

电荷俘获存储器的过擦现象*

汪家余 代月花† 赵远洋 徐建彬 杨菲 代广珍 杨金

(安徽大学电子信息工程学院, 合肥 230601)

(2014年5月13日收到; 2014年6月16日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法和VASP软件对电荷俘获存储器过擦现象进行了分析研究. 通过形成能的计算, 确定了含有氮空位缺陷的 Si_3N_4 和含有间隙氧缺陷的 HfO_2 作为研究的对象; 俘获能的计算结果表明两种体系对电子的俘获能力比对空穴的大, 因而对两体系擦写载流子确定为电子. 分别计算了 HfO_2 和 Si_3N_4 擦写前后的能量、擦写前后电荷分布变化、吸附能和态密度, 以说明过擦的微观机理. 对能量和擦写电荷变化的研究, 表明 Si_3N_4 相比于 HfO_2 , 其可靠性较差, 且 Si_3N_4 作为俘获层, 在一个擦写周期后, 晶胞中电子出现减少现象; 界面吸附能的研究表明, Si_3N_4 相比于 HfO_2 在缺陷处更容易与氧进行电子交换; 最后, 通过对态密度的分析表明 Si_3N_4 和 HfO_2 在对应的缺陷中均有缺陷能级俘获电子, 前者为浅能级俘获, 后者为深能级俘获. 综合分析表明, Si_3N_4 在氮空位的作用下, 缺陷附近原子对电子的局域作用变弱, 使得 Si_3N_4 作为俘获层时, 材料本身的电子被擦出, 使得擦操作时的平带偏移电压增大, 导致存储器发生过擦. 本文的研究结果揭示了过擦的本质, 对提高电荷俘获存储器的可靠性以及存储特性有着重要的指导意义.

关键词: 过擦, HfO_2 , Si_3N_4 , 第一性原理

PACS: 31.15.A-, 23.40.-s, 81.05.Hd, 73.23.-b

DOI: 10.7498/aps.63.203101

1 引言

电荷俘获存储器(charge trapping memories, CTM)由于在设计上继承了多晶硅浮栅存储技术, 与传统的互补金属氧化物半导体工艺相兼容, 可以缓解目前Flash存储器的技术瓶颈(例如: 器件尺寸、泄漏电流、集成度等), 同时具有良好的存储特性等优点, 从而CTM作为下一代非挥发性存储器而被广泛研究^[1].

近年, 随着对CTM研究的不断深入, 存储器的相关特性(存储窗口、耐擦特性、擦写速度等)成为研究的重点^[2-5]. 同时, 俘获层作为存储器的存储层, 对其研究有着重要的意义. 过擦现象(over-erase, OE)是很多存储器共有的不利特性, 这严重影响了存储器的存储特性、可靠性以及存储窗口. 研究CTM的OE成为提高器件性能的重要研究方

向, 对此国内外做了大量的研究工作^[6,7]. 目前, 对OE的研究主要是通过实验测试, 分析存储器擦写前后的电学特性. 文献^[6]通过与Flash存储器擦写速度对比说明SONOS存储器的OE现象; 文献^[7]指出 HfO_2 作为俘获层可以有效地避免SONOS结构的过擦, 但是以牺牲擦的速度为代价, 文中通过实验数据证明 HfAlO 作为俘获层既可以很好地避免过擦, 又不牺牲擦速度.

差分电荷密度以及Bader电荷被广泛用于分析缺陷处以及擦写电子前后晶胞内电荷变化^[8-10]. 文献^[8]分析差分电荷密度说明界面处电荷分布变化; 文献^[9]通过Bader电荷, 分析晶胞中原子周围的电子分布变化情况. 吸附能被广泛应用于界面的研究^[11-13], 吸附能越大, 表明界面越稳定; 反之, 界面越不稳定. 同时, 文献^[14]的研究指出不同材料形成界面实质是电子的交换. 体系的能量变化可一定程度反映体系的变化, 计算晶胞擦写前后体系

