

УДК 621.315.592.26

ОПТИЧЕСКИЕ И ВИБРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА α -SiN_x:HЛ. А. Балагуров, И. М. Зарицкий, Н. Ю. Карпова, А. Ф. Орлов,
Э. М. Омеляновский, Д. П. Уткин-Эдин

Проведен анализ коэффициентов пропорциональности между интенсивностью различных полос поглощения в ИК области и C_N и C_H в пленках α -SiN_x:H, полученных из газовой смеси N₂+SiH₄ методом тлеющего разряда. Получена линейная зависимость Γ_{eff} -колебаний SiH связей и ω_m соответствующей полосы поглощения от x . Изучалось влияние состава на оптические свойства. Приведены зависимости E_g , B , E_γ и N_s от x . Сравнение результатов измерения N_s , полученной ЭПР методом и оптического поглощения в примесной области, позволило найти зависимость сечения фотоионизации D-центров от состава.

Начавшееся в последние годы практическое использование аморфного гидрогенизированного нитрида кремния в различных полупроводниковых приборах стимулировало проведение работ по исследованию свойств этого материала [1-3].

Свойства слоев α -SiN_x:H, полученных из газовой смеси в тлеющем разряде, сильно зависят от того, какой газ являлся носителем азота: NH₃ или N₂. Пленки первого типа (газовая смесь NH₃+SiH₄) отличаются широким диапазоном изменения ширины щели подвижности E_g (1.6—5.5 эВ) и большой концентрацией водорода $C_H > 25$ ат. % [3, 4]. Пленки второго типа (N₂+SiH₄) имеют значительно меньший диапазон изменения E_g (1.7—2.6 эВ), а в отдельных работах сделан вывод, что $E_g = \text{const}$ при изменении состава в слоях вплоть до $x=0.5$ [3, 5].

Характерные полосы поглощения в ИК области спектра, соответствующие колебаниям различных групп связей в α -SiN_x:H, были идентифицированы в [4, 6, 7]. В настоящей работе исследовались факторы, определяющие изменение положения максимума полос поглощения ω_m и величины силы осциллятора Γ_{eff} для различных полос колебаний в ИК области при увеличении содержания азота; проанализированы возможные ошибки (например, в [2]) при определении C_H ИК методом; найдены коэффициенты для определения концентрации азота C_N и C_H этим методом. Изучалось также влияние состава слоев на оптические свойства и плотность неспаренных спинов.

Исследуемые нами пленки α -SiN_x:H толщиной от 1.5 до 4 мкм были получены при температурах подложки $T_n=200$ и 290 °C и ВЧ мощностью 6—10 Вт из газовой фазы N₂+SiH₄ (N₂/SiH₄=0.3, 1, 3, 10). Состав пленок ($x=0.01 C_N$) определялся методом электронной спектроскопии. Спектры пропускания измерялись на PE-983 ИК спектрометре, для подавления шумов и интерференции применялась Фурье-фильтрация. Полагая форму полосы поглощения для каждого типа колебаний гауссовой и задавая ее полуширину (ПШ) и ω_m можно надежно разделить суммарную полосу на пики поглощения от различных мод колебаний, а также определить их удельный вес по интегралу интенсивности ($I = \int (\alpha(\omega)/\omega) d\omega$) каждого пика поглощения, который пропорционален концентрации элементов, образующих эту связь ($C_{H,N} = A_n I_n$, где A_n — соответствующий коэффи-

циент пропорциональности). Все наблюдаемые нами полосы поглощения и соответствующие им типы связей приведены в таблице.

На рис. 1, а (кривые 1, 2) представлены зависимости I_n от продольных (st) колебаний SiN и крутильных (w) колебаний SiH_n связей (I_2, I_1) в зависимости от N₂/SiH₄ в газовой фазе при двух значениях T_n .

