nsk.su

**E-mail: grits@isp.nsc.ru

денная выше неопределенность в высоте дырочного барьера на границе Si/SiO₂ дает гигантскую неопределенность в оценке величины тока инжекции дырок. Так, для этой неопределенности в высоте барьера, при эффективной массе дырок $m^* \approx 0.5m_0$ величина плотности тока инжекции в поле 10^7 В/см лежит в диапазоне 10^{-30} – 10^6 А/см². Ясно, что величина дырочного барьера на границе Si/SiO₂ и эффективная масса дырок в SiO₂ требуют уточнения.

Считается, что инжекция электронов и дырок из кремния в SiO₂ осуществляется туннельным механизмом по закону Фаулера–Нордгейма [10, 11]. Однако в последнее время показано, что инжекция электронов из кремния в SiO₂ более точно описывается механизмом инжекции через ловушки (trap-assisted tunneling, TAT) [12–17]. Что касается инжекции дырок, то здесь отсутствует понимание механизма инжекции.

Аморфный нитрид кремния имеет свойство локализовать (захватить на ловушки) инжектированные в него электроны и дырки с гигантским временем удержания (примерно 10 лет) в локализованном состоянии при 85 °С [18]. Этот эффект локализации (памяти) используется при разработке флэш-памяти. Так, сообщается о разработке флэш-памяти на эффекте локализации в нитриде кремния емкостью 32 Гбайт [19]. Запись информации в таком элементе памяти (запоминающем полевым транзисторе) осуществляется путем инжекции электронов из кремния в нитрид кремния через изолирующий слой SiO₂ с последующей локализацией электронов на ловушках, а стирание информации — путем инжекции дырок из кремния через SiO₂ с последующим захватом дырок на дырочные ловушки в нитриде кремния. Таким образом, уточнение механизма инжекции дырок из кремния в SiO₂, уточнение величин барьера и дырочной эффективной массы представляют интерес не только для изучения электронной структуры границы Si/SiO₂ и транспорта заряда, но и для разработки современных приборов флэш-памяти.

Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое изучение механизма инжекции дырок из кремния через оксид кремния. Мы впервые обнаружили, что в сильных полях инжекция дырок осуществляется через ловушки в SiO₂. Ранее такой механизм инжекции дырок экспериментально не наблюдался и теоретически не описывался. Получены соотношения между высотой дырочного барьера на границе Si/SiO₂ и эффективной массой m^* дырок. Оценены энергия дырочной ловушки и концентрация ловушек в SiO₂.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Экспериментально исследовались структуры металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) с трехслойным диэлектриком: TaN–Al₂O₃–Si₃N₄–SiO₂–Si (TANOS). В качестве подложки использовался кремний *p*-типа ориентации (100) с сопротивлением 20 Ом·см. После стандартной очистки на кремнии выращивался азотированный термический оксид толщиной 3.5 нм. На оксид кремния в реакторе пониженного давления из смеси дихлорсилана SiH₂Cl₂ и аммиака NH₃ при температуре 750 °С осаждался слой аморфного нитрида кремния Si₃N₄ толщиной 7.0 нм. На слой нитрида кремния осаждался слой оксида алюминия толщиной 16 нм методом послойного синтеза (atomic layer deposition) из смеси триметилалюминия (Al(CH₃)₃)₃ и паров воды H₂O. В качестве проводящего электрода использовался слой TaN толщиной 25 нм. Толщины диэлектрических слоев измерялись на контрольных кремниевых пластинах одноволновым эллипсометром на длине волны гелий-неонового лазера $\lambda = 6328 \text{ \AA}$.

В эксперименте измерялся потенциал V_{fb} плоских зон МДП-структуры как функция амплитуды и длительности импульса приложенного напряжения. Потенциал плоских зон — напряжение, которое необходимо приложить к МДП-структуре, чтобы зоны в кремнии стали плоскими. В первом приближении потенциал плоских зон пропорционален величине заряда, накопленного в диэлектрике. В нашей численной модели величина V_{fb} рассчитывалась точно. Потенциал плоских зон экспериментально определялся методом измерения вольт-емкостных (C – V) характеристик на частоте 100 кГц.