* 国家自然科学基金(批准号: 61376106)和安徽大学研究生创新项目资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: daiyuehua2014@163.com

的能量,说明材料作为俘获层时器件的可靠性,并被广泛地应用^[15,16].文献^[15]通过对存储器写擦后的优化能量进行分析,说明存储器的可靠性.态密度(DOS)被广泛地应用在分析材料的电学特性和存储器的数据保持特性^[17–21].文献^[21]中指出,电荷被深能级俘获时,存储器的数据保持特性相比于电荷被浅能级俘获更优,即深能级俘获的电荷不容易丢失.

HfO₂和Si₃N₄作为CTM俘获层的主要材料而被广泛地研究,因此本文主要通过会对发生OE的Si₃N₄体系和可避免OE的HfO₂体系的微观物理量进行分析对比,探索OE产生的根本原因.运用第一性原理分别计算两种材料擦写前后的能量变化、Bader电荷、差分电荷密度、吸附能以及DOS.比较两种材料微观特性的不同,分析OE的微观表现,从而了解过擦的本质.本文从微观角度分析了OE,为避免存储器的过擦提供理论支撑.对提高存储器的相关性能(可靠性、存储窗口等)有着重要的意义.

2 结构模型与计算模拟方法

2.1 结构模型

本文研究CTM中俘获层(HfO₂或Si₃N₄)在擦写操作后微观特性,探索产生OE的微观机制.CTM结构如图1所示.

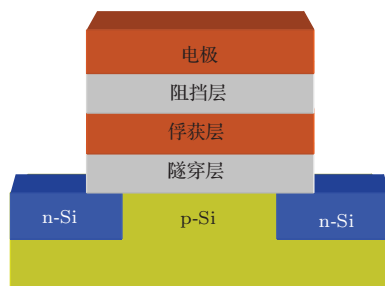


图1 CTM 结构图

通过对m-HfO₂和 β -Si₃N₄的结构分析,同时计算不同缺陷形成能,结果如表1所示.计算结果表明HfO₂中间隙氧原子(I_O)和Si₃N₄中氮空位(V_N)的形成能最小.因而,本文选取这两种缺陷为研究模型.为避免缺陷浓度和擦写操作时电子数的变化对研究结果的影响,两体系均通过对单胞进行2×2×2(96个原子和112个原子)延拓后得到,单胞结构如图2所示.其中,图2(a),(b)分别

为m-HfO₂体系和 β -Si₃N₄体系.

表1 m-HfO₂和 β -Si₃N₄中缺陷形成能

m-HfO ₂		β -Si ₃ N ₄	
缺陷	形成能/eV	缺陷	形成能/eV
O3空位(V _{O3})	9.003	N1空位(V _{N1})	5.516
O4空位(V _{O4})	8.798	N1空位(V _{N2})	5.172
Hf空位(V _{Hf})	9.647	N1间隙(I _{N1})	5.843
间隙氧(I _O)	1.623	N1间隙(I _{N2})	5.521

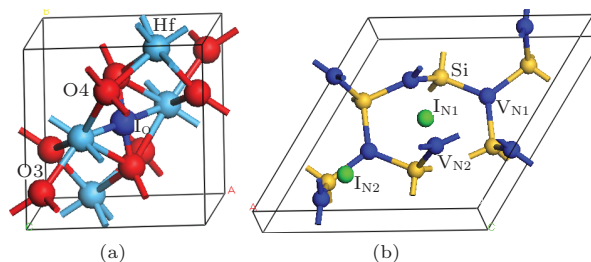


图2 (网刊彩色) 材料结构模型 (a) HfO₂; (b) Si₃N₄

2.2 计算模拟方法

本文采用基于密度泛函理论平面波赝势方法和Vienna *ab-initio*模拟包(VASP)软件进行计算.通过测试以及查阅文献,HfO₂的平面波截断能(ENCUT)设置为450 eV,布里渊区的k点网格(KPOINTS)设置为3×3×3^[22];Si₃N₄的ENCUT设置为500 eV,KPOINTS设置为2×2×2^[23].迭代过程中原子间的相互作用力的收敛精度为0.015 eV/Å.

