

# БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК, КРУПНОМАСШТАБНЫЕ ФЛУКТУАЦИИ ПОТЕНЦИАЛА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В АМОРФНОМ $\text{SiN}_x$

*В. А. Гриценко\**, *Д. В. Гриценко*, *Ю. Н. Новиков*

*Институт физики полупроводников  
630090, Новосибирск, Россия*

*Р. В. М. Квок\*\**

*Department of Chemistry, the Chinese University of Hong Kong, Shatin  
Hong Kong, China*

*И. Белло\*\*\**

*Department of Physics and Material Science, City University of Hong Kong,  
Hong Kong, China*

Поступила в редакцию 12 сентября 2003 г.

С использованием высокоразрешающей рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучен ближний порядок и электронная структура аморфного нитрида кремния  $\text{SiN}_{x < 4/3}$ . Как модель случайной сетки, так и модель смеси фаз не описывают строения соединения  $\text{SiN}_x$ . Предложена промежуточная модель для описания его строения. Эта модель предполагает гигантские флуктуации потенциала для электронов и дырок, обусловленные локальными неоднородностями химического состава. Характерный масштаб флуктуаций потенциала для электронов и дырок составляет 1.5 эВ. Фотолюминесценция интерпретируется в рамках оптических переходов между квантовыми состояниями аморфных кремниевых кластеров.

PACS: 77.22.-d, 78.55.Qr

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Аморфный нитрид кремния  $\text{SiN}_x$ , наряду с  $\text{SiO}_2$ , является основным диэлектриком в современных кремниевых приборах. Нитрид кремния обладает эффектом памяти — способностью локализовать инжектированные в него электроны и дырки с гигантским временем удержания носителей заряда в локализованном состоянии (около 10 лет при 300 К) [1]. В настоящее время эффект памяти в нитриде кремния используется для разработки электрически перепрограммируемых постоянных запоминающих устройств гига- и терабитной емкости [2].

Существуют две альтернативные модели, описывающие структуру нестехиометричных тетраэдриче-

ских аморфных соединений ( $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ,  $\text{SiN}_x$ ): модель случайной смеси фаз (random mixture, RM) и модель неупорядоченной случайной сетки (random bonding, RB) [3–17]. Модель RM подразумевает, что  $\text{SiN}_x$  состоит из двух фаз: аморфного кремния (*a*-Si) и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , т. е. из тетраэдров  $\text{SiSi}_4$  и  $\text{SiN}_4$  [8, 10]. В модели RB предполагается, что структура  $\text{SiN}_x$  сформирована сеткой, состоящей из пяти сортов тетраэдров:  $\text{SiN}_\nu\text{Si}_{4-\nu}$ , где  $\nu = 0, 1, 2, 3, 4$  [3, 4, 11, 12]. Поскольку аморфный  $\text{SiN}_x$  синтезируется в термодинамически неравновесных условиях, его атомная структура зависит от методов синтеза. Так, было установлено, что строение соединения  $\text{SiN}_x$ , полученного осаждением в плазме, описывается моделью RM [8]. В кремниевых приборах широко используется нитрид кремния  $\text{SiN}_x$ , синтезированный при высоких температурах пиролизом кремний- и азотсодержащих газов. В качестве кремнийсодержащих

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

\*\*R. W. M. Kwok

\*\*\*I. Bello

газов используются силан  $\text{SiH}_4$ , тетрахлорид кремния  $\text{SiCl}_4$  и дихлорсилан  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ . В качестве азотсодержащего газа используется аммиак  $\text{NH}_3$ . Пиролиз осуществляется при температурах 700–800 °С. В настоящее время строение (ближний порядок) соединения  $\text{SiN}_x$ , полученного пиролизом, не изучено.

Несмотря на то что эффект памяти в  $\text{SiN}_x$  изучается на протяжении более четверти века, природа ловушек, ответственных за локализацию электронов и дырок, остается неизвестной [1, 3]. Была высказана гипотеза о том, что в качестве ловушек для электронов и дырок в  $\text{SiN}_x$  выступают кремниевые кластеры [1]. В последнее время наблюдалась фотолюминесценция кремниевых квантовых точек в  $\text{SiN}_x$ , осажденном в плазме [17]. Можно предположить, что в  $\text{SiN}_x$ , полученном пиролизом, также могут существовать аморфные кремниевые квантовые точки, которые могут быть зарегистрированы с помощью экспериментов по фотолюминесценции. Целью настоящей работы является изучение ближнего порядка, электронной структуры и фотолюминесценции нитрида кремния  $\text{SiN}_x$ , полученного пиролизом. На основе структурных исследований предложена модель крупномасштабных флуктуаций потенциала, обусловленных локальной неоднородностью химического состава  $\text{SiN}_x$ . Фотолюминесценция  $\text{SiN}_{x \approx 4/3}$  интерпретируется в рамках модели квантовых переходов в аморфных кремниевых кластерах.

## 2. ОБРАЗЦЫ, ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы  $\text{SiN}_x$  получены методом химического осаждения в реакторе пониженного давления из смеси газов  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{NH}_3$  при температуре 760 °С. Для получения образцов  $\text{SiN}_x$  с разным составом менялось соотношение  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{NH}_3$ . В качестве подложки использовался Si (100) *p*-типа с удельным сопротивлением  $\rho \approx 10$  Ом·см. На образцах  $\text{SiN}_{x \approx 4/3}$ , полученных разложением смеси  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2$  при 890 °С, изучалась люминесценция.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения изучались с помощью системы AXIS-HS Kratos с монохроматизированным источником излучения ( $\text{AlK}_\alpha$ ) с энергией 1486.6 эВ. Для удаления естественного окисла образцы обрабатывались 2 мин в растворе HF в метаноле в пропорции 1:30 и затем прополаскивались в метаноле. Перед измерением рентгеновских фотоэлектронных спектров образцы погружались в циклогексан с последующим обдуванием в сухом азоте. Все энергии

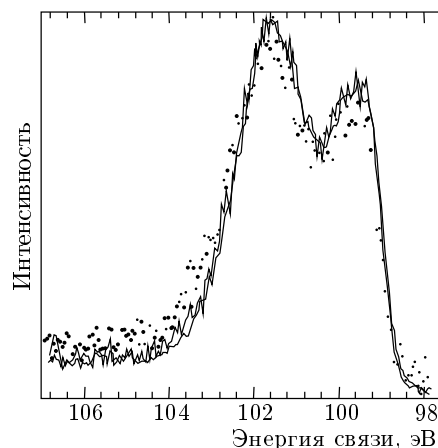


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры  $\text{SiN}_{0.51}$ , измеренные при углах регистрации фотоэлектронов, равных 20° (точки), 45° и 90° (сплошные линии)

связи измерялись относительно 1s-пика углерода в циклогексане с энергией 285.0 эВ. В случае обнаружения большого положительного заряда для его компенсации использовался пучок медленных электронов. Все измерения рентгеновских фотоэлектронных спектров (за исключением экспериментов с угловым разрешением) выполнены при ориентации поверхности образца перпендикулярно направлению анализатора электронов (полярный угол равен нулю). Для того чтобы продемонстрировать, что рентгеновские спектры отражают объемные свойства  $\text{SiN}_x$ , мы изучали эти спектры с угловым разрешением на спектрометре Phi Quantum 2000. На рис. 1 показаны рентгеновские фотоэлектронные спектры 2*p*-уровней для  $\text{SiN}_{0.51}$ , измеренные при углах регистрации фотоэлектронов 20°, 45° и 90°. Слабая зависимость формы линии сигнала от угла указывает на то, что в эксперименте воспроизводятся объемные свойства  $\text{SiN}_x$ .