Энергетическая диаграмма TANOS-структуры показана на рис. 1а. На рис. 1 приведено значение ширины запрещенной зоны оксида кремния $E_g = 8.0$ эВ как наиболее достоверное, на наш взгляд, для термического оксида кремния [8]. При положительном потенциале на затворе (TaN) электроны инжектируются из кремния через оксид кремния и захватываются на электронные ловушки в нитриде кремния (запись информации), рис. 1б. При отрицательном потенциале на TaN дырки инжектируются из кремния через оксид кремния и захватываются на дырочные ловушки в нитриде кремния (стирание информации), рис. 1в. В настоящей работе изучалась инжекция дырок из кремния в SiO₂ при отрицательном потенциале различной амплитуды и регистрировалась зависимость потенциала V_{fb} плоских зон структуры от времени. Для каждого напряжения выбирался свежий образец без заранее

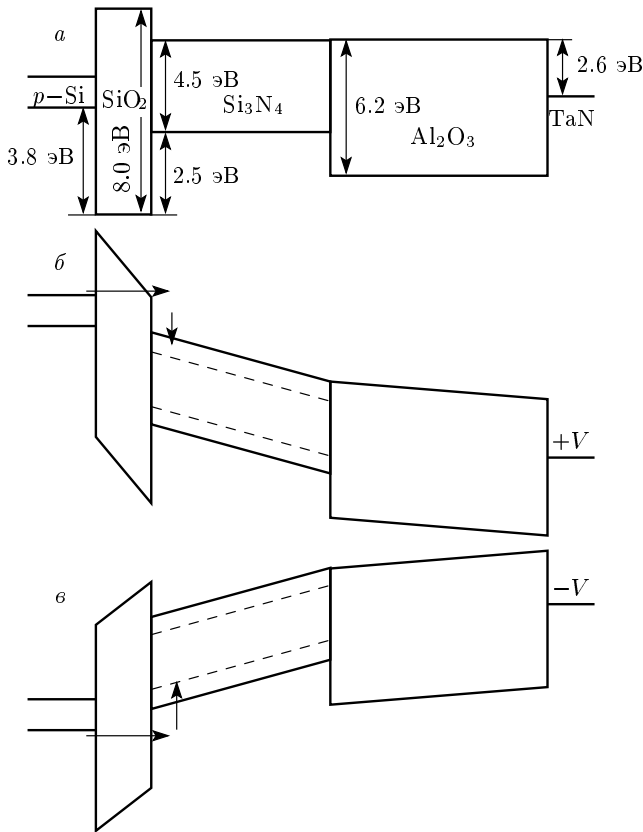


Рис. 1. Энергетическая диаграмма TANOS: *a* — без приложенного напряжения; *б* — при положительном потенциале на затворе (инжекция электронов в нитрид кремния); *в* — при отрицательном потенциале на затворе (инжекция дырок в нитрид кремния); стрелки соответствуют направлениям движения зарядов

инжектированных электронов. Таким образом, мы исключали изменение V_{fb} из-за ионизации электронов из нитрида кремния и регистрировали только инжекцию дырок из полупроводниковой подложки в нитрид кремния через слой оксида кремния.

Результаты эксперимента сравнивались с результатами моделирования по модели, в которой рассчитывалась инжекция дырок из кремния с последующим захватом в нитриде кремния на основе статистики Шокли–Рида–Холла подобно тому, как это делалось в работе [20]. Результаты эксперимента представлены на рис. 2. Наиболее достоверной считается высота дырочного барьера на границе Si/SiO₂, равная 3.8 эВ [21, 22]. Исходя из этой высоты барьера и известных диэлектрических констант для применяемых материалов можно сделать вывод, что для напряжений -12 и -14 В идет пря-

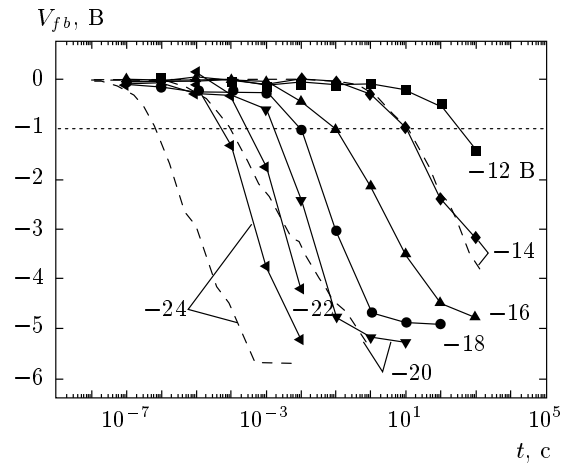


Рис. 2. Семейство кривых $V_{fb}(t)$ при различных потенциалах на верхнем контакте (указанных около кривых) и численная подгонка экспериментальных кривых на основе закона Фаулера – Нордгейма (штриховые линии)

мое туннелирование дырок, а для напряжений от -16 до -24 В — туннелирование дырок по механизму Фаулера – Нордгейма (FN) через треугольный барьер. Однако численная подгонка этих результатов наталкивается на трудности. Например, в предположении, что весь инжектированный заряд захватывается в нитриде кремния, подбором эффективной туннельной массы дырки можно достичь хорошего согласия численного расчета с экспериментальной кривой $V_{fb}(t)$ при напряжении $U = -14$ В. Однако при тех же параметрах расчет сильно отклоняется от эксперимента при более высоких напряжениях (-20 и -24 В на рис. 2). Таким образом, ни прямое туннелирование, ни механизм FN не могут описать всю совокупность экспериментальных данных.