CTM的擦写过程的研究^[16]表明,CTM写的实质是载流子被写入,擦则是载流子被擦出.因此,本文通过增加或减少电子的数目模拟写与擦操作.

3 结果与讨论

电荷俘获能^[24]反映缺陷对载流子的捕获能力.俘获能越大,载流子越容易被俘获;反之,则不易被俘获.Si₃N₄中V_N和HfO₂中I_O对载流子的俘获能结果如图3所示,结果表明两种体系均为双性俘获(既可以俘获电子又可以俘获空穴),且对电子的俘获能均大于对空穴的俘获能.因此,本文对CTM擦写的载流子确定为电子.文献^[6]通过研究polysilicon-oxide-Si₃N₄-oxide-silicon (SONOS)和polysilicon-oxide-HfO₂-oxide-silicon (SOHOS)的平带偏移电压,结

果如图4所示. 图中负值表示擦操作, 正值表示写操作. 结果表明, Si_3N_4 作为俘获层, 在擦写操作中, 平带偏移电压均没有饱和的趋势, 而 HfO_2 则在擦写操作中均达到饱和, 即 SONOS 在擦操作时, 存储器中的电子数增加, 导致平带偏移电压无限增加. 这表明 Si_3N_4 作为俘获层时擦操作时发生过擦, 而 HfO_2 作为俘获层, 由于平带偏移电压达到饱和, 则可避免过擦. 通过对文献[6]中的结构分析, 表明过擦主要是由于俘获层材料的不同导致. 因而, 为了揭示俘获层导致过擦的本质原因, 本文主要对俘获层进做了对比分析.

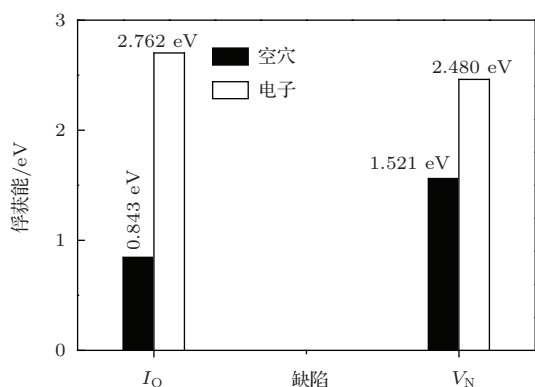


图3 Si_3N_4 中 V_N 和 HfO_2 中 I_O 对载流子的俘获能

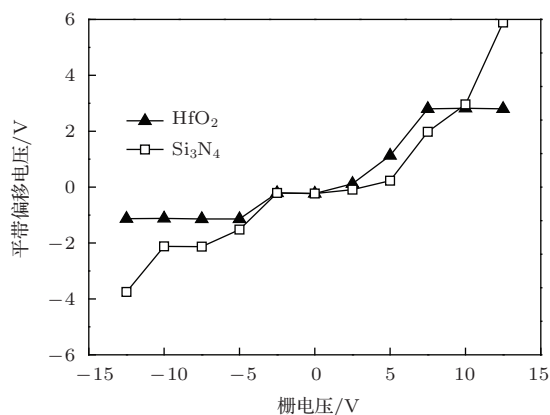


图4 SONOS 和 SOHOS 存储器的平带偏移电压变化 [6]

3.1 体系能量

能量被用来说明存储器的可靠性. 为了说明擦写操作后体系的电子数是否变化, 本文首先研究了 HfO_2 和 Si_3N_4 两不同体系在不同电子数的能量, 结果如图5所示, 横坐标中负数表示擦除的电子, 正值则是写入的电子, 0则是中性状态(既不擦也不写). 从图5中可以清晰看出, 两体系随着总电子数的增加, 体系的能量变大. 表明两体系能量与电子

数成线性关系, 即体系电子数越多能量越大.

