

DFT 方法研究掺杂氮化硅对 SONOS 器件保持性能的作用*

房少华[†] 程秀兰 黄 晔 顾怀怀

(上海交通大学微电子学院, 上海 200030)

(2006 年 12 月 27 日收到 2007 年 3 月 6 日收到修改稿)

可通过对氮化硅层掺杂来改变俘获电荷的缺陷种类和数量的方法,改善 SONOS 非挥发性存储器件的保持性能. 建立无定形氮化硅和氧、硫、磷、氟或氯掺杂氮化硅中缺陷的簇模型,根据第一性原理的密度泛函理论(DFT)对缺陷的簇模型结构优化并计算能量,得到缺陷俘获电荷过程的能量变化. 发现缺陷俘获电子的能力比俘获空穴的能力好,电子释放过程应对温度敏感,而空穴释放过程主要由隧穿机理控制. 预测与氧氮化硅一样,硫或磷掺杂氮化硅代替氮化硅作为 SONOS 器件的电荷储存层,可改善器件的保持性能.

关键词: SONOS 器件, 密度泛函理论, 无定形氮化硅, 掺杂

PACC: 7280N, 7630M, 3640, 3120A

1. 引 言

随着非挥发性存储器件(nonvolatile memory device)尺寸的不断缩小,SONOS(silicon-oxide-nitride-oxide-silicon)结构存储器件又重新被关注.除了小的器件尺寸,SONOS 还具有很多优势,如好的耐久性,低操作电压和低功率,工艺过程简单并与标准 CMOS 工艺兼容等^[1,2]. 由于隧穿二氧化硅层(tunneling oxide layer)变薄,漏电流也更加严重,保持性能(retention characteristics)成为影响 SONOS 器件尺寸缩小的最重要的问题. 在器件结构中无定形氮化硅层为电荷存储层(charge storage layer),其缺陷被认为是电子和空穴的深能级俘获中心,因此了解这些深能级俘获中心的本质和俘获电荷的能力,对于理解存储器件的工作机理和改善器件的电荷保持能力非常重要.

在无定形氮化硅中掺杂入氧元素,也被称为无定形氧氮化硅(amorphous silicon oxynitride, α -SiO_xN_y),显示出改善的电学性质和较好的界面特性.例如在 CMOS 器件中,可抑制 Si 基底的掺杂物扩散和减少缺陷的产生^[3]. 在 SONOS 器件中,用氧

氮化硅代替氮化硅作为电荷存储层,已经被证明可改善器件的保持性能^[4,5];也说明对氮化硅进行掺杂,是提高 SONOS 器件电荷保持性能的潜在途径. 无定形氮化硅中掺杂氟元素,也已被不同的方法制备出来,氟元素的加入减少了材料中 Si-H 缺陷^[6,7];除了以上两种元素掺杂,其他种类的元素来掺杂无定形氮化硅就没有文献报道了.

很多种方法可以制备无定形氮化硅,如螺旋波等离子体增强化学气相沉积(HWP-CVD)和电子回旋共振等离子体增强化学气相沉积(ECR-PECVD)^[8,9]. 由于在不同工艺条件下制成的无定形氮化硅,具有不同的性质,再加上还没有对带电荷缺陷中心直接而有效的试验观测手段,这使得对缺陷本质的研究变得很困难. 当对氮化硅进行掺杂,材料中缺陷结构变得更加复杂,然而掺杂可改变缺陷种类和数目,能够改变材料的电荷俘获能力,从而改变器件的保持性能. 先进的密度泛函理论(DFT),已广泛地被用来对各种晶体结构和相关性质进行理论研究^[10,11]. 本文为研究氮化硅层掺杂对器件性能的影响,先建立无定形氮化硅和氧、硫、磷、氟、氯、磷掺杂氮化硅中各种缺陷的分子簇模型,再使用密度泛函方法,计算缺陷俘获电荷过程的能量变化,分析掺杂

* 上海交大青年科研项目基金,上海交通大学青年教师校内科研启动基金和上海市科委重大项目(03DZ14025)资助的课题.

[†] 通讯作者 E-mail: housefang@sjtu.edu.cn

氮化硅中缺陷的电荷俘获能力。

2. 计算方法和簇模型

2.1. 计算方法

DFT 计算方法: 用 6-31G 型原子轨道基组构造 Kohn-Sham 轨道^[12], 基于 Becke-3^[13] 和 Lee-Yang-Parr^[14] 混合泛函, 在非限制开壳层波函数条件下, 对簇的所有原子位置优化并计算能量。为了提高计算结果的精确度, 在 DFT 量子计算前, 先使用半经验