Пик поглощения от w колебаний SiH_n связей I_1 меньше всего подвержен влиянию ближайшего окружения [9] и, как показали проведенные нами измерения, имеет независимую от x и C_N ПШ₁ и ω_{m1} [8], что позволяет считать $A_1 = \text{const}$. Зная величину A_1 (см. таблицу), можно определить C_N , связанного с Si. Следует отметить, что авторы работы [10] не получили совпадения значений C_N , определенных методом ЯМР и из I_1 . Однако этот результат был получен на образцах второго типа, в которых водород в основном находится в NH связях, имеющих большой по сравнению с другими связями коэффициент A_5 (см. таблицу), и поэтому ошибка при определении связанного с N водорода может быть велика, что, по нашему мнению, и объясняет указанное несоответствие.

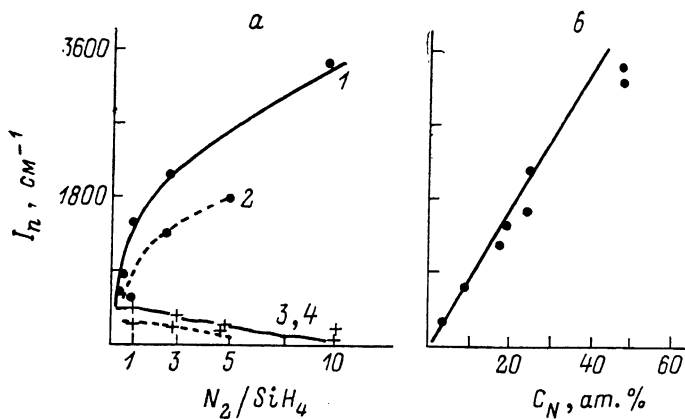


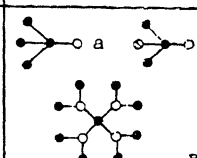
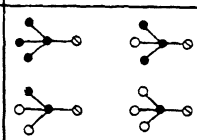
Рис. 1 Зависимости интегралов интенсивности I_n колебаний SiH и SiN при различных T_n от состава газовой фазы.

а: 1 — I_{st} -колебаний SiN связей (I_2), $T_n = 200^\circ\text{C}$; 2 — I_2 , $T_n = 290^\circ\text{C}$; 3 — I_w -колебаний SiH_n связей (I_1), $T_n = 200^\circ\text{C}$; 4 — I_1 , $T_n = 290^\circ\text{C}$; б: зависимость I_2 от C_N в пленке.

Нами, так же как и авторами работ [11, 12], получена линейная зависимость I_2 от C_N (рис. 1, б) и определен $A_2 = 0.0124$ ат. % · см. Используя атомную плотность для α -SiN_x: Н $6 \cdot 10^{22}$ см⁻³ из [13], получим $A_2 = 7.5 \times 10^{18}$ см⁻³, который практически совпадает с A_2 для пленок, выращенных тем же способом $6.7 \cdot 10^{18}$ см⁻³ [12], а незначительное различие значений вызвано тем, что авторы этой работы использовали атомную плотность α -Si ($5 \cdot 10^{22}$ см⁻³), а не α -SiN_x: Н. Для пленок α -Si₃N₄ коэффициент A_2 несколько больше и равен $9.2 \cdot 10^{18}$ см⁻³.

C_N в исследуемых нами пленках α -SiN_x: Н изменялась с ростом x от 11 до 8 ат. % при $T_n = 200^\circ\text{C}$ и от 9 до 6 ат. % при $T_n = 290^\circ\text{C}$, т. е. в α -SiN_x: Н T_n оказывает значительно меньшее влияние на входение водорода, чем в α -Si: Н, в котором такое изменение T_n приводит к увеличению C_N в 2.5 раза. Заметное влияние T_n оказывает на входение азота: кривая 2 (рис. 1, а), соответствующая большей T_n , смещена в сторону меньших значений I_2 , и, следовательно, в этом случае N входит в пленку меньше.