Возможным объяснением этого расхождения может быть предположение, что при высоких напряжениях инжекционный ток дырок действительно большой, как это и предсказывается теорией, но доля захваченного заряда в нитриде кремния (а именно он измеряется по смещению V_{fb}) уменьшается из-за уменьшения сечения захвата дырки ловушкой в нитриде кремния при увеличении поля. В этом случае при высоких напряжениях большая часть заряда должна проходить TANOS насквозь. Чтобы проверить это предположение, последовательно к TANOS был добавлен обычный конденсатор примерно той же емкостью, что и TANOS, а именно 45 пФ.

Если бы инжектированный заряд проходил сквозь TANOS, то он должен был бы зарядить

второй конденсатор и этот заряд проявил бы себя при измерении V_{fb} в такой комбинированной системе. Приложенное напряжение к системе TANOS+конденсатор подбиралось так, чтобы на TANOS подавалось такое же напряжение, что и в предыдущем эксперименте. В соответствии со сделанным предположением ожидалось, что экспериментальные кривые $V_{fb}(t)$ окажутся сдвинутыми влево в сторону меньших времен. Однако положения начала роста V_{fb} практически совпали в обоих экспериментах. Это указывает на то, что весь заряд, инжектированный в TANOS, там и захватывается, и сквозного тока нет.

3. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Дальнейший анализ экспериментальных данных основан на следующем. Предполагая, что в начальный период инжекции заряда в TANOS, по крайней мере пока V_{fb} не сильно сместился от своего исходного значения, ток постоянен и описывается FN-подобным законом:

$$J_{FN} = J_0 \exp\left(-\frac{4}{3} \frac{\Phi^{3/2} (2m^*)^{1/2}}{eF\hbar}\right). \quad (1)$$

Здесь Φ — величина дырочного барьера на границе Si/SiO₂, m^* — эффективная туннельная масса дырки в SiO₂, F — величина электрического поля в SiO₂ и J_0 — предэкспоненциальный множитель, который для контакта металл–диэлектрик дается выражением [10]

$$J_0 = e^2 F^2 / 8\pi\hbar \Phi m^*. \quad (2)$$

Характерная величина этого множителя для FN-инжекции из металла и полупроводника составляет

$$J_0 \approx 10^7 \text{ А/см}^2. \quad (3)$$

Зададим некоторое смещение V_{fb} (на рис. 2 это смещение показано в виде горизонтальной штриховой линии $V_{fb} = -1$ В). Этому смещению соответствует некоторый заряд, накопленный в нитриде кремния. Пользуясь уравнением (1), найдем, что время τ , за которое происходит инжекция этого заряда, удовлетворяет уравнению

$$\ln \tau = \frac{4}{3} \frac{\Phi^{3/2} (2m^*)^{1/2} d_{eff}}{eU\hbar} + \ln \frac{CV_{fb}}{J_0}. \quad (4)$$

Здесь U — амплитуда приложенного напряжения, d_{eff} — эффективная толщина TANOS в пересчете к диэлектрической постоянной ε_0 для SiO₂,

$$C = \frac{\varepsilon_0}{d_N/\varepsilon_N + d_{AlO}/\varepsilon_{AlO}} \quad (5)$$

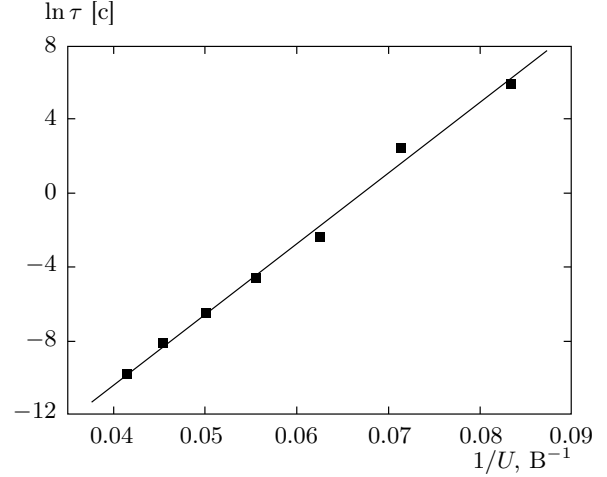


Рис. 3. Экспериментальные значения времени τ (точки) и подгонка линейной зависимостью (сплошная линия)

— емкость слоя TANOS, состоящего из нитрида кремния толщиной d_N с диэлектрической проницаемостью ε_N и оксида алюминия толщиной d_{AlO} с диэлектрической проницаемостью ε_{AlO} .