Для изучения  $\text{SiN}_x$  переменного состава (разные *x*) мы использовали близкий к стехиометрическому составу нитрид кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) как эталонный образец, для того чтобы определить фактор относительной чувствительности линий 2*p* кремния и 1s азота. Эталонный образец получен из смеси газов  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{NH}_3$  при 800 °С с соотношением  $\text{SiCl}_4:\text{NH}_3 = 1 : 10$ . Показатель преломления для эталонного образца имеет величину 1.96. Кроме того, эталонный образец имеет пик инфракрасного поглощения при 3330  $\text{см}^{-1}$ , который связан с колебанием  $\text{Si}_2\text{N}-\text{H}$ . Рассчитанная концентрация связей N–H составила  $2.1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Таким образом, бы-

ло установлено, что эталонный образец имел состав  $\text{SiN}_{1.41}\text{H}_{0.05}$ .

Измерения рамановских спектров были выполнены с использованием спектрометра Renishaw Ramanscope. В качестве источника использовался гелий-неоновый лазер ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ ). Измерения инфракрасных спектров пропускания выполнены на спектрометре Nicolet 550 с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ .

Измерения фотолюминесценции соединения  $\text{SiN}_{x \approx 4/3}$  выполнены при комнатной температуре. Спектры нормировались на чувствительность системы регистрации. Толщина образцов определялась с помощью лазерного эллипсометра и составляла около  $800 \text{ \AA}$ . Спектры возбуждения фотолюминесценции измерялись с использованием дейтериевой лампы ДДС-400.

### 3. БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК $\text{SiN}_x$ ПО ДАННЫМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

На рис. 2 представлены экспериментальные рентгеновские спектры уровня  $2p$  кремния в  $\text{SiN}_x$  различного состава (точки). На всех спектрах видны особенности: два пика или один пик плюс «плечо». Подобные спектры были получены ранее в работах [7, 9, 13]. Применимость моделей RB и RM для  $\text{SiN}_x$  переменного состава в настоящей работе проверялась путем сравнения экспериментальных спектров уровня  $2p$  кремния с результатами расчета.

Рассчитанные спектры с использованием модели RB приведены на рис. 2 (штриховая линия). Эта модель предполагает существование в нитриде кремния пяти сортов тетраэдров  $\text{SiN}_\nu\text{Si}_{4-\nu}$ ,  $\nu = 0, 1, 2, 3, 4$ . Вероятность найти тетраэдр заданного сорта  $\nu$  описывается биномиальным распределением [6, 8]

$$W(\nu, x) = \left(\frac{3x}{4}\right)^\nu \left(1 - \frac{3x}{4}\right)^{4-\nu} \frac{4!}{\nu!(4-\nu)!}. \quad (1)$$

Идея использования пяти сортов тетраэдров при моделировании спектра  $2p$ -уровня кремния основана на том, что вклад в химический сдвиг  $2p$ -состояния кремния дают ближайшие атомы кремния и/или азота. Уравнение (1) предполагает отсутствие каких-либо точечных дефектов, например, связей  $=\text{N}-\text{N}=\text{}$ , «болтающихся» связей  $\equiv\text{Si}\bullet$ ,  $=\text{N}\bullet$  и водородных связей  $\text{Si}-\text{H}$ ,  $\text{N}-\text{H}$  в  $\text{SiN}_x$ . Символами « $\rightarrow$ » и « $\bullet$ » обозначены соответственно ковалентная связь и неспаренный электрон. Эксперименты по электронному парамагнитному резонансу

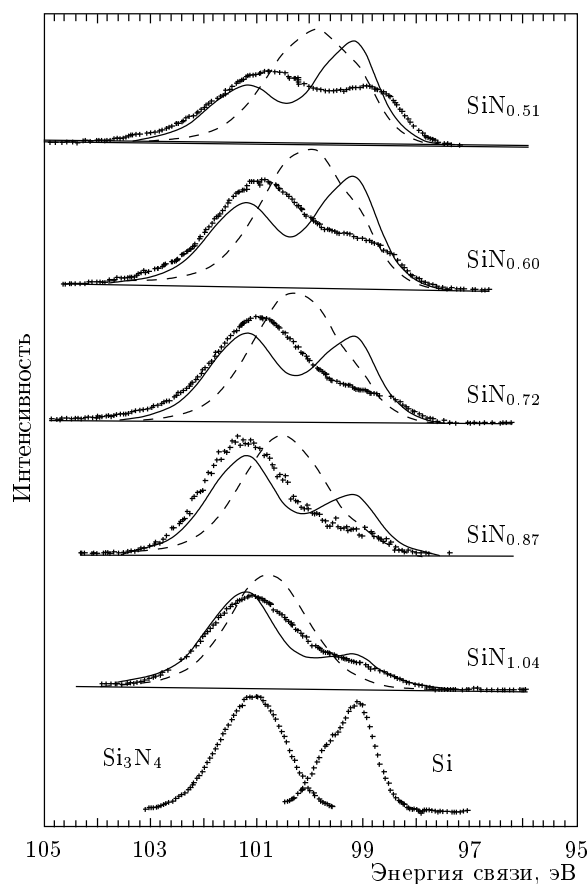
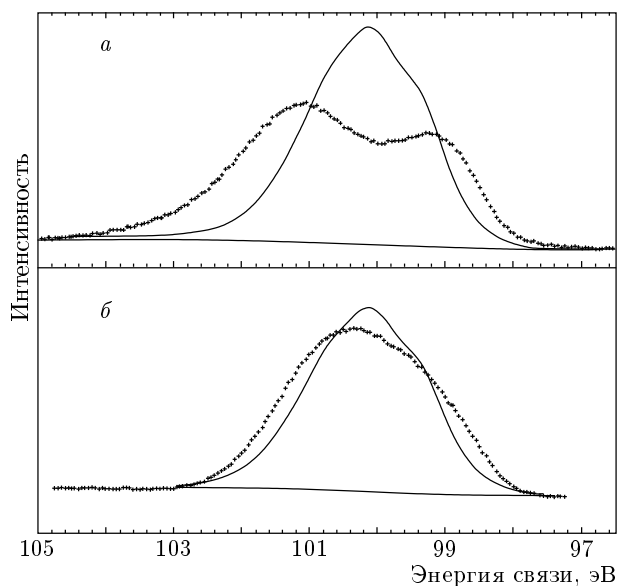