Образцы с $C_N < 15$ ат. % имеют симметричную, хорошо описываемую гауссовой кривой, форму полосы при 850 см⁻¹ от st -колебаний SiN связей, а при $C_N > 15$ ат. % появляется плечо от пика 790 см⁻¹. Наличие двух полос поглощения в этой области связано с тем, что SiN связь имеет различное окружение: 1) вторыми соседями N через Si является только Si (пик при 790 см⁻¹); 2) одним из вторых соседей N через Si является H (пик при 850 см⁻¹), (см. таблицу; тип связи 2а, 2б). Пик поглощения при 790 см⁻¹

№ п/п	$\omega_{mn}, \text{ см}^{-1}$	Тип связи st - продольный w - крутильный	○ - H ● - Si, ○ - N	$A_n,$ ат. % · см
1	640	$\text{SiH}_n (w)$ $n = 1, 2$		0,0332 [8]
2	790 850 970	$\left. \begin{array}{l} \text{Si}_3\text{N} \\ \text{HSi}_2\text{N} \end{array} \right\} (st)$ N_4Si_9 кластер		0,0124
3	2010-2120	$\text{N}_n\text{Si}_m\text{H} (st)$ $n = 0, 1, 2, 3$ $m = 3, 2, 1, 0$		0,11-0,04
4	2100	$\text{SiH}_2 (st)$		0,2 [8]
5	3350	$\text{NH} (st)$		3,5 [4]

характерен именно для пленок, полученных из газовой фазы $\text{N}_2 + \text{SiH}_4$, так как C_N мала и равна 8—10 ат.%. При $C_N \sim 50$ ат.% появляется пик поглощения с $\omega_m 970 \text{ см}^{-1}$ от колебаний SiN связей, образующих кластер (см. таблицу; тип связи 2е), а зависимость $C_N(I_2)$ становится нелинейной (рис. 1, б). Приблизительно половина атомов H в таких образцах связана с N (4—5 ат.% при общей $C_H = 8 \div 9$ ат.%). Вероятно, при $C_N > 50$ ат.% появляется колончатая структура с обогащенными H порами в промежуточных областях, о чем свидетельствует тип связей 2е, и в матрице происходит переход от тетрагональной к тригональной структуре [7]. Эти изменения приводят к изменению E_g (см. ниже).

Анализ суммарной полосы поглощения в области 2000—2100 см^{-1} показал, что H в составе групп SiH_2 с концентрацией до 2 ат.% наблюдался только в образцах с $C_H = 10 \div 11$ и $C_N < 4$ ат.%. При увеличении C_N пик поглощения от колебаний SiH связей сдвигался в сторону больших волновых чисел. Нами была получена линейная зависимость сдвига положения максимума при изменении I_2 (рис. 2, 1). В работе [14] было предложено делить суммарную полосу поглощения в этой области на пики от st -колебаний SiH связей различного типа: с одним, двумя или тремя атомами N в качестве второго соседа H через Si (см. таблицу; тип связи 3). Для спектров поглощения, полученных на наших пленках, такое разделение дает слишком узкие для аморфных материалов пики и найденные значения I не согласуются с общей C_N и C_H ; кроме того, пик поглощения при 2020—2120 см^{-1} имеет правильную гауссовую форму, что позволяет считать этот пик принадлежащим одному типу колебаний. Сдвиг ω_{m3} при изменении C_N определяется изменением электроотрицательности атома Si в связи SiH , которое носит N [6], что в свою очередь должно приводить к изменению Γ_{eff} этой связи. Согласно [15], $A_3 \sim 1/e_{eff}^2$ (e_{eff} — эффективный заряд диполя SiH связи), и тогда $I_3/I_1 \sim 1/A_3 \sim \Gamma_{eff} \sim e_{eff}^2$. При увеличении C_N растет доля SiH связей, где Si связан с N (см. таблицу; тип связи 3), и e_{eff} увеличивается. Зависимость I_3/I_1 от ω_{m3} (рис. 2, 2) свидетельствует об уменьшении коэффициента A_3 с ростом C_N , диапазон изменения кото-

рого представлен в таблице, а линейный характер этой зависимости хорошо согласуется с соотношением $\Delta\omega \sim e_{eff}^2 [15]$, где $\Delta\omega$ — сдвиг полосы поглощения. Экстраполяция этой зависимости к ω_{m3} для $a\text{-Si}:\text{H}$ (2000 см^{-1}) дает значение A_3 , близкое к величине этого коэффициента, полученного нами ранее для $a\text{-Si}:\text{H}$ с $C_N=10$ ат.%, где $I_4(2100)=0$ [8]. Увеличение ПШ₃ этого пика с ростом C_N и ω_{m3} (рис. 3, 3) можно объяснить возрастанием флуктуаций длин связей SiH с появлением N в пленке.