Экспериментально измеренные значения τ приведены на рис. 3. Видно, что в координатах $(\ln \tau, 1/U)$ эти точки хорошо ложатся на прямую линию. Подгонкой с помощью уравнения (4) можно определить параметры

$$J_0 \approx 5 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2 \quad (6)$$

и

$$\Phi (m^*/m_0)^{1/3} = 2.26 \text{ эВ}. \quad (7)$$

Таким образом, не удается определить величины Φ и m^* независимым образом.

Если взять за Φ общепринятое значение 3.8 эВ, то для эффективной массы дырки получим $m^* \approx 0.2m_0$, что значительно меньше, чем сообщалось в других работах по определению эффективной массы дырки в SiO₂ [23]. Если же выбрать типичное значение эффективной массы дырки $m^* = 0.5m_0$, то для барьера получим $\Phi = 2.85$ эВ, что на 1 эВ меньше, чем общепринятое значение 3.8 эВ [21]. Еще большее недоумение вызывает полученная величина предэкспоненциального множителя J_0 , которая оказалась на три порядка меньше, чем типичная величина для FN-инжекции.

Таким образом, мы видим, что, с одной стороны, FN-подобная зависимость (1) хорошо описывает экспериментальные данные, но, с другой стороны, физические параметры оказываются далеки от ожидаемых. Это противоречие разрешается, если пред-

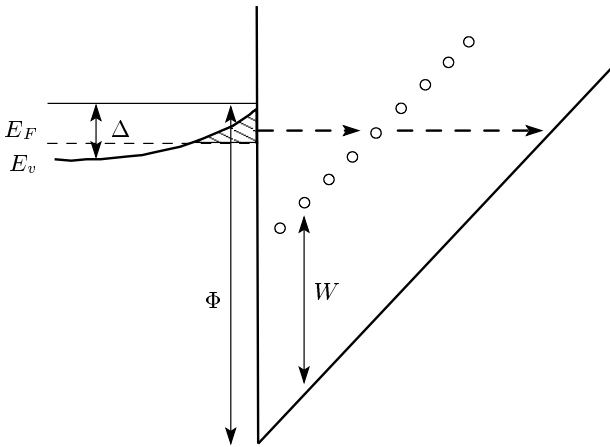


Рис. 4. Диаграмма, иллюстрирующая трехступенчатое туннелирование дырок из зоны обогащения кремния в ловушку в SiO₂ и из ловушки в валентную зону SiO₂

положить, что инжекция дырок происходит не по FN-механизму (туннелирование дырки из валентной зоны кремния через запрещенную зону оксида кремния в валентную зону нитрида кремния), а через ловушки в объеме SiO₂. Иными словами, инжекция дырок осуществляется ступенчатым образом: дырки туннелируют из валентной зоны кремния в ловушки в объеме SiO₂, а оттуда в валентную зону (рис. 4).

4. ТЕОРИЯ ТАТ-ДЫРОК ЧЕРЕЗ SiO₂

Чтобы вывести уравнение для тока ТАТ-дырок, запишем уравнение для заполнения ловушек в SiO₂:

$$\frac{\partial}{\partial t} p_t(z) = \text{Inj}_S(z) [P_t(z) - p_t(z)] - [\text{Ion}_S(z) + \text{Ion}_N(z)] p_t(z). \quad (8)$$

Здесь $P_t(z)$ — распределение по объему плотности дырочных ловушек в SiO₂, $p_t(z)$ — плотность заполненных ловушек, Inj_S — скорость заполнения ловушек дырками из подложки, Ion_S и Ion_N — скорости ионизации ловушки соответственно в подложку и в валентную зону нитрида кремния. Общее выражение для ионизации ловушки в диэлектрике в свободный объем полупроводника было получено в работе [24]. Для широкого круга случаев скорость ионизации ловушки можно представить в виде

$$\text{Ion}_S^0 = \frac{V_{out}}{2z} T_S, \quad (9)$$

где V_{out} — скорость дырки в валентной зоне подложки для энергии, равной уровню энергии захваченной дырки в ловушке, z — расстояние от ловушки в SiO₂ до подложки и T_S — туннельный фактор, который вычисляется в ВКБ-приближении и для трапециoidalного барьера имеет вид

$$T_S = \exp \left\{ -\frac{4}{3} \frac{(2m^*)^{1/2} [(W + eFz)^{3/2} - W^{3/2}]}{eF\hbar} \right\}. \quad (10)$$

Однако в подложке не все состояния свободны, и с учетом этого обстоятельства для скорости ионизации следует использовать выражение

$$\text{Ion}_S = \frac{V_{out} T_S}{2z} \times \left\{ 1 - \left[1 + \exp \left(\frac{E_F - E_t}{kT} \right) \right]^{-1} \right\}, \quad (11)$$

где E_F — энергия Ферми для подложки и E_t — положение уровня ловушки. Энергия здесь считается, как для электронов: она растет от валентной зоны к зоне проводимости.