Рис. 2. Рентгеновские фотоэлектронные спектры  $2p$ -уровня кремния в  $\text{SiN}_x$  различного состава (точки). Сплошными линиями представлены теоретические спектры для модели RM, штриховыми — для модели RB

(ЭПР) показали, что концентрация оборванных связей  $\equiv\text{Si}\bullet$ ,  $=\text{N}\bullet$  для исследуемых образцов  $\text{SiN}_x$  не превышает  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Теоретическая свертка спектров  $2p$ -уровня кремния выполнена с использованием программы XPSPEAK 4.1 [14]. При расчете теоретических спектров мы предполагали эквидистантное положение пиков, соответствующих тетраэдрам  $\text{SiN}_\nu\text{Si}_{4-\nu}$ ,  $\nu = 0, 1, 2, 3, 4$  (одинаковое расстояние по энергии между пиками). Величина полуширины пика использовалась как одинаковая для всех пиков, так и линейно возрастающая, полученная экстраполированием полуширины пиков Si и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Расчеты показали, что согласно модели RB спектр  $2p$ -уровня кремния в  $\text{SiN}_x$  имеет один пик (рис. 2). Энергия максимума пика смещается в область больших энергий при увеличении содержания азота в  $\text{SiN}_x$ .

Для общности мы также проверили примени-



**Рис. 3.** Рентгеновские фотоэлектронные спектры  $2p$ -уровня кремния в  $\text{SiN}_{0.51}$  (точки) до (*a*) и после (*б*) облучения ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 4 кэВ. Сплошной линией показаны расчеты с использованием модели RB

мость RB модели для описания строения разупорядоченного соединения  $\text{SiN}_x$ . Разупорядочение осуществлялось путем облучения образца  $\text{SiN}_{0.51}$  пучком ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией 4 кэВ (рис. 3). Как видно на рис. 3*a*, строение исходного образца  $\text{SiN}_{0.51}$  не описывается моделью RB. В эксперименте наблюдаются два пика, соответствующих, в первом приближении, тетраэдрам  $\text{SiSi}_4$  и  $\text{SiN}_4$ , в то время как модель предсказывает только один пик при энергии максимума, соответствующего тетраэдру  $\text{SiN}_2\text{Si}_2$  (рис. 3*б*). После облучения атомы азота и кремния перемешиваются; наблюдается тенденция к образованию твердого раствора замещения (модель RB). В облученном образце  $\text{SiN}_{0.51}$  наблюдается один пик, энергия максимума которого близка к рассчитанному значению для модели RB (рис. 3*б*).

Результаты моделирования спектров соединения  $\text{SiN}_x$  с использованием модели RM показаны на рис. 2 (сплошная линия). Рассчитанные с использованием этой модели спектры, в соответствии с экспериментом, отражают тенденцию уменьшения содержания кремниевой фазы при уменьшении содержания кремния в  $\text{SiN}_x$ . Однако модель RM количественно переоценивает содержание кремниевой фазы. Кроме того, модель RM предсказывает провал приблизительно посередине спектра, приведенного на рис. 2. В эксперименте такой «провал» наблю-

дается только для  $\text{SiN}_{0.51}$ . Для остальных образцов в эксперименте провал отсутствует.

Таким образом, модели как RB, так и RM не описывают количественно строения соединения  $\text{SiN}_x$ . Мы предлагаем промежуточную модель (intermediate model, IM), изображенную на рис. 4. Такая модель предполагает наличие отдельных фаз кремния (тетраэдр  $\text{SiSi}_4$ ) и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (тетраэдр  $\text{SiN}_4$ ), а также субнитридов, состоящих из тетраэдров  $\text{SiN}_3\text{Si}$ ,  $\text{SiN}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{SiNSi}_3$ . Модель IM предполагает локальную (в пространстве) флуктуацию химического состава соединения  $\text{SiN}_x$ . Более детально модель IM будет рассмотрена в разд. 6.

#### 4. ИЗБЫТОЧНЫЙ КРЕМНИЙ В $\text{SiN}_x$ ПО ДАННЫМ РАМАНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Данные, полученные из рентгеновских фотоэлектронных спектров, не дают информации о пространственном распределении кремния в  $\text{SiN}_x$ . Химический сдвиг  $2p$ -уровня кремния чувствителен к локальному химическому окружению, но не чувствителен к дальнему порядку. Поскольку связь Si–Si является неполярной, она не дает вклада в колебательные спектры инфракрасного поглощения. В то же время рамановская спектроскопия дает возможность регистрации избыточного кремния в  $\text{SiN}_x$ . Спектры рамановского рассеяния в образцах  $\text{SiN}_x$  переменного состава на кремниевой подложке показаны на рис. 5. Интенсивный пик при  $520 \text{ см}^{-1}$  обусловлен продольными оптическими фононами кремниевой подложки. Для образцов с низкой концентрацией азота ( $x \leq 0.72$ ) наблюдается слабый пик в области  $460\text{--}480 \text{ см}^{-1}$ . Частота этого пика совпадает с частотой пика рамановского рассеяния в аморфном кремнии [18]. Ранее рамановское рассеяние на кремнии в  $\text{SiN}_x$  наблюдалось в работе [15]. Таким образом, рамановское рассеяние однозначно свидетельствует о наличии аморфных кремневых кластеров в  $\text{SiN}_x$ . Ширина запрещенной зоны для  $\text{Si}_3\text{N}_4$  составляет 4.6 эВ. Однако в эксперименте наблюдается поглощение оптического излучения в  $\text{Si}_3\text{N}_x$  при энергиях кванта, меньших ширины запрещенной зоны для  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [1]. Это поглощение можно отнести к поглощению света кремниевыми кластерами в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . О существовании кремниевых кластеров в  $\text{SiN}_x$  также свидетельствуют эксперименты по фундаментальному поглощению, в которых наблюдалось длинноволновое поглощение с энергиями 1–2 эВ [16]. Кремниевые кластеры с размерами 12–24 Å в  $\text{SiN}_x\text{:H}$  наблюда-