Измерения спектральных зависимостей коэффициента поглощения $\alpha(\hbar\omega)$ в видимой области показали, что наши образцы имеют примерно одинаковую E_g вплоть до $C_N=20$ ат.% (1.63—1.67 эВ), значение которой даже более низкое, чем для $a\text{-Si}:\text{H}$ ($E_g \sim 1.7$ эВ), и только при увеличении C_N до 50 ат.%, которое сопровождается изменением структуры слоев, E_g

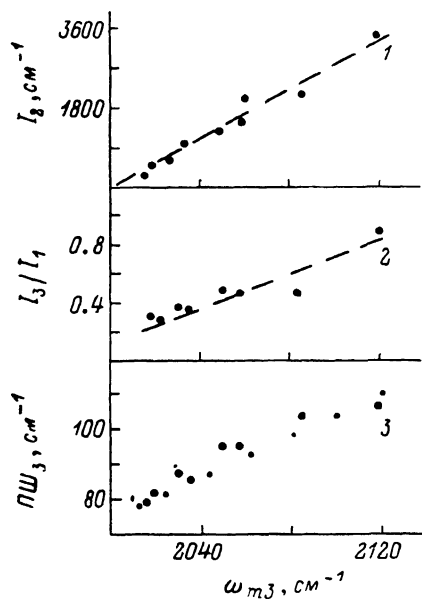


Рис. 2. Зависимость I_{st} -колебаний SiN (I_2) (1), отношения I_{st} (I_3)- и ω (I_1)-колебаний SiH связей (I_3/I_1) (2) и ПШ₃ полосы поглощения st -колебаний SiH связей (3) от ω_{m3} этой полосы.

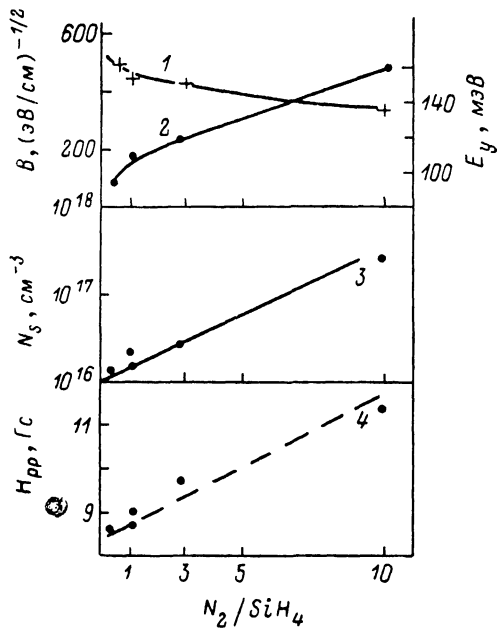


Рис. 3. Зависимость оптических параметров E_g (1), B (2), N_s (3) и H_{pp} (4) от состава газовой фазы.

растет до 1.95 эВ. Для образцов $a\text{-SiN}_x:\text{H}$ получены более низкие значения тангенса угла наклона B зависимости $\sqrt{\alpha(\hbar\omega)\hbar\omega} = f(\hbar\omega)$ по сравнению с $a\text{-Si}:\text{H}$ и $a\text{-SiC}:\text{H}$, уменьшающиеся с ростом x (рис. 3, 2). Величина наклона экспоненциального хвоста Урбаха E_g , характеризующая степень разупорядоченности материала, увеличивается в $a\text{-SiN}_x:\text{H}$ с ростом x (рис. 3, 2).