计算方法 PM3^[15] 对簇进行结构预优化。

为确定计算方法的可靠性, 先计算无定形氮化硅的红外光谱数据。从 β 型氮化硅晶体结构中取片断, 再用 H 原子使键饱和, 构造两种简单簇, 如图 1 所示, 簇结构优化并计算红外光谱数据, 与试验测定数据进行比较, 见表 1。通过比较发现: 计算数据同试验数据相比, 误差不超过 5%; 具有六原子环的簇模型, 与无六原子环结构的簇模型的计算结果基本相同。由计算结果可清楚看出, DFT 计算方法是合理的, 簇结构是否具有氮化硅晶体结构的六原子环, 对计算结果无明显影响。

表 1 红外光谱中键的特征波数

	N—H 伸缩振动 (cm^{-1})	H—N—H 伸缩振动 (cm^{-1})	H—N—H 弯曲振动 (cm^{-1})	Si—H 伸缩振动 (cm^{-1})	N—H 弯曲振动 (cm^{-1})	Si—H 非平面摇摆振动 (cm^{-1})	Si—N (cm^{-1})
Ref. [26]	3360	3500		2190	1140	630—640	700—1100
Ref. [17]	3320	—	1550	2180	1180	—	880 (伸缩振动) 480 (呼吸振动)
簇模型 (a)	—	3590	1560	2070	—	680	910 (伸缩振动) 500 (呼吸振动)
簇模型 (b)	3470	3590	1560	2050	1220	680	920 (伸缩振动) 510 (呼吸振动)

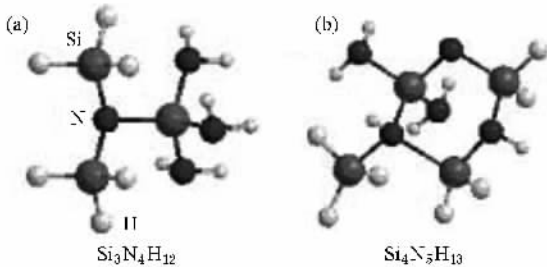
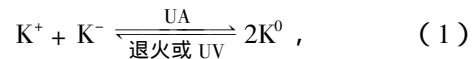


图 1 (a) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{H}_{12}$ 簇模型不含六原子环结构; (b) $\text{Si}_4\text{N}_5\text{H}_{13}$ 簇模型含六原子环结构

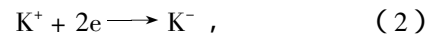
2.2. 无定形氮化硅缺陷的簇模型

LPCVD 和 PECVD 方法制成近化学计量比或富氮的无定形氮化硅中, 主要的电荷俘获中心, 被认为是与三个氮原子成键并具有一悬挂键的 Si 原子, 其也被称为 K 中心 (K center)^[16-18]。K 中心具有三个电荷状态, K^+ ($\text{N}_3\equiv\text{Si}^+$), K^0 ($\text{N}_3\equiv\text{Si}\cdot$) 和 K^- ($\text{N}_3\equiv\text{Si}^-$)。 K^0 中心含有一未成对电子, 可通过电子顺磁共振试验 (electron-spin-resonance, ESR) 来观察, 当紫外光照射 (UV) 无定形氮化硅时, K^0 的 ESR 信号显著增强, 说明其浓度增大^[17, 18]。Anderson 等首

先在对硫属化物玻璃的研究中提出了缺陷负相关能 (negative correlation energy- U) 概念^[19, 20]。根据这个理论, K^+ 和 K^- 缺陷中心在无定形氮化硅中可稳定存在, 而 K^0 缺陷中心是亚稳态, 在热平衡状态下, K^+ 和 K^- 缺陷中心浓度要大于 K^0 。当 UV 照射时, K^+ 和 K^- 可改变电荷状态而产生 K^0 , 退火处理或低能量 UV 照射, 又可使新产生的 K^0 消失, 这些过程可表示为



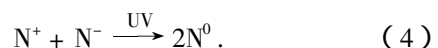
K^+ 被认为是电子的俘获中心, 可同时俘获两个电子而转变为 K^- , 即



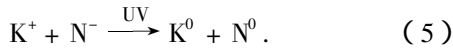
K^- 被认为是空穴的俘获中心, 可同时俘获两个空穴而转变为 K^+ , 即



Warren 等人, 先退火处理后 UV 照射, 在 LPCVD 制成的化学计量比或 PECVD 制成的富氮的无定形氮化硅中, 发现了具有顺磁性带悬挂键的氮缺陷中心 (N^0 , $\text{Si}_2 = \text{N}\cdot$)^[21]。N 中心被认为同 K 中心一样, 也为负相关能缺陷中心, UV 照射时 N^0 产生过程如下:



PECVD 制成的富氮无定形氮化硅中,在低温(110 K)下,经过 UV 照射, N^0 和 K^0 同时被观察到,被确信有如下过程发生^[22]:



除了 N 中心,在高沉积速度下制成的无定形氮化硅薄膜中,发现双氮结构缺陷(N-pair defect, $Si_2=N-N-Si$)^[23].