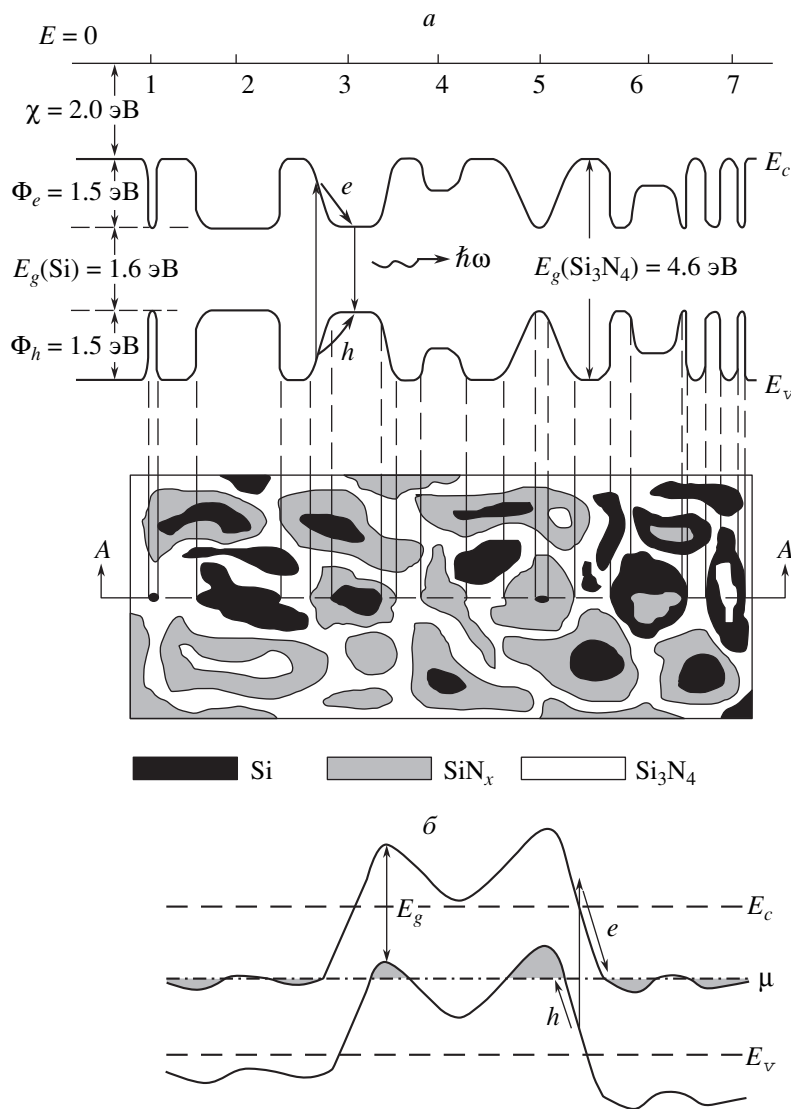


Рис. 4. а) Модель ИМ строения аморфного  $\text{SiN}_x$ . Внизу представлена двумерная картина строения  $\text{SiN}_x$ . Черным цветом показана кремниевая фаза, белым цветом — стехиометрический нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , серым цветом — субнитриды. Вверху приведена энергетическая диаграмма соединения  $\text{SiN}_x$  для сечения А-А:  $E_c$  и  $E_v$  — соответственно дно зоны проводимости и вершина валентной зоны,  $\Phi_e$  и  $\Phi_h$  — барьеры соответственно для электронов и дырок на границе  $a\text{-Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $\chi$  — сродство к электрону. б) Схема флуктуаций потенциала Шкловского–Эфроса в сильнолегированном компенсированном полупроводнике ( $\mu$  — уровень Ферми)

лись с помощью электронного микроскопа высокого разрешения [17, 19]. В  $\text{SiN}_{x \geq 1.04}$  не наблюдается сигнал, связанный с рамановским рассеянием на кремниевых кластерах. Однако этот результат не исключает существования кремниевых кластеров. Отсутствие сигнала может быть связано с недостаточной чувствительностью аппаратуры из-за малых размеров кластеров, их низкой концентрации и малой толщины пленки (около 1000 Å).

### 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРЬЕРА ДЛЯ ДЫРОК НА ГРАНИЦЕ $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ПО ДАННЫМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Для изучения валентных зон соединений  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiN}_x$  и аморфного кремния ( $a\text{-Si}$ ) были измерены рентгеновские фотоэлектронные спектры этих зон. Аморфный кремний был получен облучением кристаллического кремния пучком ионов

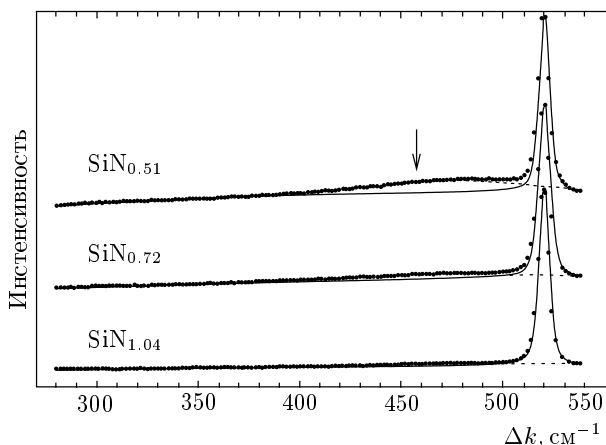


Рис. 5. Рамановские спектры образцов  $\text{SiN}_{1.04}$ ,  $\text{SiN}_{0.72}$ ,  $\text{SiN}_{0.51}$  на кремниевой подложке. Пики при энергии  $520 \text{ см}^{-1}$  соответствуют рассеянию в кремниевой подложке. Стрелкой указано рассеяние на аморфных кремниевых кластерах

$\text{Ar}^+$  с энергией 4 кэВ. Валентная зона соединения  $\text{Si}_3\text{N}_4$  состоит из двух подзон, разделенных ионной щелью (рис. 6а). Узкая нижняя подзона сформирована  $2s$ -орбиталями азота с примесью  $3s$ - и  $3p$ -орбиталей кремния [3]. Верхняя широкая подзона сформирована несвязующими  $2p_\pi$ -орбиталями азота и связующими  $3s$ -,  $3p$ -,  $3d$ -орбиталями кремния и  $2p$ -орбиталями азота [20]. Кроме того, для валентных зон нитридов кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiN}_{1.04}$ , аморфного кремния и золота на рис. 6б приведены рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения. За начало отсчета спектров валентных зон принято положение верха валентной зоны золота.

Спектральные особенности валентной зоны в  $\text{SiN}_{1.04}$  схожи с таковыми в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  за исключением вершины валентной зоны (рис. 6б). На вставке представлены увеличенные рентгеновские спектры вблизи верха валентной зоны. Положения верха валентной зоны в  $a\text{-Si}$  и  $\text{Au}$  совпадают. Работа выхода для  $\text{Au}$  составляет 5.1 эВ. Следовательно, верх валентной зоны в  $a\text{-Si}$  отстоит на величину 5.1 эВ от уровня электрона в вакууме. Верх валентной зоны в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  отстоит от верха валентной зоны в  $a\text{-Si}$  на 1.5 эВ (рис. 6б). Таким образом, барьер для дырок на границе  $a\text{-Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$  составляет 1.5 эВ.

