

# 13 Состав и оптические свойства аморфного плазмохимического оксинитрида кремния переменного состава $a - \text{SiO}_x\text{N}_y : \text{H}$

© В.А. Володин,<sup>1,2</sup> Г.Н. Камаев,<sup>1</sup> В.А. Гриценко,<sup>1,3</sup> С.Г. Черкова,<sup>1</sup> И.П. Просвирин<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,  
630090 Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет,  
630090 Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет,  
630073 Новосибирск, Россия

<sup>4</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
630090 Новосибирск, Россия  
e-mail: volodin@isp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 23 июня 2022 г.

В окончательной редакции 16 января 2023 г.

Принято к публикации 2 февраля 2023 г.

Пленки  $a - \text{SiO}_x\text{N}_y : \text{H}$  различного состава были получены методом плазмохимического осаждения из газовой смеси 10% моносилана (разбавлен аргоном) и азота в присутствии остаточного кислорода в рабочих газовых смесях. Расход азота изменялся в диапазоне от 4 до 6  $\text{cm}^3/\text{min}$ , мощность генератора высокой частоты (13.56 MHz) изменялась в диапазоне 50–150 W. Электронная структура и оптические свойства пленок были исследованы с применением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, колебательной спектроскопии, спектроскопии пропускания и отражения и спектральной эллипсометрии. Показано, что при уменьшении мощности генератора повышается содержание избыточного кремния в пленках и возникают нанокластеры аморфного кремния. С увеличением мощности генератора в пленках снижается концентрация кислорода, что позволяет управлять составом пленок  $a - \text{SiO}_x\text{N}_y : \text{H}$  не только изменяя поток азота, но и варьируя мощность генератора.

**Ключевые слова:** оксинитрид кремния, плазмохимическое осаждение, стехиометрический состав, нанокластеры кремния.

DOI: 10.21883/JTF.2023.04.55047.167-22

## Введение

Широко применяемые в микроэлектронике диэлектрики, такие, как оксид кремния и нитрид кремния, в последнее время имеют все шансы на использование в новых элементах энергонезависимой памяти — мемристорах. Для этих целей наиболее перспективны пленки на основе нестехиометрического оксида кремния ( $\text{SiO}_x$ ,  $x < 2$ ) [1–4] и нитрида кремния ( $\text{SiN}_x$ ,  $x < 4/3$ ) [5–7]. Хотя к настоящему моменту  $\text{SiO}_x$  более близок к индустриальному использованию в матрицах мемристоров ReRAM (компания WeeBit Nano анонсирует промышленный выпуск продуктов с памятью ReRAM на основе  $\text{SiO}_x$  в виде встраиваемых массивов), пока неясно, оксид или нитрид кремния будет иметь лучшие запоминающие свойства, а соответственно и лучшие перспективы. Согласно современным представлениям, переход мемристора из высокоомного состояния в низкоомное происходит при протекании импульса тока и дрейфа вакансий кислорода в  $\text{SiO}_x$  или азота в  $\text{SiN}_x$  с образованием проводящего филамента (нанопроволоки диаметром 1–5 nm, обогащенной кремнием). Известно, что энергия образования вакансии кислорода в  $\text{SiO}_x$  меньше энергии образования вакансии азота в  $\text{SiN}_x$ .

Итак, можно ожидать, что быстрдействие мемристоров на основе  $\text{SiO}_x$  в режиме переключения из высокоомного состояния в низкоомное будет выше, чем быстрдействие мемристоров на основе  $\text{SiN}_x$ . С другой стороны, при обратном процессе переключения из низкоомного состояния в высокоомное, которое происходит за счет диффузии вакансий (кислорода в  $\text{SiO}_x$  и азота в  $\text{SiN}_x$ ) к кремниевому филаменту, можно ожидать, что процесс аннигиляции филамента в случае  $\text{SiN}_x$  будет более медленным по сравнению с  $\text{SiO}_x$ . Время хранения информации в мемригоре определяется временем окисления (в  $\text{SiO}_x$ ) или временем азотирования (в  $\text{SiN}_x$ ) кремниевого филамента. Таким образом, можно ожидать, что время хранения информации в мемригоре на основе  $\text{SiN}_x$  будет больше, чем время хранения информации в мемригоре на основе  $\text{SiO}_x$ . Мемристоры на основе  $\text{SiO}_x$  и  $\text{SiN}_x$  имеют как преимущества, так и недостатки. Вполне возможно, что оксинитрид кремния  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , состоящий из Si–O- и Si–N-связей, а в случае обогащения кремнием, также из Si–Si-связей [8,9], объединит достоинства обоих материалов. Итак, целью настоящей работы является исследование электронной структуры и оптических свойств аморфного гидрогенизированного оксинитрида кремния переменного состава

$a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ , полученного при низкой температуре. Использование процессов с низким термическим бюджетом крайне важно, так как позволяет получать мемристоры в конце всех технологических процессов (так называемые back-end-of-line процессы [10]). Недавно была продемонстрирована возможность создания мемристоров на основе пленок гидрогенизированного оксинитрида кремния ( $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ ) для нейронных сетей [11].

