

© 1992

## СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА Si—H И N—H СВЯЗЕЙ В $\alpha$ -SiN<sub>x</sub>:H

В. А. Гриценко, Ю. П. Костиков, Л. В. Храмова

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы строение и электронная структура Si—H и N—H связей в аморфном нитриде кремния ( $\alpha$ -SiN<sub>x</sub>:H). Определен заряд на атоме водорода в SiN—H связях  $Q^H = -0.35q$ . Установлено, что пики плотности состояний связующей  $\sigma$ -орбитали Si—H дефекта расположены при энергиях 1.5, 4 и 10 эВ ниже верха валентной зоны. Обсуждается деградация запоминающих свойств нитрида кремния, обусловленная в поляронной модели разрывом Si—H и N—H связей.

Слои аморфного нитрида кремния используются как изолирующие слои в МДП транзисторах, запоминающая среда в металл—нитрид—окисел—полупроводник (МНОП) элементах памяти, в качестве активной среды в солнечных преобразователях энергии [1]. Синтез таких слоев осуществляется из водородосодержащих реагентов (SiH<sub>4</sub>, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>), поэтому в состав нитрида, кроме Si—H и Si—Si связей, входят Si—H и N—H связи. Пассивируя ненасыщенные связи, водород понижает концентрацию локализованных состояний, выступающих в качестве центров рекомбинации; повышает энергии глубоких центров, ответственных за локализацию электронов и дырок в МНОП структурах. Уменьшение концентрации Si—H и N—H связей при отжиге приводит к уменьшению энергии глубоких центров, ответственных за эффект памяти. По данным расчетов электронной структуры, уровень связующей  $\sigma$ -орбитали Si—H дефекта расположен в запрещенной зоне Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; на этом основании авторы [2] высказали гипотезу, согласно которой Si—H дефекты ответственны за дырочную проводимость нитрида кремния.

Исследовались образы  $\alpha$ -SiN<sub>x</sub>:H, полученные а) аммонолизом моносилана (SiH<sub>4</sub>:NH<sub>3</sub> = 1:10) при температуре 700 °С в реакторе атмосферного давления (РАД), б) аммонолизом тетраоксида кремния (SiCl<sub>4</sub>:NH<sub>3</sub> = 1:30) при 800 °С в реакторе пониженного давления (РПД). Исследование колебательных спектров слоев в области 2000—3600 см<sup>-1</sup> проводилось методом ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Для этой цели слои нитрида кремния наносились на кремниевые призмы трапецеидальной формы с углом наклона 30°, позволяющие получить 55 внутренних отражений. Рентгеновские фотоэлектронные спектры исследовались на спектрометре HP5250 при возбуждении монохроматизированным излучением с энергией 1486.6 эВ. Калибровка спектров по энергии осуществляется по 1s линии углерода с энергией 285.0 эВ.

На рис. 1 представлены спектры МНПВО слоев нитрида кремния толщиной  $\approx 10$  Å, синтезированных в РАД (а) и РПД (б). Нитрид, синтезированный в РПД, содержит сравнимую с нитридом, полученным в РАД, концентрацию N—H связей и существенно меньшую концентрацию Si—H связей. Отжиг РАД нитрида в течение 5 мин при 900 °С приводит к уменьшению концентрации Si—H связей приблизительно на 30% при неизменном содержании N—H связей. Последующие отжики приводят примерно к одинаковому понижению концентрации Si—H и