## 6. МОДЕЛЬ КРУПНОМАСШТАБНЫХ ФЛУКТУАЦИЙ ПОТЕНЦИАЛА В $\text{SiN}_x$ , ОБУСЛОВЛЕННЫХ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ СОСТАВА

По данным рентгеновских фотоэлектронных спектров соединение  $\text{SiN}_x$  состоит из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , субнитридов кремния и аморфного кремния. Нитрид кремния состоит из тетраэдров  $\text{SiN}_4$ , субнитриды кремния — из тетраэдров  $\text{SiN}_3\text{Si}$ ,  $\text{SiN}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{SiNSi}_3$ , аморфный кремний — из тетраэдров  $\text{SiSi}_4$ . Ширина запрещенной зоны соединения  $\text{Si}_3\text{N}_4$  составляет 4.6 эВ, аморфного кремния — 1.6 эВ [19, 21], а субнитридов кремния — 1.6–4.6 эВ. Таким образом, ширина запрещенной зоны соединения  $\text{SiN}_x$  меняется в диапазоне 1.6–4.6 эВ. Согласно данным предыдущего раздела, максимальный масштаб флуктуаций потенциала для дырок составляет 1.5 эВ. Поскольку ширина запрещенной зоны аморфного кремния равна 1.6 эВ, величина барьера для электронов на границе  $a\text{-Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$  составляет 1.5 эВ. Таким образом, максимальный масштаб флуктуаций потенциала для электронов в  $\text{SiN}_x$  равен 1.5 эВ.

Выше на рис. 4а представлена модель крупномасштабных флуктуаций потенциала, обусловленных локальными флуктуациями химического состава соединения  $\text{SiN}_x$ . Внизу изображена двумерная модель строения  $\text{SiN}_x$ . Приведены все возможные варианты локального (пространственного) строения нитрида кремния  $\text{SiN}_x$ . Вверху на рис. 4а представлена энергетическая диаграмма соединения  $\text{SiN}_x$  для сечения А–А. Прямая линия на рис. 4а обозначает начало отсчета энергии электрона (энергия вакуума). Уменьшение ширины запрещенной зоны  $E_g$  свидетельствует о наличии субнитридной фазы в нитриде кремния. Наименьшая ширина запрещенной зоны ( $E_g = 1.6 \text{ эВ}$ ) соответствует кремниевой фазе. В нашей модели на рис. 4а края зон субнитридов кремния представлены плавными линиями. Это предполагает плавное изменение химического состава на границе между кремниевым кластером и матрицей  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Полученные нами экспериментальные данные не позволяют оценить пространственный размер переходной области. Мы предполагаем, что ее размер может составлять десятки ангстрем.

Цифрой «1» на рис. 4а обозначен «квантовый» кластер размером  $L$  порядка де-Бройлевской длины волны квазисвободного электрона в кремниевом кластере, окруженном матрицей  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Энергия основного состояния в таком кластере задается

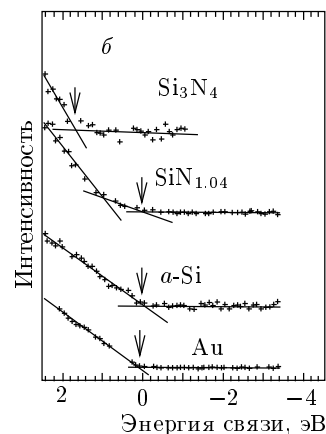
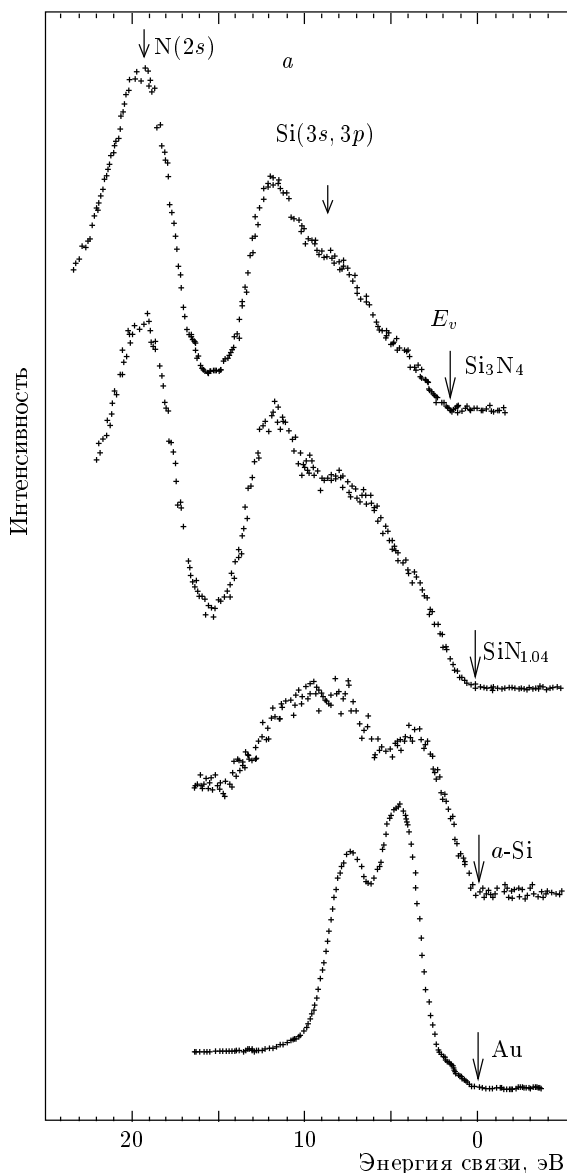


Рис. 6. а) Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной зоны образцов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiN}_{1.04}$ ,  $a\text{-Si}$  и  $\text{Au}$ . Стрелками указано положение верха валентной зоны. б) Спектры верха валентной зоны с более высоким разрешением

выражением  $E = \hbar^2/2mL^2$ , где  $m$  — эффективная масса электрона. Цифрой «2» обозначен кремниевый кластер большого размера, окруженный  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . В этом случае отсутствует переходный слой субнитридов кремния и на энергетической диаграмме граница  $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$  является резкой. В таком кластере не наблюдается квантование энергии электронов и дырок. Цифрой «3» обозначен макроскопический кластер кремния в субнитриде кремния. В этом случае на энергетической диаграмме переход от кремния к  $\text{Si}_3\text{N}_4$  изображен плавной линией. Здесь и далее предполагается, что размер переходной области (субнитрида кремния) существенно превышает длины связей  $\text{Si-N}$  и  $\text{Si-Si}$ , которые составляют вели-

чины соответственно  $1.72 \text{ \AA}$  и  $2.35 \text{ \AA}$ . Цифрой «4» обозначен кластер субнитрида кремния в нитриде кремния, цифрой «5» — «квантовый» кремниевый кластер в субнитриде кремния, цифрой «6» — кластер субнитрида в кремнии, цифрой «7» — кластер нитрида кремния в кремнии. Таким образом, локальные флуктуации химического состава нитрида кремния  $\text{SiN}_x$  приводят к крупномасштабным пространственным флуктуациям потенциала для электронов и дырок. Ранее подобная модель крупномасштабных флуктуаций потенциала была предложена для  $\text{Si:H}$  [22],  $\text{SiC:H}$  [23],  $\text{SiC}_x\text{O}_z\text{:H}$  [24] и  $\text{SiO}_x$  [25]. При возбуждении электронно-дырочной пары в субнитриде кремния электрическое поле для электрона и дырки направлено в одну сторону и способствует, как видно на рис. 4а, их рекомбинации. В случае излучательного механизма рекомбинации  $\text{SiN}_x$  является эффективной излучательной средой.