## 1. Методики эксперимента

Нестехиометрические гидрогенизированные оксинитриды кремния ( $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ ) получены методом стимулированного плазмой (плазмохимического) осаждения из газовой смеси  $\text{SiH}_4\text{-N}_2$  при контролируемом потоке газов. Однородные пленки  $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$  осаждались на очищенные от естественного окисла пластины Si (100)  $p$ -типа проводимости марки КДБ-7.5 на установке плазмохимического осаждения с широкоапертурным источником и индуктивным возбуждением (при частоте возбуждения 13.56 MHz). Остаточное давление в рабочей камере было меньше  $10^{-6}$  Торг и достигалось с помощью турбомолекулярного насоса типа ТМН-1500, который работал и в процессе роста пленок. Подаваемый в реакционную зону поток моносилана (газовая смесь 10%  $\text{SiH}_4$ , разбавленная Ar) был постоянен и составлял  $10\text{ cm}^3/\text{min}$ . Пленки  $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$  различного состава получены путем изменения расхода  $\text{N}_2$  в диапазоне от 4 до  $6\text{ cm}^3/\text{min}$  и мощности высокочастотного генератора в диапазоне 50–150 W. Кислород попадал в реакционную зону как остаточная примесь к рабочим газам. Температура подложки поддерживалась на уровне  $200^\circ\text{C}$ .

Энергетический спектр и стехиометрический состав пленок  $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$  был установлен из анализа данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Данные РФЭС были получены с использованием спектрометра SPECS, оборудованного источником рентгеновского излучения с двойным анодом Al/Ag, эллипсоидальным кристаллическим рентгеновским монохроматором FOCUS-500, полусферическим электронным анализатором PNOIBOS 150 и источником ионов. Спектры получены с использованием монохроматического излучения  $\text{AlK}\alpha$  ( $h\nu = 1486.74\text{ eV}$ ) с энергией пропускания анализатора 20 eV. Энергия связи экспериментальных пиков была калибрована с использованием пика C 1s при 284.8 eV, связанного с углеводородами на поверхности образцов. Спектральную информацию анализировали с использованием программного обеспечения XPSPeak 4.1 [12]. Более подробно методика проведения измерений описана в работе [13].

Поскольку метод РФЭС является поверхностно-чувствительным, была проведена оценка глубины анализа изученных образцов. С помощью программы QUASES-IMFP-TPP2M [14] проведена оценка длин свободного пробега фотоэлектронов для  $a\text{-Si}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiO}_2$ .

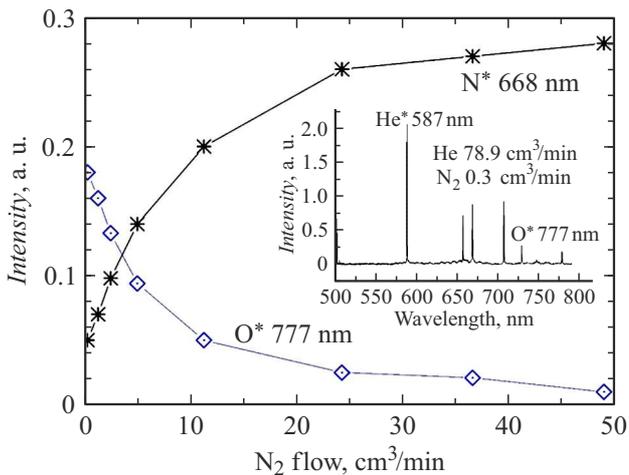
На основании полученных данных глубина анализа пленок  $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$  составляет несколько нанометров [15].

Структурные свойства пленок  $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$  были также исследованы с применением методов колебательной спектроскопии — как методики комбинационного рассеяния света (КРС) так и инфракрасной (ИК) фурье-спектроскопии (Fourier Transformed InfraRed — FTIR). Спектры КРС регистрировались с применением спектрометра T64000 (Horiba Jobin Yvon) при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния, для возбуждения использовалась линия  $\text{Ar}^+$  лазера с длиной волны 514.5 nm. Спектральное разрешение составляло величину не хуже  $2\text{ cm}^{-1}$ . Мощность лазерного пучка, доходящего до образца, составляла 1 mW, диаметр пятна —  $20\text{ }\mu\text{m}$ . Так как поглощение света с длиной волны 514.5 nm в данных пленках невелико, используемый режим измерения не приводил к локальному нагреву образцов в процессе измерения. Для регистрации спектров ИК поглощения использовался фурье-спектрометр ФТ-801 („СИМЕКС“, Новосибирск, Россия). Спектральный диапазон прибора составляет от 650 до  $4000\text{ cm}^{-1}$ , спектральное разрешение —  $4\text{ cm}^{-1}$ . Для получения опорного сигнала использовалась подложка кремния без пленки.