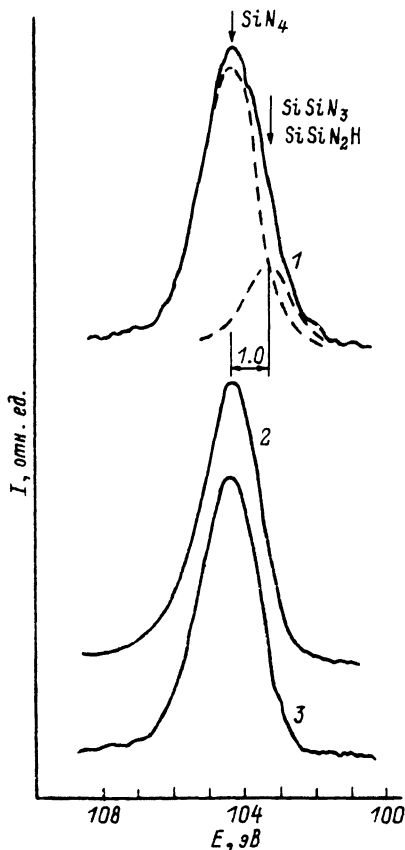
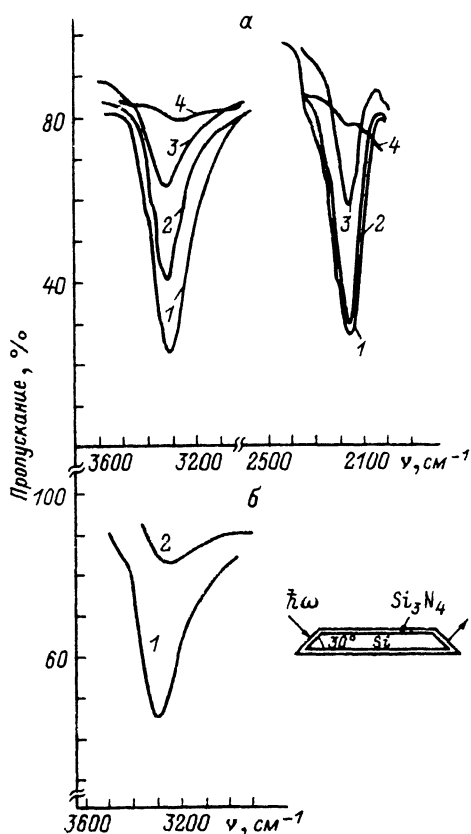


Рис. 1. Спектры пропускания  $\alpha$ - $\text{SiN}_x\text{:H}$ , полученного в РАД (а) и РПД (б).

а: 1 — исходный, 2—4 — после отжига (2 —  $900^\circ\text{C}$ , 5 мин; 3 —  $900^\circ\text{C}$ , 2 ч; 4 —  $900^\circ\text{C}$ , 6 ч и  $1000^\circ\text{C}$ , 3 ч); б: 1 — исходный, 2 — после отжига  $1000^\circ\text{C}$ , 2 ч. На вставке — схема измерения пропускания методом МНПВО.

Рис. 2. Фотоэлектронные спектры  $\text{Si}2p$  уровня.

1 — исходный нитрид, синтезированный в РАД; 2 — этот же образец после отжига (соответствует спектру 4 на рис. 1); 3 — нитрид, синтезированный в РПД.

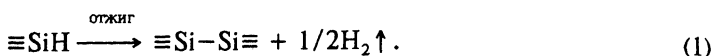
N—N связей. В таблице приведены концентрации Si—H и N—H связей, определенные из рис. 1, при использовании коэффициента экстинкции N—H связи  $10.6 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-2}$  [1] и  $13 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-2}$  для Si—H связи [3].

Энергия связи Si—H меньше энергии связи N—H [1]. Следовательно, Si—H связи легче распадаются, чем N—H связи. В то же время отжиг нитрида кремния при  $900^\circ\text{C}$  в течение 5 мин сопровождается уменьшением концентрации N—H связей при неизменной концентрации Si—H связей. Этот парадокс объясняется тем, что распадающиеся при нагреве Si—H связи снова образуются за счет

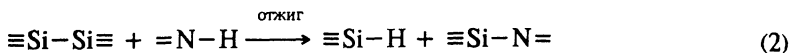
Концентрация Si—H и N—H связей в исследованных образцах

Режим синтеза	Концентрация Si—H, $\text{см}^{-3}$	Концентрация N—H, $\text{см}^{-3}$
РАД, исходный	$9.1 \cdot 10^{21}$	$6.3 \cdot 10^{21}$
Отжиг 5 мин, $900^\circ\text{C}$	$9.0 \cdot 10^{21}$	$6.2 \cdot 10^{21}$
Отжиг 2 ч, $900^\circ\text{C}$	$3.5 \cdot 10^{21}$	$1.6 \cdot 10^{21}$
Отжиг 6 ч, $900^\circ\text{C}$ + + 3 ч, $1000^\circ\text{C}$	$2.7 \cdot 10^{20}$	$2.0 \cdot 10^{20}$
РПД исходный	$< 2.0 \cdot 10^{20}$	$6.3 \cdot 10^{21}$