На рис. 4б представлена модель Шкловского-Эфроса крупномасштабных флуктуаций потенциала в сильнолегированном компенсированном полупроводнике [26]. В этой модели ширина запрещенной зоны постоянна, а флуктуации потенциала возникают за счет неоднородного пространственного распределения заряженных ионизированных доноров и акцепторов. Возбуждение электронно-дырочной пары приводит к пространственному разделению электронов и дырок, что не способствует их рекомбинации.

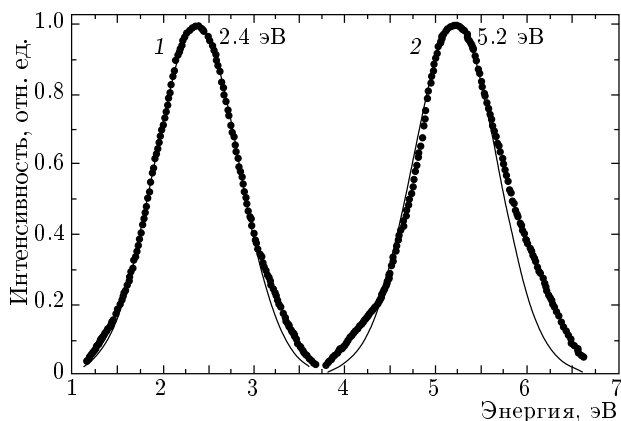


Рис. 7. Спектры фотолюминесценции (1) и возбуждения линии фотолюминесценции (2) для  $\text{SiN}_{x \approx 4/3}$  при комнатной температуре. Точками показаны экспериментальные данные, сплошной линией — гауссовская аппроксимация

## 7. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НИТРИДА КРЕМНИЯ $\text{SiN}_x$

На рис. 7 представлен спектр фотолюминесценции нитрида кремния  $\text{SiN}_{x \approx 4/3}$ , близкого по составу к стехиометрическому, при возбуждении квантом с энергией 5.2 эВ. Пик фотолюминесценции имеет энергию максимума  $E_L = 2.4$  эВ. Аппроксимация пика гауссовской кривой дает ширину на полувысоте 0.92 эВ. На этом же рисунке представлен спектр возбуждения линии фотолюминесценции с энергией 2.4 эВ. Максимум возбуждения наблюдается при энергии кванта  $E_E = 5.2$  эВ. Спектр возбуждения фотолюминесценции, аппроксимированный гауссовской функцией, имеет ту же ширину на полувысоте (0.92 эВ), что и спектр фотолюминесценции. Отклонение спектра фотолюминесценции и спектра возбуждения от гауссовской линии обусловлено, по-видимому, ошибками эксперимента. В последнее время наблюдались спектры фотолюминесценции в нитриде кремния  $\text{SiN}_x$  и оксинитриде кремния  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  переменного состава в диапазоне энергий 2.2–2.8 эВ [27–32]. Максимум возбуждения фотолюминесценции с энергией 5.2 эВ наблюдался в работах [27, 30]. В работах [17, 19] исследовались спектры оптического поглощения и фотолюминесценции аморфных кремниевых кластеров, помещенных в матрицу  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . В этих работах наблюдалось квантование электронного и дырочного спектров в квантовых точках (quantum confinement). В [17] была определена энергия пика фотолюминесценции в зависимости от размера аморфных кремниевых кластеров.

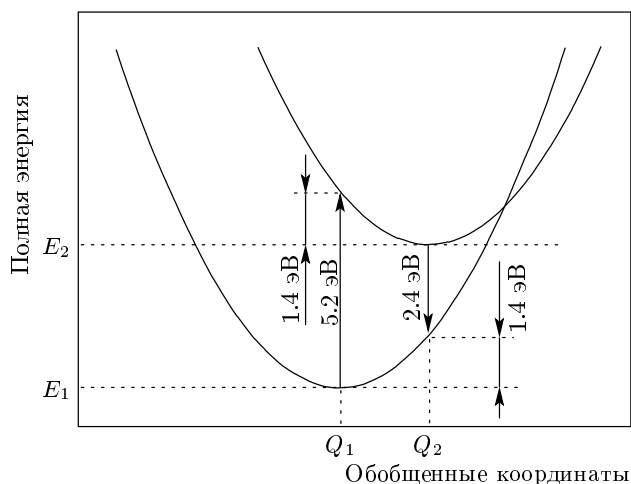


Рис. 8. Конфигурационная диаграмма дефекта по данным фотолюминесценции. Нижний терм обозначает энергию основного состояния, верхний — возбужденного. Энергии 5.2 и 2.4 эВ соответствуют оптическим переходам при возбуждении и люминесценции, энергия 1.4 эВ (энергия полярона) — франк-кондоновскому сдвигу

Уменьшение размера кремниевых кластеров от 2.9 до 13 Å приводит к сдвигу пика люминесценции от 1.8 до 2.7 эВ. Энергия фотолюминесценции 2.4 эВ, наблюдаемая нами, согласно рис. 1 из [17], соответствует размеру кремниевого кластера, равному 17 Å. На рис. 8 представлена конфигурационная диаграмма дефекта для случая сильной электрон-фононной связи, построенная по данным фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции. Величина франк-кондоновского сдвига (энергия полярона)  $W_t$  в соответствии с рис. 8 равна половине стоксовского сдвига:  $W_t = (E_E - E_L)/2 = 1.4$  эВ.

Ширина спектра фотолюминесценции на полувысоте,  $\Delta$ , связана с энергией фонона  $W_{ph}$  в одно-модовом приближении соотношением

$$\Delta = 8W_t W_{ph} \ln 2.$$

Энергия фонона, определенная из этого соотношения, составляет  $W_{ph} = 109$  эВ. Фактор Хунга–Риса равен  $W_t/W_{ph} = 12.7$ . Полученная энергия фонона существенно больше энергии фонона в аморфном кремнии, равной 60 мэВ [33]. При этом экспериментально определенная энергия фонона совпадает с энергией колебаний связей Si–N в аморфном  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (900  $\text{cm}^{-1}$ , 110 мэВ) [3]. Полученный результат можно объяснить большим отношением поверхности к объему кремниевого кластера. Таким образом, взаимодействие возбужденной электрон-



но-дырочной пары связано с локальными колебаниями связей Si–N на границе между кремниевым кластером и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ранее сильное взаимодействие возбужденной электронно-дырочной пары в кремниевых нанокластерах, погруженных в SiO<sub>2</sub>, изучалось при наблюдении колебания связи Si–O при низких температурах [34, 35]. Таким образом, согласно предлагаемой интерпретации, люминесценция с энергией 2.4 эВ связана с оптическими переходами в аморфных кремниевых кластерах диаметром 1.7 Å.