Оптические свойства пленок  $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$  в видимой области частотного спектра, а также в областях ближнего ИК и ультрафиолетового (УФ) диапазонов, были исследованы с применением методов спектроскопии пропускания и спектральной эллисометрии. Для исследования спектров пропускания пленок  $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$  были выращены специальные образцы-спутники в абсолютно тех же условиях роста, но на прозрачных подложках из плавленого кварца. Использовался спектрофотометр СФ-56 („ЛОМО-Спектр“, Санкт-Петербург, Россия). Спектральное разрешение составляло 2 nm, диапазон измерений от 1100 до 190 nm (от 1.13 до 6.53 eV соответственно). Для эллисометрического анализа пленок  $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$  на непрозрачной подложке кремния использовался спектральный эллисометр „ЭЛЛИПС-1891-САГ“ (ИФП СО РАН) [13,16]. Измерения спектральных зависимостей эллисометрических углов  $\Psi(E)$  и  $\Delta(E)$  проводились в диапазоне энергий фотонов 1.12–4.96 eV. Спектральное разрешение прибора составляло  $\sim 0.01\text{ eV}$ , угол падения луча света —  $70^\circ$ , использовалась четырехзонная методика измерений с последующим усреднением по всем четырем зонам.

## 2. Результаты и обсуждение

Обычно для роста пленок оксинитрида кремния применяют смесь из моносилана ( $\text{SiH}_4$ ), аммиака ( $\text{NH}_3$ ) и закиси азота ( $\text{N}_2\text{O}$ ), либо дихлорсилана ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ), аммиака и закиси азота. Процесс с использованием аммиака легко управляем, поскольку энергии диссоциации моносилана и аммиака близки и составляют 3.1 и 3.6 eV соответственно (энергия диссоциации азота



**Рис. 1.** Зависимость интенсивности свечения компонентов плазмы при изменении потока азота. На вставке — эмиссионный спектр плазмы смеси газов He–N<sub>2</sub>–O<sub>2</sub>.

равна 9.9 eV). Кроме того, аммиак может диссоциировать многоступенчато с потреблением малой энергии. Использование молекулярного азота (N<sub>2</sub>) позволяет уменьшить содержание водорода в пленках [14,17].

В нашем случае использовались N<sub>2</sub> и газовая смесь — 10% SiH<sub>4</sub>, разбавленная Ar. Однако известно, что даже в самых чистых газах есть остаточные следы кислорода и воды. Кислород обладает очень высокой реакционной способностью при взаимодействии с кремнием. Даже незначительное его содержание в плазмообразующем газе приводит к высокой скорости роста оксида. При этом ранее в экспериментах по окислению поверхности кремния в плазме кислорода была выявлена существенная роль инертных газов (He, Ne, Ar) при их контролируемом подмешивании в плазмообразующую среду. Так, был обнаружен эффект высокой скорости окисления в плазме, образованной преимущественно гелием, при относительно малой концентрации кислорода [15,18].

Были проведены эксперименты, направленные на рассмотрение оптической светимости компонентов плазмы при изменении в ней относительного содержания азота (в качестве газа-носителя использовался гелий при потоке 78 cm<sup>3</sup>/min). Измерения спектров оптического эмиссионного излучения плазмы проводились с помощью спектрометра „Кварц-2000“ в диапазоне длин волн 500–800 nm со спектральным разрешением не хуже 0.3 nm.