Si-Si 结构缺陷,在富硅的无定形氮化硅^[24]和较高 NH_3 [SiH_4] 反应气体流速比下 PECVD 制成的无定形氮化硅^[25]中,都被观测到, Si-Si 缺陷也被看作电子和空穴的俘获中心^[26]. 在 Si_3N_4/SiO_2 的界面上,也被证实有大量的 Si-Si 缺陷存在^[27]. 在 PECVD 制成富硅的无定形氮化硅,通过 ESR 试验观测,多重带悬挂键的硅缺陷结构被提出 ($N_3=Si \cdot$, $N_2(Si)=Si \cdot$, $N(Si)_2=Si \cdot$ 和 $Si_3=Si \cdot$)^[28]. Kamigaki 通过试验,也认为在无定形氮化硅中也存在着 $Si_3=Si \cdot$ 和 $N_3=Si \cdot$ 结构缺陷,并发现随着 [SiH_2Cl_2] [NH_3] 反应气体流速比的增大,总自旋密度、 $Si_3=Si \cdot$ 和 $N_3=Si \cdot$ 的密

度也增加^[26].

为了确定缺陷簇模型结构对计算结果的影响,选择 K 中心缺陷构造四种簇模型,如图 2 所示;K(1)为简单簇模型,K(2)为与缺陷中心 Si 成键的一个 N 原子上有一个 Si 原子成键,K(3)为两个 N 原子上各有一个 Si 原子成键,K(4)为一个 N 原子有两个 Si 原子成键.计算这四种 K 中心缺陷簇模型俘获电子或空穴过程的能量变化,如表 2 所示,发现随着簇模型中引入与 N 成键的 Si 原子,使俘获电子过程的能量变化值变小,而对俘获空穴过程的能量变化值无明显影响; K^- 时缺陷中心 Si 原子为 sp^3 杂化, SiH_3 基团的引入使簇结构的空穴变化对体系能量的影响更加明显,而 K^+ 时缺陷中心 Si 原子为 sp^2 杂化,簇体系为平面结构,大基团的引入使簇结构的空穴变化对体系能量的影响不明显.计算其他缺陷的不同簇模型,也发现引入 SiH_3 基团,对俘获电子过程的能量变化值有相同规律的影响;为了便于比较各种缺陷俘获电荷的能量变化值,缺陷簇模型都选用其简单簇模型,在相同簇模型的复杂程度上,来比较计算结果的相对大小.

表 2 四种 K 中心缺陷簇模型俘获电子或空穴过程的能量变化

簇模型	俘获电子		俘获空穴	
	过程表达式	$\Delta E/eV$	过程表达式	$\Delta E/eV$
K(1)	$K_1^0 + e \rightarrow K_1^-$	-0.30	$K_1^0 + h \rightarrow K_1^+$	5.45
K(2)	$K_2^0 + e \rightarrow K_2^-$	-0.78	$K_2^0 + h \rightarrow K_2^+$	5.44
K(3)	$K_3^0 + e \rightarrow K_3^-$	-1.17	$K_3^0 + h \rightarrow K_3^+$	5.38
K(4)	$K_4^0 + e \rightarrow K_4^-$	-1.34	$K_4^0 + h \rightarrow K_4^+$	5.46

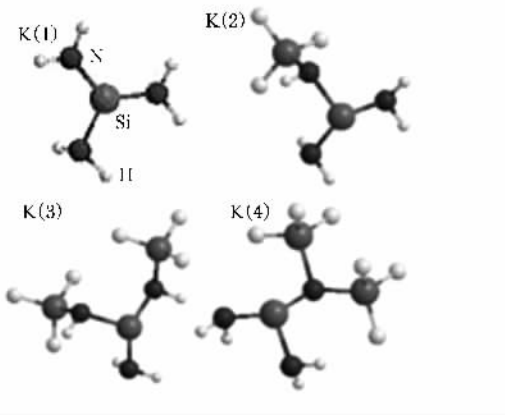


图 2 K 中心缺陷的四种簇模型结构

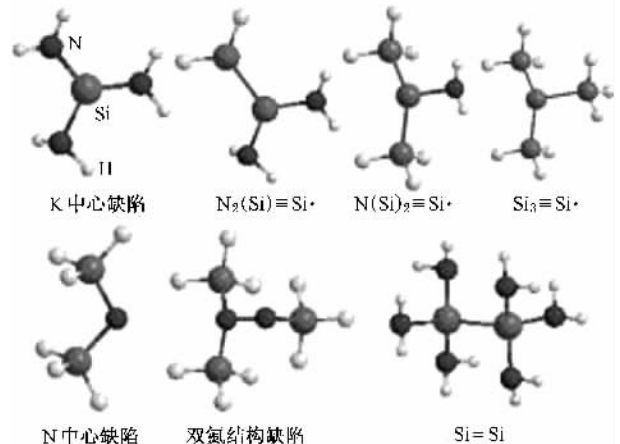


图 3 无定形氮化硅中各种缺陷的简单簇模型

根据以上分析,建立无六原子环结构的简单簇模型,如图 3 所示.