## 8. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аморфный нитрид кремния SiN<sub>x</sub> может быть изготовлен только в термодинамически неравновесных условиях. Структура и электронные свойства этого соединения зависят от условий приготовления, таких как температура и давление газов, и условия последующего высокотемпературного отжига [1]. В настоящей работе исследовались образцы SiN<sub>x</sub>, полученные при высокой температуре. Строение исследованных образцов описывается моделью IM. При облучении ионами таких образцов наблюдается тенденция приближения к модели RB. При уменьшении температуры осаждения (синтез в плазме) структура соединения SiN<sub>x</sub> описывается моделью RM [8].

Ранее было показано, что модель IM описывает структуру аморфного оксида кремния SiO<sub>x</sub> [25], которая схожа со структурой SiN<sub>x</sub> и тоже зависит от условий приготовления. Например, при одинаковом химическом составе оптическая ширина запрещенной зоны в SiO<sub>1.94</sub> может изменяться в диапазоне от 5.0 до 7.5 эВ [36]. Отметим, что строение оксинитрида кремния переменного состава SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, в отличие от SiN<sub>x</sub> и SiO<sub>x</sub>, количественно описывается моделью RB [37, 38].

Принципиальное различие между предложенной моделью крупномасштабных флуктуаций потенциала в SiN<sub>x</sub> и моделью Шкловского–Эфроса для компенсированных полупроводников состоит в следующем.

1. Крупномасштабные флуктуации потенциала в компенсированных полупроводниках имеют электростатическую природу, связанную с пространственными флуктуациями зарядовой плотности доноров и акцепторов. Величина запрещенной зоны является постоянной (см. рис. 4б); электрическое поле, обусловленное пространственными флуктуациями потенциала, способствует разделению электронов и дырок. В SiN<sub>x</sub> флуктуации потенциала обусловлены локальными флуктуациями химического

состава. В нашей модели (см. рис. 4а), в отличие от модели Шкловского–Эфроса, отсутствует пространственный объемный заряд. Флуктуации потенциала способствуют рекомбинации электронов и дырок.

2. Низкочастотная диэлектрическая проницаемость в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и Si составляет соответственно 7.0 и 11.8. Следовательно, в SiN<sub>x</sub> существуют пространственные флуктуации диэлектрической проницаемости.

3. Согласно предлагаемой модели флуктуаций потенциала в SiN<sub>x</sub>, этот материал может локализовать электроны и дырки в потенциальных ямах. Этот эффект экспериментально наблюдается в SiN<sub>x</sub> [1]. Нитрид кремния SiN<sub>x</sub> локализует инжектированные в него электроны и дырки с гигантским временем удержания в локализованном состоянии (порядка 10 лет при 300 K). Согласно предложенной модели, в SiN<sub>x</sub> могут наблюдаться явления протекания электронов и дырок в крупномасштабном потенциале [25, 26].

Наличие кремниевых кластеров в SiN<sub>x</sub> с большим избытком кремния подтверждается прямыми экспериментами по рамановскому рассеянию. Мы предполагаем, что в нитриде кремния, близком по составу к стехиометрическому (SiN<sub>x≈4/3</sub>), избыточный кремний в экспериментах по рамановскому рассеянию не регистрируется из-за недостаточной чувствительности метода. Следующие экспериментальные данные доказывают существование избыточно кремния в SiN<sub>x≈4/3</sub>.

1. В экспериментах по ЭПР в SiN<sub>x≈4/3</sub> наблюдался сигнал с гиромагнитным фактором  $g = 2.0055$ , который принадлежит атому кремния с неспаренным электроном, связанным с тремя атомами кремния, ≡Si<sub>3</sub>Si• [39].

2. В экспериментах по спектроскопии потерь энергии медленных электронов в SiN<sub>x≈4/3</sub> наблюдались пики с энергией 3.2 и 5.0 эВ [40]. Энергии этих пиков совпадают с энергиями прямых переходов в кремнии [41].

3. Край фундаментального поглощения в почти стехиометрическом нитриде кремния SiN<sub>x≈4/3</sub> имеет величину 4.6 эВ [1, 42]. Однако с использованием фототермического поглощения в [16] наблюдалось поглощение в диапазоне 1.7–3.9 эВ. Этот эксперимент однозначно указывает на наличие избыточного кремния SiN<sub>x≈4/3</sub>.

4. Транспорт электронов и дырок в нитриде кремния интерпретируется в рамках эффекта Френкеля, который состоит в понижении кулоновского потенциала в сильном электрическом поле [43, 44]. Однако в последнее время установлено, что интер-

претация переноса в рамках модели Френкеля при низких температурах приводит к нефизично малому значению частотного фактора  $\nu \approx 10^9 \text{ с}^{-1}$  и аномально большому значению туннельной массы электрона  $m^* = 5.0m_e$  [45]. Было установлено, что перенос заряда в нитриде кремния в широком диапазоне температур и полей количественно описывается теорией многофононной ионизации [45]. Термическая энергия ионизации ловушек составляет величину 1.4 эВ [46], что совпадает с энергией франк-кондоновского сдвига, определенной в настоящей работе. В [46] определена энергия локальных колебаний, равная 60 мэВ. Эта энергия совпадает с частотой колебаний атомов кремния в кремниевых кластерах. Эти данные независимо свидетельствуют в пользу того, что ловушками для электронов и дырок в нитриде кремния являются аморфные кремниевые кластеры.

Тем не менее в настоящей работе отсутствует прямое доказательство существования в нитриде кремния  $\text{SiN}_{x \approx 4/3}$  аморфных кремниевых кластеров размером 17 Å. Ранее в наших работах [47, 48] высказывалась гипотеза о том, что ловушками в нитриде кремния являются минимальные кремниевые кластеры, а именно, связь Si–Si [47, 48]. В  $\text{SiO}_2$  ранее [49] наблюдалась фотолюминесценция с энергией 4.4 эВ и энергией возбуждения 7.6 эВ, обусловленная переходами на связи Si–Si. Результаты настоящей работы не позволяют исключить, что связь Si–Si является центром, ответственным за люминесценцию с энергией 2.4 эВ, и ловушкой для электронов и дырок в нитриде кремния. Таким образом, для выбора между моделью аморфного кремниевого кластера и связью Si–Si требуются дальнейшие исследования.