体系的能量变化表明体系结构的变化, CTM 俘获层作为器件的存储层, 该层的结构变化与否, 与 CTM 存储相关特性有直接关系. 通过对两种俘获层材料 (HfO_2 和 Si_3N_4) 进行擦写模拟, 计算相应的能量, 通过能量的变化说明存储器的可靠性 (即材料的微观电子变化). 本文运用过渡态搜索的方法 (NEB) 对材料进行擦写后的能量搜索, 结果如图6所示. 图中分别给出了 HfO_2 体系和 Si_3N_4 体系擦写前后的能量变化, 初态 (S_0) 表示未写入电子时体系能量, 末态 (S_1) 表示写入电子再擦除后体系能量. 图中横坐标为由 $S_0 \rightarrow S_1$ 的过渡态, 横坐标为对应过渡态的体系能量.

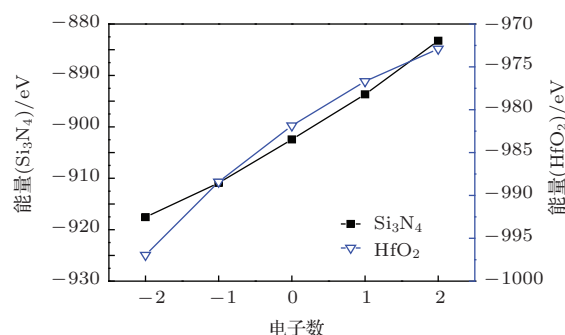


图5 电子数与结构能量的关系

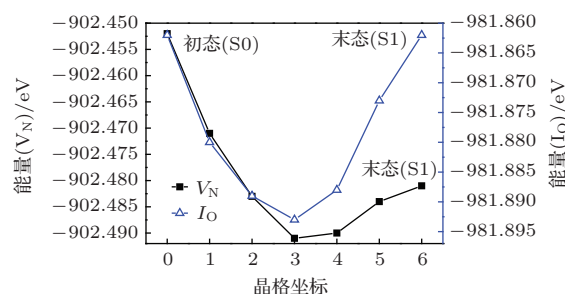


图6 擦写操作后体系的能量变化

分析图6数据后, 表明 HfO_2 体系在 S_0 和 S_1 的能量相等, 表明 I_O 经过一个擦写周期后 HfO_2 体系内电子数不变, 即写入的电子数和擦出的电子数相等; 但是, Si_3N_4 体系的 S_0 和 S_1 的能量发生变化, 且经过写与擦的操作后体系的能量变小, 这表明 V_N 的可靠性比 I_O 的可靠性要低. 同时, 根据图5关于体系电子数与体系能量的关系分析结论, V_N 体系内电子数发生变化, 即擦出的电子数比写入的电子数多. 综上分析, 表明 Si_3N_4 发生过擦现象的原因是体系内电子在擦操作时被擦出.

3.2 电荷结构变化

从巴德(Bader)电荷和差分电荷密度可以直观地看出擦写操作后原子周围电子变化. 本文计算了擦前后的Bader电荷、写前后的Bader电荷和差分电荷密度. 计算结果如图7所示, 其中图7(a)是HfO₂体系擦前后的Bader电荷(即纵坐标小于0的部分)和写前后(即纵坐标大于0的部分)的Bader电荷; 图7(c)是写前后的差分电荷密度; 图7(b)表示Si₃N₄体系擦前后(即纵坐标小于0的部分)的Bader电荷和写前后(即纵坐标大于0的部分)的Bader电荷; 图7(d)是写前后的差分电荷密度.