структурных перестроек. Известно, что в нитриде кремния могут существовать два вида парамагнитных центров: трехкоординированный атом кремния с неспаренным электроном  $N_3Si'$  [4] и двухкоординированный атом азота с неспаренным электроном  $Si_2N'$  [5, 6]. Были проведены эксперименты по обнаружению парамагнитных сигналов на образцах, спектры которых представлены на рис. 1. Выяснилось, что концентрация парамагнитных центров на всех образцах по крайней мере на порядок меньше концентрации Si—H и N—H дефектов. Этот результат свидетельствует о том, что образование  $\equiv Si'$  и  $=N'$  дефектов является промежуточной стадией; схема структурных перестроек должна приводить к образованию парамагнитных дефектов. Анализ возможных структурных перестроек приводит к следующей схеме структурных превращений в нитриде кремния:



Это означает, что распад SiH дефектов приводит к образованию диамагнитных  $\equiv Si-Si\equiv$  связей. Далее происходит взаимодействие  $\equiv Si-Si\equiv$  связей с имеющимися N—H связями по схеме



с образованием Si—H и Si—N связей. В предполагаемой схеме при наличии Si—Si связей водород переходит от атома азота к атому кремния, при этом исчезает Si—Si связь и образуется Si—N связь. В соответствии с (1), (2) переход водорода от азота к кремнию осуществляется при неизменной концентрации Si—H связей, что и наблюдается в эксперименте (рис. 1).

Согласно предполагаемой схеме структурных превращений, уменьшение концентрации Si—Si и N—H связей при отжиге должно сопровождаться увеличением концентрации Si—H и Si—N связей. Авторы [4] наблюдали уменьшение поглощения N—H связей при отжиге в нитриде кремния при одновременном увеличении концентрации Si—H и N—H связей. Ковалентная Si—Si связь не регистрируется в ИК-спектрах, однако авторы [4] наблюдали сдвиг края фундаментального поглощения в направлении больших энергий кванта, свидетельствующий об уменьшении концентрации Si—Si связей при отжиге нитрида кремния.

На рис. 2 представлены фотоэлектронные спектры  $Si2p$  уровня исходного и отожженного нитрида, полученного в РАД, и нитрида, синтезированного в РПД. Ширина  $Si2p$  уровня на полувысоте для нитрида, имеющего мало Si—H связей, составляет 1.8 эВ по сравнению с величиной 2.0 эВ для исходного нитрида, синтезированного в РАД. Уширенный спектр образца с высоким содержанием Si—H связей можно представить в виде суперпозиции двух пиков. Пик большой амплитуды соответствует спектру для образцов с низким содержанием Si—H связей. Второй сигнал получен в результате вычитания из спектра исходного образца пика, соответствующего образцам с малым содержанием Si—H связей.

Анализ частоты колебаний Si—H связи в нитриде кремния на основе концепции эффективной электроотрицательности ближайшего окружения привел автора работы [7] к выводу о том, что Si—H связь встроена в тетраэдр  $SiSiHN_2$  (рис. 3). Атомы кремния в тетраэдрах  $SiSiN_3$  и  $SiSiHN_2$  могут иметь, вообще говоря, разные заряды. В этом случае сигнал (рис. 2), полученный в результате вычитания спектров, должен представлять суперпозицию двух сигналов, соответствующих тетраэдрам  $SiSiN_3$  и  $SiHSiN_2$ .

Для оценки заряда на атомах водорода Si—H связи необходимо знать перенос заряда  $\Delta Q$  на связь Si—H. Величину  $\Delta Q$  можно оценить по данным работы [8], в которой приведены прецизионные измерения энергий  $Si2p$  уровней в Si,  $Si_3N_4$ ,

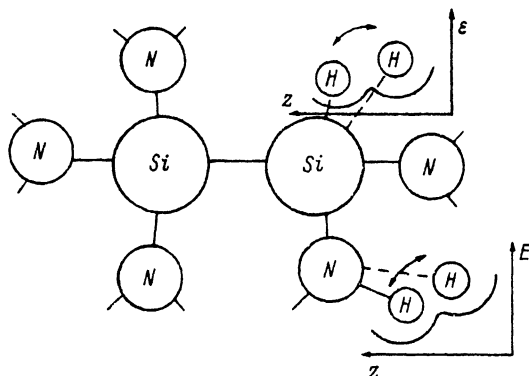


Рис. 3. Структурная модель Si—Si дефекта, координированного атомами водорода в первой и второй координационных сферах.