2.3. 掺杂氮化硅缺陷的簇模型

1) 氧或硫元素掺杂氮化硅

α -SiN_xO_y 材料性质介于 α -SiO₂ 和 α -Si₃N₄ 之间 ; 此外还发现 , 材料中 Si—Si , O—O , N—N , Si—H 或 O—H 键结构 , 要比 Si—O , Si—N 或 N—H 键结构少得多^[29]. ESR 测定数据显示 , 在 SiO₂/SiO_xN_y 界面上也有 Si—Si 键存在^[30]. K 中心和多重带悬挂键的硅缺陷被认为也存在于 α -SiN_xO_y 中^[31]. Gritsenko 认为 , 除了 K 中心和 N 中心缺陷之外 , α -SiO₂ 中的缺陷 , 如 O₃≡Si· , ≡SiO· 和 ≡Si—O—O· 也可能存在于 α -SiN_xO_y 中^[32]. 可将 O₃≡Si· 和 ≡SiO· 作为氧氮化硅中俘获电荷的特征缺陷 , 建立它们的简单簇模型 , 如图 4 中所示. 根据氧氮化硅的特征缺陷 , 假设在硫掺杂的氮化硅中 , S₃≡Si· 和 ≡SiS· 为俘获

电荷的特征缺陷 , 并建立簇模型.

2) 磷元素掺杂氮化硅

磷同氮元素一样 , 都为氮族元素 , 所以假设磷原子可代替氮原子同 Si 原子成键 ; 因此可将 P₃≡Si· 和 N₂P≡Si· 作为俘获电荷的特征缺陷 , 建立簇模型 , 如图 4 所示.

3) 氟或氯元素掺杂氮化硅

红外吸收光谱数据 , 显示氟更容易与 Si 键合 , 而不是氮原子^[6]. 另外发现氟掺杂的氮化硅中主要的缺陷为电中性的带悬挂键硅缺陷 , 而且带电荷的缺陷数目很少^[7]. 因此氟原子可替代氮原子与硅成键 , 氟掺杂的氮化硅中的特征缺陷可为 N₂F≡Si· 和 NF₂≡Si· ; 同样地 , 在另一个卤族元素——氯掺杂的氮化硅中的特征缺陷 , 可为 N₂Cl≡Si· 和 NCl₂≡Si· . 如图 4 所示 , 这些缺陷的簇模型被建立.

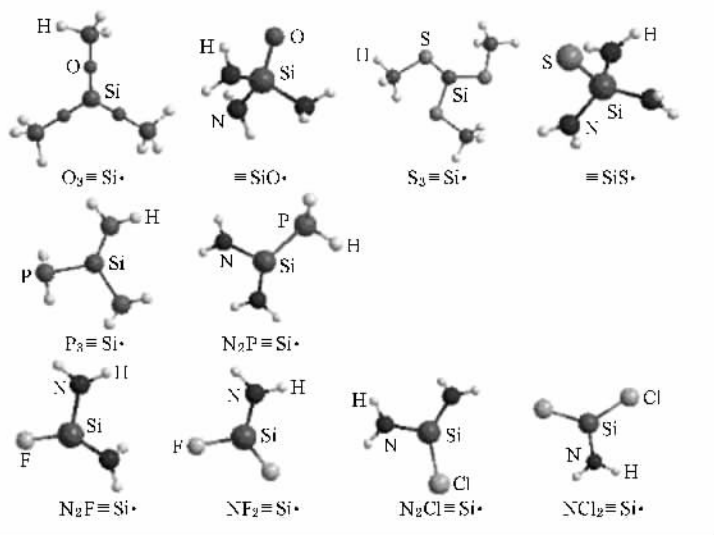


图 4 氧、硫、磷、氟或氯掺杂无定形氮化硅中特征缺陷的简单簇模型

3. 结果与讨论

3.1. 无定形氮化硅中缺陷的电荷俘获能力

无定形氮化硅中所有已被提出的缺陷中心 , 俘获电子或空穴过程的能量变化被计算出来 , 见表 3 ; 各种缺陷俘获电荷能力差别 , 可以通过 ΔE 比较而得出. 根据能量有利原则 , ΔE 越小 , 过程越有利于发生 , 缺陷俘获电荷的能力越好 , 产物越稳定.

比较 K⁰ 和多重带悬挂键的硅缺陷俘获电子过程 ΔE , 发现与带悬挂键的硅(Si DB)成键的原子类

型 , 有规律地影响 ΔE . 当与 Si DB 成键的氮原子数目增加 , ΔE 值增大 , 俘获电荷的能力变差. 由于极性 Si—N 键中 N 原子带有部分负电荷 , 其同俘获电子后带负电荷的 Si 原子产生斥力作用 , Si 键合氮原子越多 , 排斥越严重 , 产物越不稳定. 由于同样的原因 , N⁰ 俘获电子的过程 ΔE 比双氮缺陷小. 这些缺陷俘获空穴的过程 ΔE 变化规律正好相反 ; 当与 Si DB 成键的氮原子数目增加 , ΔE 值减小 , 俘获空穴能力变好.