从图7(a)可以看出, HfO₂在写操作时, 写入的电子集中在17和65号晶格氧原子处; 擦操作时, 电子被移出的位置也集中在对应的原子位置, 且在17号晶格氧原子处写入的电子量基本等于移除的电子量, 在65号晶格氧原子处写入数多于擦出的电子数. 图7(c)更直观地揭示了上述结论, 即电荷密度在17(缺陷处)和65号晶格氧原子附近发生明显的变化. 然而, 从图7(b)可以看出, 对Si₃N₄体系写操作时, 电子主要集中在70, 76和100号晶格氮原子(缺陷附近)处; 在擦操作时, 被擦出的电子也处在相应的位置, 且擦除的电子数明显多于写入的电子数, 同样图7(d)可以直观地看出缺陷附近的电荷密度变化明显, 与Bader电荷的结果相一致,

并且电荷均向缺陷位置偏移, 导致这部分原子相对于进行写操作前受到的束缚作用减弱, 从而使得Si₃N₄在进行擦操作时发生图7(b)的结果. Bader电荷分析表明, 擦写电子主要发生在缺陷处, 同时差分电荷密度分析结果表明缺陷附近的电子分布, 在写操作后变化最明显. 综上所述表明, Si₃N₄在缺陷的作用下, 缺陷周围原子的电荷发生较大变化, 且擦写的电荷量明显不一致, 擦出量多于写入的电荷量.

3.3 吸附能

众所周知, 氧原子由于强氧化性, 其得电子的能力很强. 本文通过研究两种体系中缺陷处与氧的作用, 并利用吸附能说明结构的稳定性, 进而说明电子转移的难度. 界面模型如图8所示, 图8(a), (b)分别是HfO₂和Si₃N₄体系, 图中圈出了缺陷位置, 各原子如图所示.

本文所用到的吸附能计算公式^[11,12]:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate+surf}} - E_{\text{surf}} - E_{\text{adsorbate}}, \quad (1)$$

式中 $E_{\text{adsorbate+surf}}$ 为吸附后体系总能, E_{surf} 为单个氧原子的能量, $E_{\text{adsorbate}}$ 为吸附前体系的能量, 计算结果如表2所示.

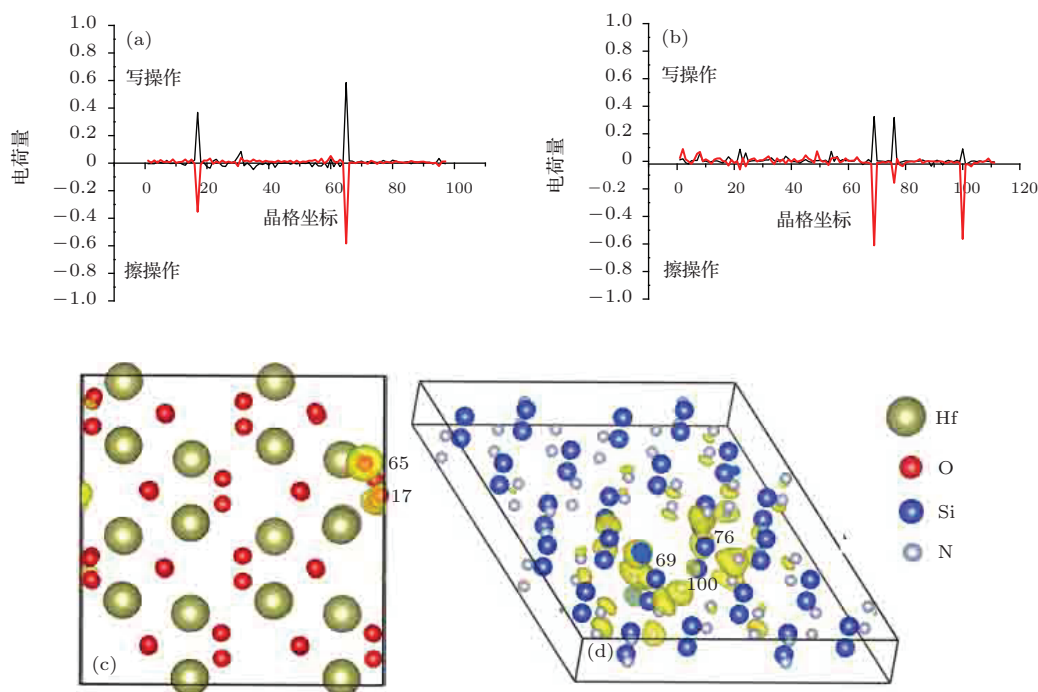


图7 (网刊彩色) Bader电荷和差分电荷密度 (a) HfO₂的Bader电荷; (b) Si₃N₄的Bader电荷; (c) HfO₂的差分电荷; (d) Si₃N₄的差分电荷