Потенциальные кривые иллюстрируют растяжение Si—H связи при захвате дырки (электрона) на Si—Si дефект.

$\text{SiO}_2$ . Сдвиг  $\text{Si}2p$  уровней в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiO}_2$  относительно Si составляет соответственно 2.9 и 4.2 эВ. Эксперименты по аннигиляции позитронов в  $\text{SiO}_2$  [9], расчеты электронной структуры [10, 11] дают величину отрицательного заряда на атоме кислорода  $Q^\circ = -1.0q$ . Следовательно, заряд на атоме Si в  $\text{SiO}_2$  составляет +2.0. Если предположить, что величина химического сдвига  $\text{Si}2p$  уровня пропорциональна заряду на атоме Si, то заряд на атоме кремния в тетраэдре  $\text{SiN}_4$  составляет +1.4q, а перенос заряда на связь Si—N величину  $\Delta Q = 0.35q$ . Предполагая, что заряд на атоме Si определяется ближайшим тетраэдрическим окружением, и исходя из совпадения химических сдвигов  $\text{Si}2p$  уровней, в тетраэдрах  $\text{SiSiHN}_2$  и  $\text{SiSiN}_3$  получаем величину заряда на атоме H  $Q^H = -0.35q$ . Химический сдвиг  $\text{Si}2p$  уровня в тетраэдре  $\text{SiSiHN}_2$  относительно тетраэдра  $\text{SiN}_4$  составляет 1.0 эВ (рис. 2), что удовлетворительно согласуется с величиной 0.73 эВ, полученной в предположении, что заряд на атоме Si пропорционален числу Si—N связей.

Доля тетраэдров  $\text{SiSiHN}_2$ , согласно рис. 2, составляет около 15% от числа тетраэдров  $\text{SiN}_4$ . Концентрация атомов Si в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  составляет  $4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Таким образом, концентрация Si—H связей, по данным фотоэлектронной спектроскопии, составляет  $\approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$ .

Фотоэлектронный спектр N1s уровня в нитриде с высокой концентрацией N—H связей имеет слабую несимметрию, связанную с высокоэнергетическим плечом (рис. 4). Вычитание из полного спектра симметричного сигнала, соответствующего  $\text{NSi}_3$  структурной единице, дает высокоэнергетический пик, сдвинутый на величину 1.8 эВ относительно основного сигнала. Для оценки эффективного заряда на атоме азота, связанном с атомом водорода, необходимы спектры твердотельных реперных соединений азота с известной величиной заряда. Ширина высокоэнергетического пика на полувысоте составляет 2.9 эВ, что превышает ширину основного пика (1.5 эВ). Этот результат качественно соответствует тому, что высокоэнергетический пик представляет собой суперпозицию двух сигналов, соответствующих наличию неэквивалентных атомов азота, связанных с водородом, т. е. N—H и N—H<sub>2</sub> связям.

Относительная амплитуда высокоэнергетического пика на рис. 4 составляет  $\approx 5\%$  от амплитуды основного пика, что при концентрации атомов азота в нитриде  $\approx 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  соответствует содержанию азота, связанного с водородом  $(2+3) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . С учетом низкой точности приведенной оценки полученное значение согласуется с концентрацией N—H связей ( $6.3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ), определенной с помощью ИК-спектроскопии.

Исследование методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии [12] свидетельствует о том, что валентная зона  $\text{Si}_3\text{N}_4$  сформирована из 3s, 3p орбиталей

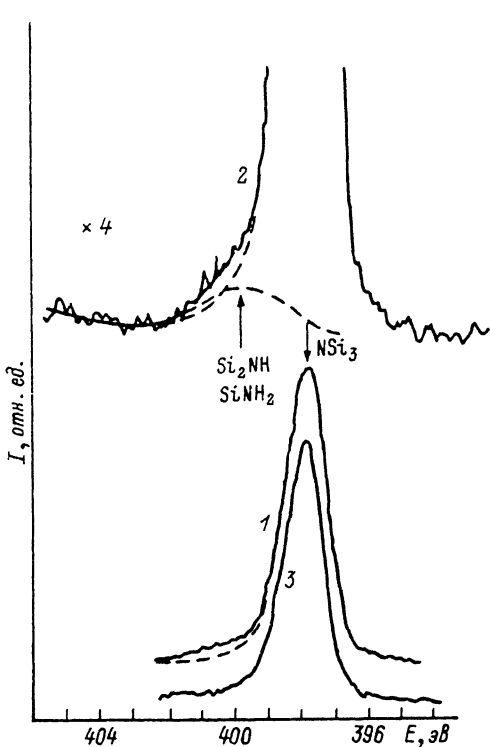


Рис. 4. Фотоэлектронные спектры N1s уровня в нитриде кремния.