Коэффициент инжекции Inj_S можно найти из следующих соображений. Допустим, что дырки из ловушек в SiO₂ могут ионизоваться только обратно в подложку. Тогда в термодинамическом равновесии из уравнения (8) следует

$$p_t = \frac{\text{Inj}_S}{\text{Ion}_S + \text{Inj}_S} P_t. \quad (12)$$

С другой стороны, равновесное заполнение ловушек должно соответствовать статистике Ферми с энергией Ферми подложки:

$$p_t = P_t \left[1 + \exp \left(\frac{E_F - E_t}{kT} \right) \right]^{-1}. \quad (13)$$

Сравнивая выражения (12) и (13) с учетом (11), получаем

$$\begin{aligned} \text{Inj}_S &= \text{Ion}_S \exp \left(-\frac{E_F - E_t}{kT} \right) = \\ &= \frac{V_{out} T_S}{2z} \left[1 + \exp \left(\frac{E_F - E_t}{kT} \right) \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (14)$$

Для скорости ионизации ловушки в валентную зону нитрида кремния будем использовать выражение

$$\text{Ion}_N = \frac{W}{2\pi\hbar} T_N, \quad (15)$$

где W — глубина уровня в ловушке (см. рис. 4), T_N — туннельный фактор для освобождения дырки из ловушки в валентную зону нитрида кремния. В случае трапецидальной формы барьера имеем

$$T_N(z) = \exp \left\{ -\frac{4}{3} \times \frac{(2m^*)^{1/2} \left[W^{3/2} - (W - eF(D - z))^{3/2} \right]}{eF\hbar} \right\}, \quad (16)$$

где D — толщина SiO_2 . Для треугольного барьера следует использовать выражение (16) без последнего члена в квадратных скобках.

Инжекционный ток через ловушки есть

$$J_{TAT} = e \int_0^D I_{\text{on}N}(z) p_t(z) dz. \quad (17)$$

Из стационарного уравнения (8) получим

$$J_{TAT} = e \int_0^D \frac{\nu_S \nu_N T_S(z) T_N(z)}{\nu_S T_S(z) + \nu_N T_N(z)} \times P_t(z) \left[1 + \exp \left(\frac{E_F - E_t(z)}{kT} \right) \right]^{-1} dz, \quad (18)$$

$$\nu_S = \frac{V_{\text{out}} T_S}{2z}, \quad \nu_N = \frac{W}{2\pi\hbar}.$$

Здесь $E_t(z)$ — локальное положение энергетического уровня ловушки,

$$E_t(z) = E_v + \Delta - \Phi + W + eFz, \quad (19)$$

E_v — энергия потолка валентной зоны подложки и Δ — сдвиг плоских зон на границе Si/SiO_2 (см. рис. 4). Скорость движения дырки в подложке $V_{\text{out}} = 0$, если энергия ловушки проецируется на запрещенную зону полупроводника ($E_t > E_v + \Delta$) и

$$V_{\text{out}} = \left[\frac{2(E_v + \Delta - E_t)}{m_{\text{Si}}^*} \right]^{-1/2} \quad (20)$$

в обратном случае. Здесь m_{Si}^* — эффективная масса дырки в валентной зоне кремния.

Выражение для инжекционного тока (18) можно обобщить для случая распределения ловушек по энергии W . Для этого введем плотность ловушек по пространству и энергии, $\Pi_t(z, W)$. Тогда вместо уравнения (18) следует использовать

$$J_{TAT} = e \int_0^D dz \int G(E_t, W) \times \Pi_t(z, W) \left[1 + \exp \left(\frac{E_F - E_t(z)}{kT} \right) \right]^{-1} dW, \quad (21)$$

где

$$G(E_t, W) = \frac{\nu_S \nu_N T_S(E_t, W) T_N(E_t, W)}{\nu_S T_S(E_t, W) + \nu_N T_N(E_t, W)} \quad (22)$$