吸附能的计算结果表明, Si_3N_4 体系中 V_N 与 O 的吸附能为 1.977 eV, HfO_2 体系中 I_O 与 O 的吸附能为 0.459 eV, 即 Si_3N_4 体系与氧原子的吸附作用大, 表明 Si_3N_4 体系吸附氧的过程中, 电子交换相比于 HfO_2 体系容易. 同时, 氧原子是强氧化元素, 即相比于 HfO_2 体系中的缺陷 I_O , Si_3N_4 的缺陷 V_N 处更容易失去电子. 进一步说明对 Si_3N_4 体系擦操作时 V_N 周围电子容易被移出, 导致 Si_3N_4 作为俘获层材料时容易产生过擦.

3.4 态密度

为了进一步说明在缺陷作用下, HfO_2 和 Si_3N_4 中电荷的变化. V_N 和 I_O 的态密度 (DOS) 如图 9 所示, 其中 (a) 为 V_N , (b) 为 I_O . 通过 DOS 可以看出, 两种结构的禁带宽度分别为 4.34 和 3.97 eV. 同时,

从杂质能级位置可以看出, 在 I_O 中, 杂质能级靠近价带和导带, 其值分别为 0.042 和 0.21 eV. 由于费米能级 (0 eV 位置) 以下为电子可占据能级, 所以本文主要研究费米能级以下的缺陷能级. 图 9 表明, V_N 的杂质能级与价带的差值分别为 1.68 eV; I_O 的杂质能级与价带的差值分别为 0.042 eV, 即 V_N 中的杂质能级为浅能级, I_O 为深能级. 最后通过对 DOS 中的量子态分析, 结果表明 I_O 中的缺陷能级有 1.8 个量子态, 价带以下有 516 个量子态; V_N 中的缺陷能级有 1 个量子态, 价带以下有 506 个量子态. 然而, I_O 和 Si_3N_4 中的价电子数为 518 和 507. 由此可知, I_O 和 V_N 中均有部分电子处于缺陷能级处. 从而更进一步说明 I_O 中的电子不易被擦出; V_N 中的电子易被擦出.

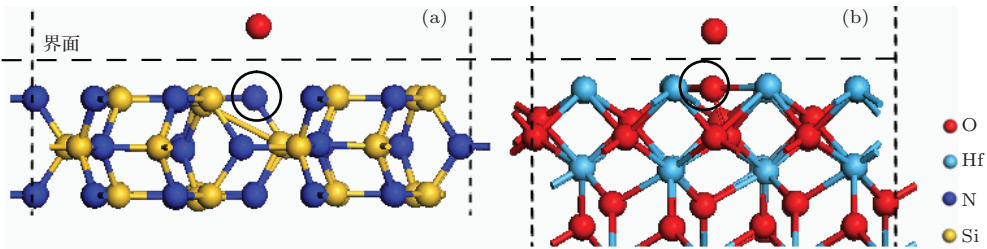


图8 (网刊彩色) 材料与氧原子的吸附模型 (a) HfO_2 ; (b) Si_3N_4

表2 吸附能

体系	$E_{\text{adsorbate+surf}}/\text{eV}$	$E_{\text{adsorbate}}/\text{eV}$	$E_{\text{surf}}/\text{eV}$	E_{ads}/eV
HfO_2	941.241	936.854	4.928	0.459
Si_3N_4	845.961	839.156	4.928	1.977