1 — исходный нитрид, синтезированный в РАД; 2 — этот же спектр при большей чувствительности; 3 — этот же образец после отжига (соответствует спектру 4 на рис. 1).

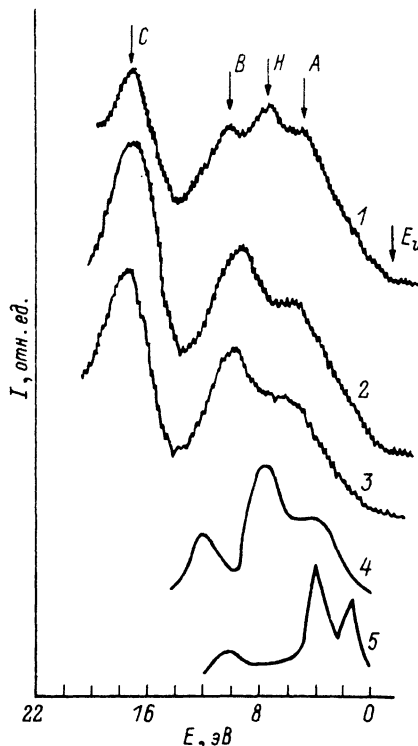


Рис. 5. Фотоэлектронные спектры валентной зоны нитрида кремния.

1 — исходный нитрид, синтезированный в РАД; 2 — этот же образец после отжига; 3 — нитрид, синтезированный в РПД; 4 — разностный спектр, полученный вычитанием спектров 2 и 1; 5 — парциальная плотность состояний на Si—H дефекте в нитриде кремния из [11].

кремния и  $2p$  орбиталей азота. На рис. 5 представлены рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной зоны нитрида, синтезированного в РАД (1), этого же отожженного образца (2) и нитрида, синтезированного в РПД (3). Спектр 2 на рис. 5 соответствует спектру валентной зоны нитрида с малым содержанием Si—H и N—H связей. Пик С соответствует  $2s$  орбиталям азота. Согласно [12], пики А и В соответствуют  $3s$  орбиталям кремния. Спектр 3 слабо отличается от спектра 2, т. е. наличие N—H связей не проявляется в фотоэлектронном спектре валентной зоны.

Пик H при энергии 8 эВ ниже  $E_v$  на спектре нитрида, синтезированного в РАД, следует отнести к связывающей  $\sigma$ -орбитали Si—H связи, так как он отсутствует на спектрах 2 и 3. Относительная амплитуда пика А на спектре 1 существенно больше амплитуды пика В на спектрах 2 и 3. Кривая 4 на рис. 5 соответствует разностному спектру, полученному вычитанием спектров 1 и 2. Разностный спектр свидетельствует о том, что связывающая  $\sigma$ -орбиталь Si—H связи дает три пика при энергиях 5, 8 и 12 эВ ниже верха валентной зоны. В работе [10] для нитрида, близкого к стехиометрическому, наблюдались максимумы при энергиях 4 и 8 эВ ниже верха валентной зоны. Эксперименты, выполненные в [10] с использованием синхронного излучения, не позволяют разделить вклад N—H и Si—H связей, так как при используемых энергиях возбуждения проявляются N1s уровни водорода. Эксперимент не подтверждает предсказаний рас-

четов, согласно которым  $\sigma$ -орбиталь Si—N связи расположена в запрещенной зоне [2]. Последующие расчеты предсказывают три пика, соответствующих  $\sigma$ -орбиталям в валентной зоне нитрида кремния (рис. 5, кривая 5) [13]. Расчетные пики плотности состояний по сравнению с экспериментальными смещены в направлении к верху валентной зоны.