Как и ожидалось, концентрация собственных дефектов типа оборванных связей N_s , полученная методом ЭПР в исследуемых образцах $a\text{-SiN}_x:\text{H}$, довольно высока; она примерно на порядок выше, чем у $a\text{-Si}:\text{H}$, и растет с увеличением x . На рис. 3 представлены зависимости N_s (кривая 3) и ширины линии ЭПР H_{pp} (кривая 4) от N_2/SiH_4 в газовой фазе. Эти зависимости близки к линейным. В примесной области спектра $\alpha(\hbar\omega)$ ($\hbar\omega < 1.4$ эВ) поглощение обусловлено переходами электронов с глубоких D -центров, образованных оборванными связями, в зону проводимости [16]. Во всех исследуемых образцах $a\text{-SiN}_x:\text{H}$, независимо от x , $\alpha(\hbar\omega)$ при $\hbar\omega < 1.4$ эВ выходит на плато и составляет $\sim 250\text{ см}^{-1}$. Сопоставление этого результата с N_s , по данным ЭПР, позволяет сделать вывод об уменьшении сечения фотоионизации D -центров с ростом x ($\sim 1/x$).

Таким образом, в результате исследований ИК спектров $a\text{-SiN}_x : \text{H}$, полученных из газовой смеси $\text{N}_2 + \text{SiH}_4$, выявлены возможные структурные особенности этого материала; найдены коэффициент $A_2 = 0.0124$ ат. % · см st -колебаний SiN связей и линейная зависимость A_3 st -колебаний SiH связей от x , что позволяет надежно контролировать C_N и отдельно C_H , связанного с N и Si в пленке. Установлена связь состава с оптическими параметрами (E_g , E_T , B) и плотностью состояний глубоких D -центров, образованных оборванными связями.

Список литературы

- [1] Searle T. M., Jackson W. A., Austin I. G. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1987. V. 97/98. Pt 2. P. 991—998.
- [2] Guanghua C., Fangqing Z., Xixiang X., Chengzhi Z. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1987. V. 90. N 1—3. P. 275—282.
- [3] Lucovsky G., Tsu D. V. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1987. V. 90. N 1—3. P. 259—266.
- [4] Osenbach J. W., Knolle W. R. // *J. Appl. Phys.* 1986. V. 60. N 4. P. 1408—1416.
- [5] Watanabe H., Kato K., Imagi S., Shibata Y. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1985. V. 77/78. Pt 2. P. 937—940.
- [6] Lucovsky G., Yang J., Chao S. S., Tyler J. E., Czubytyj W. // *Phys. Rev. B*. 1983. V. 28. N 6. P. 3234—3240.
- [7] Della Sala D., Coluzza C., Fortunato G., Evangelisti F. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1985. V. 77/78. Pt 2. P. 933—936.
- [8] Балагуров Л. А., Иванов Л. С., Карпова Н. Ю., Омеляновский Э. М., Стариков М. Н., Устинова Н. К., Уткин-Эдин Д. П. // *ФТП*. 1986. Т. 20. № 3. С. 457—461.
- [9] Shanks H., Fang C. J., Ley L., Cardona M., Demond F. J., Kalbitzer S. // *Phys. St. Sol. B*. 1980. V. 100. N 1. P. 43—55.
- [10] Morimoto A., Kobayashi I., Kumeda M., Shimizu T. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1986. V. 25. N 9. Pt 2 (Letters). P. L752—L754.
- [11] Watanabe H., Kato K., Yasui M. // *Thin Sol. Films*. 1983. V. 106. N 4. P. 263—274.
- [12] Hasegawa S., Anbutu H., Kurata Y. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1987. V. 97/98. Pt 2. P. 1043—1046.
- [13] Nishibayashi Y., Imura T., Osaka Y. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1985. V. 77/78. Pt 2. P. 941—944.
- [14] Pham V. H., Vuotto J. L. // *Annales de chimie*. 1986. V. 11. N 8. P. 683—690.
- [15] Cardona M. // *Phys. St. Sol. B*. 1983. V. 118. N 2. P. 463—481.
- [16] Балагуров Л. А., Карпова Н. Ю., Омеляновский Э. М., Пинскер Т. Н., Стариков М. Н. // *ФТП*. 1986. Т. 20. № 4. С. 720—723.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт
редкометаллической промышленности
Москва

Поступило в Редакцию
27 декабря 1988 г.
В окончательной редакции
26 мая 1989 г.