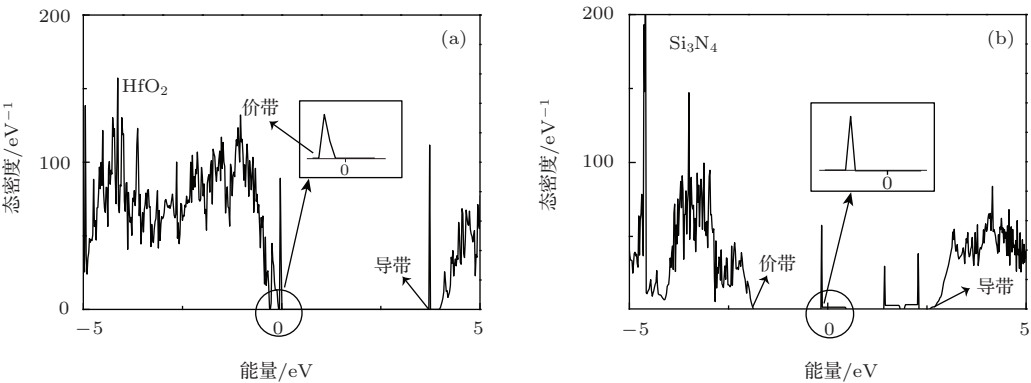


图9 态密度 (a) I_O ; (b) V_N

4 结 论

本文主要研究OE的微观机制, 分别计算能量、差分电荷密度、Bader电荷、吸附能以及DOS. 计算结果表明:

1) Si_3N_4 作为俘获层, 存储器的可靠性与 HfO_2 相比较差, 不利于存储器的数据保持;

2) 综合研究的数据分析表明, Si_3N_4 的过擦主要是由于在缺陷附近原子对电子束缚作用变弱, 在擦操作的过程中, 这部分电子被擦出, 最终使擦操作时的平带偏移电压变大;

3) 通过Bader电荷的分析可以看出, HfO_2 作为俘获层时, 其写入电子量多于擦出的电子量, 这解释了为什么SOHOS结构的平带偏移电压中写入时的电压大于擦除时的电压.

对OE的研究从微观角度进行验证, 有助于认识OE的本质, 为现实操作中避免过擦提供理论指导(即通过掺杂使体系内的原子对电子的局域作用增强), 同时, 对改善CTM的存储性能有着重要的指导意义.