## 9. ВЫВОДЫ

В настоящей работе методом высокоразрешающей фотоэлектронной и рамановской спектроскопии изучен ближний порядок в слоях обогащенного кремнием нитрида кремния  $\text{SiN}_x$  переменного состава. Установлено, что строение этого соединения не описывается ни моделью случайно связанной сетки атомов (RB), ни моделью смеси фаз Si и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (RM). Предложена промежуточная модель (IM), согласно которой в  $\text{SiN}_x$  имеется пять сортов тетраэдров, однако вероятность обнаружения тетраэдров не описывается моделью RB. Флуктуации химического состава нитрида кремния  $\text{SiN}_x$  приводят к крупномасштабным флуктуациям потенциала. Измерены спектры фотолюминесценции и возбуждения лю-

минесценции. Результаты по фотолюминесценции интерпретируются в рамках модели оптических переходов в аморфных квантовых кремниевых кластерах. Величина франк-кондоновского сдвига, равная 1.4 эВ, совпадает с термической энергией ионизации ловушек в  $\text{SiN}_{x \approx 4/3}$ . Этот результат свидетельствует в пользу того, что электронными и дырочными ловушками в  $\text{SiN}_{x \approx 4/3}$  являются аморфные квантовые кремниевые кластеры или минимальный кремниевый кластер (связь Si–Si).

Авторы благодарят В. В. Васильева за предоставленные экспериментальные данные по фотолюминесценции и обсуждения. Настоящая работа поддержана интеграционным проектом № 116 Сибирского отделения РАН и грантом Президиума РАН «Низкоразмерные квантовые структуры».

## ЛИТЕРАТУРА

1. V. A. Gritsenko, in *Silicon Nitride in Electronics*, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam (1988).
2. V. A. Gritsenko, K. A. Nasyrov, Yu. N. Novikov et al., *Sol. St. Electron.* **47**, 1651 (2003).
3. В. А. Гриценко, *Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП-структурах*, Наука, Новосибирск (1993).
4. R. Karcher, L. Ley, and R. L. Johnson, *Phys. Rev. B* **30**, 1896 (1984).
5. W. R. Knolle and J. W. Osenbach, *J. Appl. Phys.* **58**, 1248 (1985).
6. В. П. Болотин, И. А. Брытов, В. А. Гриценко и др., *ДАН СССР* **310**, 114 (1990).
7. E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard et al., *Phys. Rev. B* **38**, 8171 (1988).
8. S. Hasegawa, L. He, T. Inokuma, and Y. Kurata, *Phys. Rev. B* **46**, 12478 (1992).
9. L. Kubler, R. Haung, E. K. Hill et al., *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 2323 (1986).
10. G. Wiech and A. Simunek, *Phys. Rev. B* **49**, 5398 (1994).
11. H. R. Philipp, *J. Non-Cryst. Sol.* **8–10**, 627 (1972).
12. Z. Yin and F. W. Smith, *Phys. Rev. B* **42**, 3658 (1990).
13. G. M. Ingo, N. Zacchetti, D. Della Sala, and C. Coluzza, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 3048 (1989).

14. XPSPEAK 4.1, <http://www.phy.cuhk.edu.hk/~surface>.
15. V. A. Volodin, M. D. Efremov, and V. A. Gritsenko, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1212 (1998).
16. C. H. Seager and J. A. Knapp, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1060 (1984).
17. N.-M. Park, T.-S. Kim, and S.-J. Park, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2575 (2001).
18. F. Giorgis, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 522 (2000).
19. N.-M. Park, C.-J. Choi, T.-Y. Seong, and S.-J. Park, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1355 (2001).
20. В. А. Гриценко, Ю. Н. Новиков, А. В. Шапошников, Ю. Н. Мороков, *ФТП* **35**, 1041 (2001).
21. D. J. Lockwood, Z. H. Lu, and J.-M. Baribeau, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 539 (1996).
22. M. H. Brodsky, *Sol. St. Comm.* **36**, 55 (1980).
23. W.-J. Sah, H.-K. Tsai, and S.-C. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 617 (1989).
24. R. Martins, G. Willeke, E. Fortunato et al., *J. Non-Cryst. Sol.* **114**, 486 (1989).
25. В. А. Гриценко, Ю. П. Костилов, Н. А. Романов, *Письма в ЖЭТФ* **34**, 3 (1981).
26. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979), с. 416.
27. V. V. Vasilev, I. P. Mikhailovskii, K. K. Svitashv, *Phys. Stat. Sol. (a)* **95**, K37 (1986).
28. K. J. Price, L. E. McNeil, A. Suvkanov et al., *J. Appl. Phys.* **86**, 2628 (1999).
29. K. S. Seol, T. Futami, T. Watanabe et al., *J. Appl. Phys.* **85**, 6746 (1999).
30. K. S. Seol, *Phys. Rev. B* **62**, 1532 (2000).
31. T. Noma, K. S. Seol, M. Fujimaki et al., *J. Appl. Phys.* **39**, 6587 (2000).
32. H. Kato, N. Kashio, Y. Ohki et al., *J. Appl. Phys.* **93**, 239 (2003).
33. F. Giorgis, C. Vinegoni, and L. Pavesi, *Phys. Rev. B* **61**, 4693 (2000).
34. Y. Kanemitsu, N. Shimitzu, T. Komoda et al., *Phys. Rev. B* **54**, 14329 (1996).
35. Y. Kanemitsu and S. Okamoto, *Phys. Rev. B* **58**, 9652 (1998).
36. T. W. Hickmott and J. E. Baglin, *J. Appl. Phys.* **50**, 317 (1979).
37. V. A. Gritsenko, J. B. Xu, R. W. M. Kwok et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1054 (1998).
38. V. A. Gritsenko, R. W. M. Kwok, H. Wong, and J. B. Xu, *J. Non-Cryst. Sol.* **297**, 96 (2002).
39. Y. Kamigaki, S. Minami, and H. Kato, *J. Appl. Phys.* **68**, 2211 (1990).
40. R. Hezel and N. Lieske, *J. Appl. Phys.* **53**, 1671 (1982).
41. Ю. Питер, М. Кардона, *Основы физики полупроводников*, Физматлит, Москва (2001).
42. V. A. Gritsenko, E. E. Meerson, and Yu. N. Morokov, *Phys. Rev. B* **57**, R2081 (1997).
43. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York (1981).
44. В. А. Гриценко, Е. Е. Меерсон, И. В. Травков, Ю. В. Голтвянский, *Микроэлектроника* **16**, 42 (1987).
45. K. A. Nasyrov, V. A. Gritsenko, M. K. Kim, and H. S. Chae, *IEEE Electron. Dev. Lett.* **23**, 336 (2002).
46. K. A. Nasyrov, V. A. Gritsenko, and Yu. N. Novikov, submitted to *Phys. Rev. Lett.*
47. P. A. Pundur, J. G. Shavalgin, and V. A. Gritsenko, *Phys. Stat. Sol. (a)* **94**, K107 (1986).
48. V. A. Gritsenko, H. Wong, I. P. Petrenko et al., *J. Appl. Phys.* **86**, 3234 (1999).
49. C. M. Gee and M. Kastner, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1765 (1979).