— скорость ТАТ в расчете на одну ловушку. При произвольном распределении дырочных ловушек по объему SiO_2 и по энергиям ток можно вычислить с помощью выражения (21) только численно. Однако в некоторых случаях это выражение допускает упрощение. Дело в том, что функция $G(E_t, W)$ имеет резкий максимум при

$$\nu_S T_S(E_t, W) = \nu_N T_N(E_t, W), \quad (23)$$

когда скорости туннелирования из подложки в ловушку и из ловушки в валентную зону нитрида кремния равны. Если принять для простоты, что $\nu_N = \nu_S$ и поле в оксиде или его толщина настолько велики, что ионизация ловушки в нитрид кремния происходит через треугольный барьер, то максимум функции $G(E_t, W)$ достигается при энергии ловушки

$$W_m = 2^{-2/3} \tilde{\Phi}, \quad \tilde{\Phi} = \Phi + E_t - E_v - \Delta. \quad (24)$$

Вблизи этого максимума зависимость функции (22) от энергии ловушки аппроксимируется выражением

$$G(E_t, W) = \nu_S \left[2 \operatorname{ch} \left(\frac{W - W_m}{\delta W} \right) \right]^{-1} \times \exp \left(-\frac{2}{3} \frac{(2m^*)^{1/2} \tilde{\Phi}^{3/2}}{eF\hbar} \right), \quad (25)$$

где

$$\delta W = \frac{eF\hbar}{2\sqrt{2m^*W_m}}.$$

Величина $\pi\delta W$ характеризует ширину этого пика. Например, для $m^* = 0.5m_0$, $W_m = 2$ эВ и $F = 10^7$ В/см имеем $\pi\delta W = 0.3$ эВ, т.е. пик довольно узкий. Примеры расчета скорости ТАТ в зависимости от энергии ловушки для двух значений высот Φ барьеров показаны на рис. 5.

При однородном заполнении ловушек по толщине SiO_2 и в предположении, что распределение плотности ловушек по энергиям более гладкое, чем пик $G(E_t, W)$, уравнение (21) можно упростить:

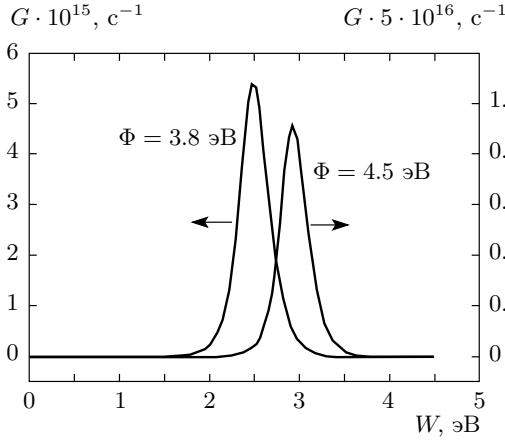


Рис. 5. Скорость ТАТ-дырки при движении через ловушку в SiO₂, в зависимости от глубины ловушки при двух значениях высоты дырочного барьера на границе Si/SiO₂; $F = 1.3 \cdot 10^7$ В/см, $m^* = 0.5m_0$

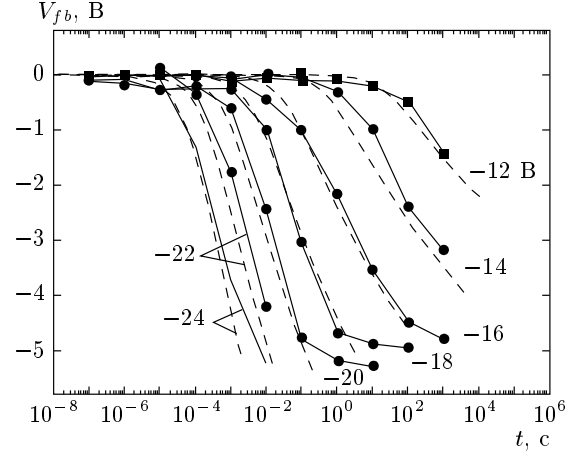


Рис. 6. Сравнение экспериментальных данных (точки) и теоретических кривых (штриховые линии) $V_{fb}(t)$, рассчитанных на основе уравнения (29) при значениях предэкспоненциального множителя $5 \cdot 10^3$ А/см² и барьера для дырок $\Phi(m^*/m_0)^{1/3} = 3.6$ эВ

$$J_{TAT} = \frac{\pi e \delta W}{2eF} \times \int_{-\infty}^{E_v + \Delta} \nu_S \Pi_t(W_m) \left[1 + \exp\left(\frac{E_F - E_t}{kT}\right) \right]^{-1} \times \exp\left(-\frac{2}{3} \frac{(2m^*)^{1/2} \tilde{\Phi}^{3/2}}{eF\hbar}\right) dE_t. \quad (26)$$

Кроме того, мы рассмотрим случай

$$E_v + \Delta > E_F. \quad (27)$$

Тогда в низкотемпературном пределе основной вклад в (26) дают энергии вблизи E_F . С учетом этого обстоятельства получим окончательно

$$J_{TAT} = \frac{\pi e \hbar \nu_S \delta W \Pi_t(W_m)}{2(2m^*\Phi)^{1/2}} \times \exp\left(-\frac{2}{3} \frac{(2m^*)^{1/2} (\Phi + E_F - E_v - \Delta)^{3/2}}{eF\hbar}\right). \quad (28)$$