在俘获电子的过程中 , K⁺ 和 N⁺ 的 ΔE 最小 , 比其他缺陷电子俘获能力更好 , 而通过退火处理才可能得到 N 缺陷中心 , 那么 K⁺ 应该是氮化硅中主要

表 3 无定形氮化硅中缺陷俘获电子或空穴过程的能量变化¹⁾

缺陷	俘获电子			俘获空穴	
	过程表达式	$\Delta E/eV$	过程表达式	$\Delta E/eV$	
K 中心	K^+	$K^+ + 2e \rightarrow K^-$	-5.75	—	—
	K^0	$K^0 + e \rightarrow K^-$	-0.30	$K^0 + h \rightarrow K^+$	5.45
	K^-	—	—	$K^- + 2h \rightarrow K^+$	5.75
N 中心	N^+	$N^+ + 2e \rightarrow N^-$	-11.50	—	—
	N^0	$N^0 + e \rightarrow N^-$	-2.07	$N^0 + h \rightarrow N^+$	9.43
	N^-	—	—	$N^- + 2h \rightarrow N^+$	11.50
多重带悬挂键硅	$N_2(Si) \equiv Si \cdot$	$N_2(Si) \equiv Si \cdot + e \rightarrow N_2(Si) \equiv Si^-$	-0.99	$N_2(Si) \equiv Si \cdot + h \rightarrow N_2(Si) \equiv Si^+$	5.48
	$N(Si)_2 \equiv Si \cdot$	$N(Si)_2 \equiv Si \cdot + e \rightarrow N(Si)_2 \equiv Si^-$	-1.48	$N(Si)_2 \equiv Si \cdot + h \rightarrow N(Si)_2 \equiv Si^+$	6.03
	$Si_3 \equiv Si \cdot$	$Si_3 \equiv Si \cdot + e \rightarrow Si_3 \equiv Si^-$	-2.09	$Si_3 \equiv Si \cdot + h \rightarrow Si_3 \equiv Si^+$	7.15
Si—Si		$Si-Si + e \rightarrow K^0 + K^-$	2.54	$Si-Si + h \rightarrow K^0 + K^+$	8.29
		$Si-Si + 2e \rightarrow 2K^-$	2.25	$Si-Si + 2h \rightarrow 2K^+$	13.75
双氮结构		$N(Si) \equiv N \cdot + e \rightarrow N(Si) \equiv N^-$	-0.83	$N(Si) \equiv N \cdot + h \rightarrow N(Si) \equiv N^+$	6.49

1) 假设电子或空穴的能量为零。

的电子俘获中心。Si—Si 缺陷的 ΔE 大于 2 eV, 尽管外部高电场可提供能量, 使 Si—Si 缺陷俘获电子, 但产物并不稳定; 所以 SONOS 器件的 Si_3N_4/SiO_2 界面上的 Si—Si 缺陷俘获的电子, 非常容易脱去。除了 Si—Si 缺陷, 所有缺陷的俘获电子的过程 ΔE 小于零, 尽管它们俘获电子的产物稳定, 但当大量的电子被注入到氮化硅中, 这些俘获的电子产生内部自建电场, 可以提供电子能量, 使电子从稳定的缺陷位置脱去, 是也是引起 SONOS 保持性能问题的主要原因之一。

在俘获电子的过程中, 所要的 ΔE 都大于 5 eV, K^- 和 Si DB 应该是主要的空穴俘获中心。尽管外部高电场可以提供能量使俘获空穴的过程发生, 但这些过程产物都不稳定, 这些被俘获的空穴, 在较低的温度都很容易离开缺陷位置。因此当温度大于一定值时, 空穴脱去速度对温度的变化不敏感, 而电子脱去速度是随着温度的增加而增加, 这与 Marvin 等人在研究 SONOS 器件的保持性能时的观点一致^[1]。同时也可以推测, 器件的电荷衰退机制中, 氮化硅层中被俘获的空穴脱去速度主要由对温度不敏感的隧穿过程控制, 而不是对温度敏感的热激发过程。

3.2. 氧、硫、磷、氟或氯掺杂无定形氮化硅中缺陷的电荷俘获能力

根据表 4, 氧掺杂氮化硅中, $O_3 \equiv Si \cdot$ 和 $\equiv SiO \cdot$ 俘获电子过程的 ΔE 分别为 -2.15 eV 和 -1.87 eV, 明显小于 K^0 的值(-0.30 eV); $O_3 \equiv Si^+$