参考文献

- [1] Jin L 2012 *Ph. D. Dissertation* (Hefei: Anhui University) (in Chinese) [金林 2012 博士学位论文 (合肥: 安徽大学)]
- [2] Jin L, Zhang M H, Huo Z L, Yu Z A, Jiang D D, Wang Y, BAI Jie, Chen J N, Liu M 2012 *Sci. China Tech. Sci.* **55** 888
- [3] Sabina S, Francesco D, Alessio L, Gabriele C, Olivier S 2012 *Appl. Phys. Exp.* **5** 021102
- [4] Fu J, Singh N, Yang B, Zhu C X, Lo G Q, Kwong D L 2008 *IEEE Elec. Dev. Lett.* **29** 518
- [5] Zeng Y J, Dai Y H, Chen J N 2012 *Mater. Struct.* **49** 382 (in Chinese) [曾叶娟, 代月花, 陈军宁 2012 材料与结构 **49** 382]
- [6] Tan Y N, Chim W K, Cho B J, Choi W K 2004 *IEEE Trans. Elec. Dev.* **51** 1143
- [7] Cho M K, Kim D M 2000 *IEEE Elec. Dev. Lett.* **21** 399
- [8] Zhang Y Y, Shao T M, Su K 2013 *Chin. Phys. B* **22** 053403
- [9] Chevrier V L, Zwanziger J W, Dahn J R 2010 *J. Alloys Compod.* **496** 25
- [10] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H 2006 *Computat. Mater. Sci.* **36** 354
- [11] Wu T Q, Wang X Y, Jiao Z W, Luo H L, Zhu P 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 186301 (in Chinese) [吴太权, 王新燕, 焦志伟, 罗宏雷, 朱萍 2013 物理学报 **62** 186301]
- [12] Hu M, Wang W D, Zeng P, Zeng J, Qin Y X 2012 *Chin. Phys. B* **21** 023101
- [13] Prada S, Rosa M, Giordano L, Valentin C D, Pacchioni G 2011 *Phys. Rev. B* **83** 245314
- [14] Pan Y, Guan W M, Chen S, Zhang K H 2011 *Rare Metal Mater. Engineer.* **40** 80 (in Chinese) [潘勇, 管伟明, 陈松, 张昆华 2011 稀有金属材料与工程 **40** 80]
- [15] Larcher L, Padovani A, Vandelli L, Pavan P 2011 *Microelectr. Engineer.* **88** 1168
- [16] Song Y C, Liu X Y, Du G, Kang J F, Han R Q 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2678
- [17] Jarolimek K, de Groot R A, de Wijs G A, Zeman M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 205201
- [18] Zhang Y Y, Shao T M, Su K 2013 *Chin. Phys. B* **22** 053403
- [19] Wang W C, Xiong K, Wallace R M, Cho K 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 22610
- [20] Zhao Q, Zhou M X, Zhang W, Liu Q, Li X F, Liu M, Dai Y H 2013 *J. Semicond.* **34** 032001
- [21] Giacomazzi L, Umari P 2009 *Phys. Rev. B* **80** 144201
- [22] Wang J Y, Zhao Y Y, Xu J B, Dai Y H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 053101 (in Chinese) [汪家余, 赵远洋, 徐建彬, 代月花 2014 物理学报 **63** 053101]
- [23] Luo J, Lu J L, Zhao H P, Dai Y H, Liu Q, Yang J, Jiang X W, Xu H F 2014 *J. Semicond.* **35** 014004
- [24] Gritsenko V A, Nekrashevich S S, Vasilev V V, Shaposhnikov A V 2009 *Microelectr. Engineer.* **86** 1866

Research on charge trapping memory's over erase^{*}

Wang Jia-Yu Dai Yue-Hua[†] Zhao Yuan-Yang Xu Jian-Bin
Yang Fei Dai Guang-Zhen Yang Jin

(School of Electronics and Information Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

(Received 13 May 2014; revised manuscript received 16 June 2014)

Abstract

In this paper, charge trapping memory (CTM) is studied for analyzing the over-erase phenomenon, based on the first principles and VASP package. The nitrogen vacancy (V_N) in Si_3N_4 and the interstitial oxygen (I_O) in HfO_2 are selected as model, because of the formation energy. The result about trapping energy shows that the electrons are trapped more easily than holes in these models, so the electrons are selected as programming/erase object. The energy after programming/erase operation, Bader charge analysis, different charge densities, adsorption energy and density of states are all studied to explain the over-erase micro change. The energy and electron change show that HfO_2 as trapping layer makes CTM more reliable than Si_3N_4 as trapping layer; and after a programming/erase cycle, electrons in Si_3N_4 are erased more than programming ones; and the result of adsorption energy shows that the electrons can exchange more easily in Si_3N_4 than in HfO_2 . Finally, the research on the density of states shows that Si_3N_4 has shallow trapping energy level, HfO_2 has deep trapping energy level. In conclusion, the essence of the over-erase in Si_3N_4 is that the atoms near the defect have weaker localized action on the electrons, resulting in the instinct electrons that are erased in erase operation. The over-erase essence is revealed, which is of benefit to improving the reliability and retention.

Keywords: over-erase, HfO_2 , Si_3N_4 , the first principles

PACS: 31.15.A-, 23.40.-s, 81.05.Hd, 73.23.-b

DOI: 10.7498/aps.63.203101

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61376106) and the Postgraduate Research and Innovation Project of Anhui High School, China.

[†] Corresponding author. E-mail: daiyuehua2014@163.com