Для высоколегированного полупроводника p -типа энергия Ферми близка к энергии потолка валентной зоны полупроводника подложки и загиб зон в обогащении незначителен. В этих условиях вместо уравнения (28) можно использовать

$$J_{TAT} = \frac{\pi e \hbar \nu_S \delta W \Pi_t(2^{-2/3}\Phi)}{2(2m^*\Phi)^{1/2}} \times \exp\left(-\frac{2}{3} \frac{(2m^*)^{1/2} \Phi^{3/2}}{eF\hbar}\right). \quad (29)$$

Таким образом, ТАТ-инжекция также подобна инжекции по FN-закону, но с меньшим в два раза показателем экспоненты, а предэкспоненциальный множитель пропорционален концентрации ловушек в SiO₂ и скорости их ионизации. На рис. 6 показано сравнение экспериментальных кривых $V_{fb}(t)$ с расчетом на основе уравнения (29).

Уравнение (29) было получено в предположении треугольного барьера для туннелирования дырок из подложки в валентную зону нитрида кремния. Однако оно легко обобщается на случай трапецеидального барьера:

$$J_{TAT} = \frac{\pi e \hbar \nu_S \delta W \Pi_t(W_m)}{2\sqrt{2m^*\Phi}} \times \exp\left(-\frac{2}{3} \frac{(2m^*)^{1/2} [\Phi^{3/2} - (\Phi - eFD)^{3/2}]}{eF\hbar}\right), \quad (30)$$

$$\delta W = \frac{eF\hbar}{2\sqrt{2m^*W_m}},$$

$$W_m = 2^{-2/3} [\Phi^{3/2} + (\Phi - eFD)^{3/2}]^{2/3}.$$

Уравнение (30) показывает, что при трапецеидальном барьере в ТАТ участвуют ловушки с большей глубиной, чем для треугольного барьера.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Еще раз обратим внимание на то, что показатель экспоненты в уравнениях (29) и (30) в два раза меньше, чем для FN-инжекции (1). Если предположение о довольно гладком распределении по энергиям ловушек в SiO₂ справедливо, то из уравнения (29) следует, что при треугольном барьере основной вклад в ТАТ дают ловушки с энергией вблизи

$$W \approx 0.63\Phi. \quad (31)$$

Если интерпретировать экспериментальные результаты, представленные на рис. 2 и 3, на основе уравнения (29) (см. рис. 6), то получим

$$\Phi(m^*/m_0)^{1/3} = 3.6 \text{ эВ}, \quad (32)$$

$$\frac{\pi e \hbar \nu_S \delta W \Pi_t(2^{-2/3}\Phi)}{2\sqrt{2m^*\Phi}} = 5 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2. \quad (33)$$

Из уравнения (32) следует, что эффективная масса дырки в SiO₂ $m^* \approx 0.85m_0$, если придерживаться общепринятой величины дырочного барьера $\Phi = 3.8$ эВ. Если предположить $m^* \approx 0.5m_0$, то для такого значения массы дырки высота барьера будет $\Phi = 4.5$ эВ.

Из уравнения (33) можно оценить объемную плотность ловушек в SiO₂, которые резонансно участвуют в ТАТ:

$$P_t = \pi \delta W \Pi_t(2^{-2/3}\Phi) = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}. \quad (34)$$

Как видим, требуется не очень большое количество ловушек, чтобы обеспечить эффективный ТАТ, причем эти ловушки, активно участвующие в ТАТ, расположены в узком пространственном слое

$$\delta z = \pi \delta W / eF. \quad (35)$$

Центр этого слоя находится на расстоянии

$$z = (\Phi - W_m) / eF = 0.37\Phi / eF, \quad (36)$$

т. е. с ростом электрического поля этот слой сужается и приближается к границе Si/SiO₂. Например, для геометрии TANOS, используемой в эксперименте, и при $U = -20$ В имеем в оксиде поле $F = 1.4 \cdot 10^7$ В/см и $\delta z = 2.2 \cdot 10^{-8}$ см, $z = 10^{-7}$ см. Если считать, что ловушки распределены по энергиям равномерно, то полная плотность ловушек в SiO₂ с запрещенной зоной в 8 эВ составит $1.3 \cdot 10^{18}$ см⁻³.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментов по накоплению дырок в TANOS-структуре показал, что инжекция дырок в нитрид кремния происходит через ловушки в SiO₂. Из анализа экспериментальных данных нельзя независимо определить эффективную туннельную массу дырки в SiO₂ и высоту дырочного барьера на границе Si/SiO₂. Можно найти лишь только фактор $\Phi(m^*)^{1/3}$, объединяющий оба параметра. Если основываться на высоте барьера $\Phi = 3.8$ эВ как наиболее надежно измеренной, то туннельная масса дырки в SiO₂ оказывается равной $m^* \approx 0.85m_0$. В предположении равномерности распределения ловушек по объему слоя SiO₂ и по энергиям внутри запрещенной зоны SiO₂ плотность ловушек, обеспечивающих наблюдаемый инжекционный ток, составляет $1.3 \cdot 10^{18}$ см⁻³.