俘获电子过程的 ΔE 为 -8.37 eV, 小于 K^+ 的值(-5.75 eV)。因此在氧掺杂无定形氮化硅中的特征缺陷拥有更好的电子俘获能力, 并且俘获过程产物也更加稳定。在氧掺杂氮化硅同氮化硅相比, 尽管氧掺杂使得材料中缺陷总浓度显著降低, 但电子俘获能力好的缺陷比例增大, 在俘获电子浓度相同得情况下, $\alpha-SiN_xO_y$ 中所俘获的电子较难被释放。氧掺杂氮化硅中, 特征缺陷中心俘获空穴的 ΔE 值, 都要比氮化硅中的对应缺陷中心大; 在 SONOS 器件结构中, 如果空穴的释放过程主要由隧穿过程控制, 而不是热激发过程, ΔE 值的增加并不能显著影响空穴从氧掺杂氮化硅层中释放出去。这样合理地解释, 用氧掺杂氮化硅代替氮化硅作为 SONOS 器件的电荷存储层, 可改善器件的保持性能的试验结论^[4,5]。

$S_3 \equiv Si \cdot$, $S_3 \equiv Si^+$ 和 $\equiv SiS \cdot$ 俘获电子过程的 ΔE 分别为 -2.95 eV, -9.36 eV 和 -2.17 eV, 小于 $O_3 \equiv Si \cdot$, $\equiv SiO \cdot$ 和 $O_3 \equiv Si^+$ 的值(-2.15 eV, -8.37 eV 和 -1.87 eV); 俘获空穴过程的 ΔE 基本上略微增大。尽管这些特征缺陷, 是依据氧掺杂氮化硅中特征缺陷推测出的, 计算结果说明, 硫掺杂氮化硅代替 SONOS 器件中氮化硅, 可比氧掺杂氮化硅更好地改善器件的保持性能。

$P_3 \equiv Si \cdot$ 和 $N_2P \equiv Si \cdot$ 俘获电子过程的 ΔE 分别为 -1.03 eV 和 -2.01 eV, 也明显小于 K^0 的值(-0.30 eV), $P_3 \equiv Si^+$ 俘获电子过程的 ΔE 为 -9.02 eV, 小于 K^+ 的值(-5.75 eV), 如表 5 所示;

表 4 氧或硫掺杂无定形氮化硅中特征缺陷俘获电子或空穴过程的能量变化¹⁾

	俘获电子		俘获空穴	
	过程表达式	$\Delta E/\text{eV}$	过程表达式	$\Delta E/\text{eV}$
氧掺杂	$\text{O}_3\equiv\text{Si}\cdot + e \longrightarrow \text{O}_3\equiv\text{Si}^-$	-2.15	$\text{O}_3\equiv\text{Si}\cdot + h \longrightarrow \text{O}_3\equiv\text{Si}^+$	6.22
	$\text{O}_3\equiv\text{Si}^+ + 2e \longrightarrow \text{O}_3\equiv\text{Si}^-$	-8.37	—	—
	—	—	$\text{O}_3\equiv\text{Si}^- + 2h \longrightarrow \text{O}_3\equiv\text{Si}^+$	8.37
	$\equiv\text{SiO}\cdot + e \longrightarrow \equiv\text{SiO}^-$	-1.87	$\equiv\text{SiO}\cdot + h \longrightarrow \equiv\text{SiO}^+$	7.68
硫掺杂	$\text{S}_3\equiv\text{Si}\cdot + e \longrightarrow \text{S}_3\equiv\text{Si}^-$	-2.95	$\text{S}_3\equiv\text{S}\cdot + h \longrightarrow \text{S}\equiv\text{Si}^+$	6.41
	$\text{S}_3\equiv\text{Si}^+ + 2e \longrightarrow \text{S}_3\equiv\text{Si}^-$	-9.36	—	—
	—	—	$\text{S}_3\equiv\text{Si}^- + 2h \longrightarrow \text{S}_3\equiv\text{Si}^+$	9.36
	$\equiv\text{SiS}\cdot + e \longrightarrow \equiv\text{SiS}^-$	-2.17	$\equiv\text{SiS}\cdot + h \longrightarrow \equiv\text{SiS}^+$	7.35