Эксперимент свидетельствует о том, что при протекании дырочного тока в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  имеет место увеличение проводимости, связанное с уменьшением энергии дырочных ловушек [1, 2]. Рассмотрим деградацию запоминающих свойств нитрида на основе поляронной модели (ПМ). Согласно ПМ, локализация электронов и дырок в нитриде осуществляется на нейтральные Si—Si дефекты [14, 15]. Энергия связи носителя на таком дефекте грубо оценивается по следующей формуле:

$$\Phi_i \approx - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_p R_0}, \quad \epsilon_p^{-1} = \epsilon_\infty^{-1} - \epsilon^{-1}. \quad (3)$$

Здесь  $R_0$  — радиус дефекта,  $\epsilon_p$  — поляронная диэлектрическая проницаемость. Согласно (1), уменьшение энергии связи носителя на дефекте может наблюдаться при увеличении  $\epsilon_p$ . В предлагаемой модели деградация запоминающих свойств нитрида кремния обусловлена уменьшением энергии ловушки  $\Phi_i$  и связана с увеличением  $\epsilon_p$  из-за растяжения (в предельном случае разрыва) Si—N связей (рис. 3). Разрыв Si—N связей сопровождается уменьшением статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  согласно правила Крамерса—Кронига

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \int_{\omega_1}^{\omega_2} \alpha(\omega) d\omega. \quad (4)$$

Здесь  $\alpha(\omega)$  — коэффициент поглощения, в данном случае Si—N связей (максимум при 11.5 мкм) и Si—H (максимум при 5.5 мкм) связей. Разрыв Si—N связей приводит к уменьшению поглощения в области 5.5 мкм и, следовательно, уменьшению  $\epsilon$ , т. е., согласно (3), увеличению  $\epsilon_p$ . Низкотемпературный отжиг в предлагаемой модели приводит к восстановлению Si—H связей, уменьшению  $\epsilon_p$  и, следовательно, увеличению  $\Phi_i$ . Согласно предлагаемой модели, деградация запоминающих свойств связана с растяжением (в предельном случае разрывом) Si—H связей, как это предполагалось в [16]. На рис. 3 представлена структура дефекта, объясняющего деградацию  $a\text{-SiN}_x$ : H. В предлагаемой модели деградация может осуществляться также за счет растяжения (разрыва) N—H связей. Представляется, что вклад этого эффекта меньше, так как водород в N—H связи по отношению к Si—Si дефекту расположен во второй координатной сфере.

Таким образом, в настоящей работе предложена модель структурного дефекта, качественно объясняющего уменьшение энергии делокализации электронов и дырок с Si—Si дефекта за счет растяжения (разрыва) Si—H и N—H связей, атом водорода в которых расположен в первой и второй координационных сферах по отношению к атому кремния.

#### Список литературы

- [1] Sillon Nitride in Electronics / Ed. A. V. Rhanov. Elsevier, 1988.
- [2] Robertson J. // Appl. Phys. 1983. V. 54. N 5. P. 4490.
- [3] Landford W. A., Rand M. J. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. № 3. P. 2473.
- [4] Шавалгин Ю. Г. // Автореф. канд. дис. Рига, 1990.
- [5] Krick D. T., Lenahan P. M., Kanicki J. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 8. P. 608.
- [6] Nadolinnyi V. A., Vasiev V. V., Mikhailovskii I. P. // Phys. Stat. Sol. 1989. V. 116a. P. K105.
- [7] Lucovsky G. // Sol. St. Comm. 1979. V. 29. P. 571.
- [8] Vasguer R. P., Hecht M. N., Grunthner F. J. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. P. 969.

- [9] Бартнев Г. М., Бреховских С. М., Варисов А. З., Ланда Л. М., Цыганков А. Д. // Неорганические материалы. 1970. Т. 6. С. 1553.
- [10] Socrates T. Pantelides, Harrison W. A. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 2667.
- [11] Nucho R. N., Madhur A. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 2576.
- [12] Брытов И. А., Гриценко В. А., Ромащенко Ю. Н. // ФТТ. 1984. Т. 26. С. 1685.
- [13] Robertson J., Powell M. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. P. 415.
- [14] Гриценко В. А., Пундур П. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 10. С. 3239.
- [15] Gritsenko V. A., Pundur P. A., Shavalgin J. G. // Phys. Stat. Sol. 1986. V. 94a. P. K107.
- [16] Масловский В. М. // Микроэлектроника. 1987. Т. 16. С. 344.

Институт физики полупроводников  
СО РАН  
Новосибирск

Поступило в Редакцию  
26 февраля 1992 г.