Отметим, что обнаруженный эффект ТАТ через дырочные ловушки в туннельном оксиде кремния ускоряет процесс инжекции дырок в TANOS-элементах флэш-памяти, т. е. инжекция дырок через ловушки в туннельном оксиде увеличивает быстродействие таких элементов памяти в режиме стирания. С другой стороны, ловушки в туннельном оксиде могут приводить к нежелательному стеканию положительного заряда (дырок), обусловленного тем же самым механизмом ТАТ. Изучение этого явления не входит в задачи настоящей статьи. Величина туннельной дырочной эффективной массы в SiO₂, определенная в настоящей работе по данным эксперимента, лежит в диапазоне $m^* = (0.5-0.85)m_0$. Эти значения согласуются с величиной $m^* = 0.45m_0$ [20] и на порядок меньше величин дырочных масс, полученных в зонных расчетах SiO₂ [1-4]. Представляется возможным, что обнаруженные легкие дырки в SiO₂ соответствуют связующим Si3s, p-O2p-орбиталиям. Для подтверждения этого вывода необходимо выполнить современные квантово-химические зонные расчеты SiO₂.

Работа выполнена при поддержке Сибирского отделения РАН (грант № 70) и Министерства науки и технологии Республики Корея (National Program of Tera-Level Nanodevice).

ЛИТЕРАТУРА

1. P. M. Schneider and W. B. Fowler, Phys. Rev. Lett. **36**, 425 (1976).

2. J. R. Chelikowsky and M. Schluter, *Phys. Rev. B* **15**, 4020 (1977).
3. E. Gnani, S. Reggiani, R. Colle et al., *IEEE Trans. Electron. Dev.* **47**, 1795 (2000).
4. E. K. Chang, M. Rohlfing, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2613 (2000).
5. И. А. Брытов, В. А. Гриценко, Ю. Н. Ромашенко, *ЖЭТФ* **89**, 562 (1985).
6. В. А. Гриценко, Р. М. Иванов, Ю. Н. Мороков, *ЖЭТФ* **108**, 2216 (1995).
7. В. А. Гриценко, Ю. Н. Новиков, А. В. Шапошников и др., *ФТП* **35**, 1041 (2001).
8. В. А. Гриценко, *Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП-структурах*, Наука, Новосибирск (1993).
9. N. F. Mott and E. A. Devis, *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1979), p. 432.
10. M. Lenzlinger and E. H. Snow, *J. Appl. Phys.* **40**, 278 (1969).
11. Z. A. Weinberg, W. C. Johnson, and M. A. Lampert, *J. Appl. Phys.* **47**, 248 (1976).
12. P. E. Blochl and J. H. Stathis, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 372 (1999).
13. W. K. Chim and P. S. Lim, *J. Appl. Phys.* **91**, 1577 (2002).
14. C. Svensson and I. Lundsrom, *J. Appl. Phys.* **44**, 4657 (1973).
15. E. Suzuki and D. K. Shroder, *J. Appl. Phys.* **60**, 3616 (1986).
16. M. P. Houng, Y. H. Wang, and W. J. Chang, *J. Appl. Phys.* **86**, 1488 (1999).
17. M. Houssa, M. Tuominen, M. Naili et al., *J. Appl. Phys.* **87**, 8615 (2000).
18. V. A. Gritsenko, in *Silicon Nitride in Electronics*, Elsevier Sci. Publ., New York (1988), p. 263.
19. <http://www.photokina-show.com/0312/samsung/storage/flashmemorycard/>.
20. К. А. Насыров, С. С. Шаймеев, В. А. Гриценко и др., *ЖЭТФ* **129**, 926 (2006).
21. A. M. Goodman, *Phys. Rev. B* **152**, 780 (1966).
22. Y. T. Hou, M. F. Li, Y. Jin, and W. H. Lai, *J. Appl. Phys.* **91**, 258 (2002).
23. B. Brar, G. D. Wilk, and A. S. Seabaugh, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2728 (1996).
24. C. Svensson and I. Lundstom, *J. Appl. Phys.* **43**, 5045 (1972).