1) 假设电子或空穴的能量为零。

表 5 磷、氟或氯掺杂无定形氮化硅中特征缺陷俘获电子或空穴过程的能量变化¹⁾

	俘获电子		俘获空穴	
	过程表达式	$\Delta E/\text{eV}$	过程表达式	$\Delta E/\text{eV}$
磷掺杂	$\text{P}_3\equiv\text{Si}\cdot + e \longrightarrow \text{P}_3\equiv\text{Si}^-$	-2.19	$\text{P}_3\equiv\text{Si}\cdot + h \longrightarrow \text{P}_3\equiv\text{Si}^+$	6.83
	$\text{P}_3\equiv\text{Si}^+ + 2e \longrightarrow \text{P}_3\equiv\text{Si}^-$	-9.02	—	—
	—	—	$\text{P}_3\equiv\text{Si}^- + 2h \longrightarrow \text{P}_3\equiv\text{Si}^+$	9.02
氮掺杂	$\text{N}_2\text{P}\equiv\text{Si}\cdot + e \longrightarrow \text{N}_2\text{P}\equiv\text{Si}^-$	-1.03	$\text{N}_2\text{P}\equiv\text{Si}\cdot + h \longrightarrow \text{N}_2\text{P}\equiv\text{Si}^+$	5.91
	$\text{N}_2\text{F}\equiv\text{Si}\cdot + e \longrightarrow \text{N}_2\text{F}\equiv\text{Si}^-$	-1.03	$\text{N}_2\text{F}\equiv\text{Si}\cdot + h \longrightarrow \text{N}_2\text{F}\equiv\text{Si}^+$	6.80
氟掺杂	$\text{NF}_2\equiv\text{Si}\cdot + e \longrightarrow \text{NF}_2\equiv\text{Si}^-$	-2.01	$\text{NF}_2\equiv\text{Si}\cdot + h \longrightarrow \text{NF}_2\equiv\text{Si}^+$	8.34
氯掺杂	$\text{N}_2\text{Cl}\equiv\text{Si}\cdot + e \longrightarrow \text{N}_2\text{Cl}\equiv\text{Si}^-$	-1.87	$\text{N}_2\text{Cl}\equiv\text{Si}\cdot + h \longrightarrow \text{N}_2\text{Cl}\equiv\text{Si}^+$	6.85
	$\text{NCl}_2\equiv\text{Si}\cdot + e \longrightarrow \text{NCl}_2\equiv\text{Si}^-$	-2.94	$\text{NCl}_2\equiv\text{Si}\cdot + h \longrightarrow \text{NCl}_2\equiv\text{Si}^+$	8.07

1) 假设电子或空穴的能量为零。

磷掺杂氮化硅中特征缺陷俘获空穴过程的 ΔE , 要大于氮化硅中对应缺陷的值。同样说明, 氮化硅用磷掺杂有可能改善 SONOS 器件的保持性能。另外, SONOS 器件的氧化硅层, 可有效地阻止氮化硅中磷元素向 Si 基底扩散, 因此磷掺杂氮化硅层, 并不会影响器件的其他性能。

根据表 5, $\text{N}_2\text{F}\equiv\text{Si}\cdot$ 和 $\text{NF}_2\equiv\text{Si}\cdot$ 俘获电子过程的 ΔE 分别为 -1.03 eV 和 -2.01 eV, 明显小于 K^0 的值。然而氟掺杂氮化硅, 可以显著降低带电荷缺陷中心的数目, 另外加入的氟有效地钝化 Si 的悬挂键^[6], 表明氟掺杂氮化硅不可能改善 SONOS 器件的保持性能。对于另一个卤族元素氯, 可以得到相同的结论。

4. 结 论

本文中, 对无定形氮化硅和氧、硫、磷、氟或氯掺杂氮化硅中, 各种俘获电荷的缺陷中心进行分析, 建立各种缺陷中心的簇模型, 并用 DFT 方法计算它们

俘获电子或空穴过程的能量变化, 获得以下结论:

1. 在无定形氮化硅中, 缺陷结构中氮原子越多, 空穴的俘获能力越好, 电子的俘获能力越差; SONOS 器件中 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 界面上 Si—Si 缺陷的电子俘获能力较差, 很容易释放其俘获的电子。电子释放过程应为对温度敏感的热激发过程, 而空穴释放过程主要由隧穿控制。

2. 在氧、硫或磷掺杂氮化硅中, 与氮化硅相比, 拥有更高比例的电子俘获能力好的缺陷中心; 硫或磷掺杂氮化硅, 代替氮化硅作为 SONOS 器件的电荷储存层, 可能同氧掺杂氮化硅一样, 改善器件的保持性能, 而且硫掺杂氮化硅的效果可能比氧掺杂更好。

3. 氟或氯掺杂氮化硅, 显著降低带电荷缺陷中心的数目, 将氟或氯掺杂氮化硅作为 SONOS 器件的电荷储存层, 是无法改善器件的保持性能。

在对电介质材料的缺陷试验性研究的基础上, 可运用量子计算方法深入研究或预测材料性质及其对相关器件性能的影响; high-K 材料现已被用来代替氮化硅材料作为非挥发性存储器件的电荷储存

层,如 Al_2O_3 和 HfO_2 同样的计算方法也可用来研究 这些材料.

- [1] Yang Y , Marvin H W 2000 *Solid-State Electronics* **44** 949
- [2] Wang Y , Marvin H W 2005 *Solid-State Electronics* **49** 97
- [3] Carr E C , Buhman R A 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 54
- [4] Kapoor V J , Bailey R S 1990 *J. Appl. Phys.* **137** 3589
- [5] Wrazien S J , Zhao Y J , Kraye J D 2003 *Solid-State Electronics* **47** 885
- [6] Fujita S , Yoyoshima H , Sasaki A 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 3481
- [7] Shen J M , Palsule C , Gangopadhyay S 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 1055
- [8] Chen J F , Wang W X , Liu S H , Ren Z X 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1529 (in Chinese) [陈俊芳、王卫乡、刘颂豪、任兆杏 1998 物理学报 **47** 1529]
- [9] Yu W , Liu L H , Hou H H , Ding X C , Han L , Fu G S 2002 *Acta Phys. Sin.* **52** 687 (in Chinese) [于 威、刘丽辉、侯海虹、丁学成、韩 理、傅广生 2002 物理学报 **52** 687]
- [10] Shen X H , Gao T , Luo S Z , Ma M Z , Xie A D , Zhu Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1113 (in Chinese) [谌晓洪、高 涛、罗顺忠、马美仲、谢安东、朱正和 2006 物理学报 **55** 1113]
- [11] Zhao X X , Tao X M , Chen W B , Chen X , Shang X F , Tan M Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6001 (in Chinese) [赵新新、陶向明、陈文斌、陈 鑫、尚学府、谭明秋 2006 物理学报 **55** 6001]
- [12] Here W J , Ditchfield R , Pople J A 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 2257
- [13] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [14] Lee C , Yang W , Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [15] Gritsenko V A , Novikov Yu N 1997 *Phys. Solid State* **39** 1191
- [16] Lenahan P M , Curry S E 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 157
- [17] Warren W L , Kanicki J , Robertson J , Poindexter E H , McWhorter P J 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 4034
- [18] Hasegawa S , Ikeda M , Inokuma T , Kurata Y 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 2896
- [19] Anderson P W 1975 *Phys. Rev. Lett.* **34** 953
- [20] Street R A , Mott N F 1975 *Phys. Rev. Lett.* **35** 1293
- [21] William L W , Lenahan P M , Curry S E. 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 207
- [22] Warren W L , Robertson J , Kanicki J 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2685
- [23] Yan H , Humeda M , Ishii N , Shimizu T 1993 *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 876
- [24] Guraya M M , Ascolani H , Zampieri G 1990 *Phys. Rev. B* **42** 5677
- [25] Yin Z , Smith F W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 3666
- [26] Kamigaki Y , Minami S , Kato H 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 2211
- [27] Gritsenko V A , Petrenko I P , Svitashva S N 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 462
- [28] Jousse D , Kanicki J , Stathis J H 1989 *Appl. Phys. Lett.* **54** 1043
- [29] He L , Inokuma T , Hasegama S 1996 *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 1503
- [30] Yount J T , Lenahan P M , Dunn G J 1992 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **39** 2211
- [31] Hasegawa S , Sakamori S , Futatsudera M , Inokuma T , Kurata Y 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 2598
- [32] Gritsenko V A , Xu J B , Kwok R W M , Ng Y H , Wilson I H 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 1054

Investigating the effect of doping amorphous silicon nitride on retention characteristics of SONOS device by DFT calculation ^{*}

Fang Shao-Hua[†] Cheng Xiu-Lan Huang Ye Gu Huai-Huai

(School of Microelectronics , Shanghai Jiaotong University , Shanghai 200030 , China)

(Received 27 December 2006 ; revised manuscript received 6 March 2007)

Abstract

Retention characteristics of SONOS non-volatile memory (NVM) device is expected to be improved by doping silicon nitride to change the type and number of defects which traps charge. Firstly , cluster models of defects in amorphous silicon nitride with and without doping special element , such as oxygen , sulfur , phosphorus , fluorine or chlorine , are built. By density functional theory (DFT) of first-principles , positions of all atoms of the cluster are optimized , and energies of these clusters are calculated. Energy changes of charge capturing processes for various defects are obtained. The calculational data can provide references for investigating discharge mechanism and improving charge retention on nonvolatile memory device. The capability of capturing electrons for all defects is usually better than capability of capturing holes. The electron discharge process should be sensitive to temperature , but the hole discharge process may be mainly controlled by tunneling mechanism. Like silicon oxynitride , silicon nitride doped with sulfur or phosphorus is promising for improving charge retention characteristics of SONOS device , due to more defects having better capability of capturing electrons.

Keywords : SONOS device , density functional theory (DFT) , amorphous silicon nitride , doping

PACC : 7280N , 7630M , 3640 , 3120A

^{*} Project supported by the Startup Foundation of Young Teacher of Shanghai Jiaotong University and the Foundation of Young Teacher Scientific Research of Shanghai Jiaotong University for the Important Projects of Shanghai Committee of Science and Technology of China (Grant No. 03DZ14025)

[†] E-mail : housefang@sjtu.edu.cn