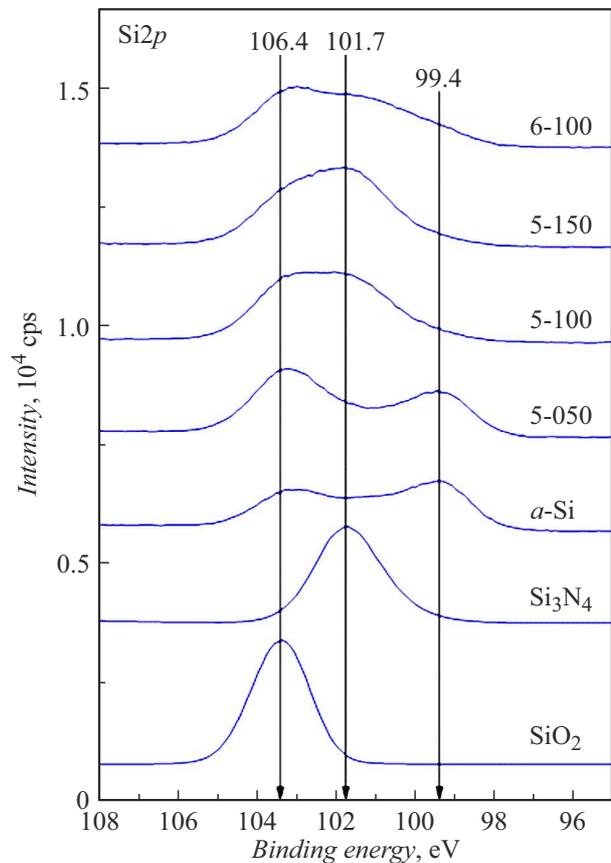
В спектрах наблюдались выраженные линии свечения азота N\* (группа линий в области 664–672 nm) и остаточного кислорода O\* (линия 777 nm). На рис. 1 приведены интенсивности этих линий в зависимости от потока молекулярного азота в стандартных кубических сантиметрах в минуту. На вставке к рис. 1 представлен спектр с линиями свечения. Мощность плазменного разряда в этом случае составляла 450 W. Видно, что с увеличением потока азота растет интенсивность линии

**Таблица 1.** Параметры роста исследуемых пленок a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H

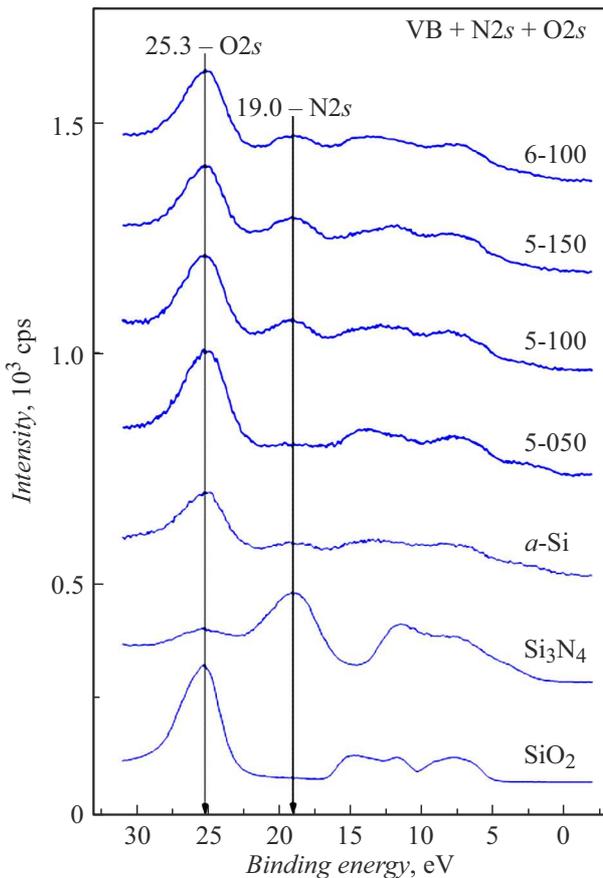
Номер образца	5-500	5-100	5-150	4-100	6-050	6-100
Поток N <sub>2</sub> , cm <sup>3</sup> /min	5	5	5	4	6	6
Мощность ВЧ-генератора, W	50	100	150	100	50	100

свечения атомарного азота N\*, что, в общем, очевидно. Но наблюдается также интересный эффект подавления интенсивности линии атомарного кислорода O\*, хотя концентрация остаточного кислорода не меняется. Такой эффект наблюдается, когда в плазмообразующей смеси увеличивается доля компонента, обладающего значительно меньшей энергией ионизации. В нашем случае — это азот. Таким образом, увеличение доли азота должно приводить к уменьшению доли активного кислорода, и соответственно к уменьшению концентрации Si–O-связей в осаждаемых пленках a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H.

Итак, был выращен набор образцов при различных потоках азота и при различной мощности плазменного разряда. Параметры образцов показаны в табл. 1.



**Рис. 2.** Фотоэлектронные спектры Si2p-уровня в оксинитриде кремния a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H переменного состава, а также в стехиометрических диоксиде и нитриде кремния.



**Рис. 3.** Фотоэлектронные спектры валентной зоны и субвалентных уровней  $O2s$  и  $N2s$  в оксинитриде кремния  $a-SiO_xN_y:H$  переменного состава, а также в стехиометрических диоксиде и нитриде кремния.

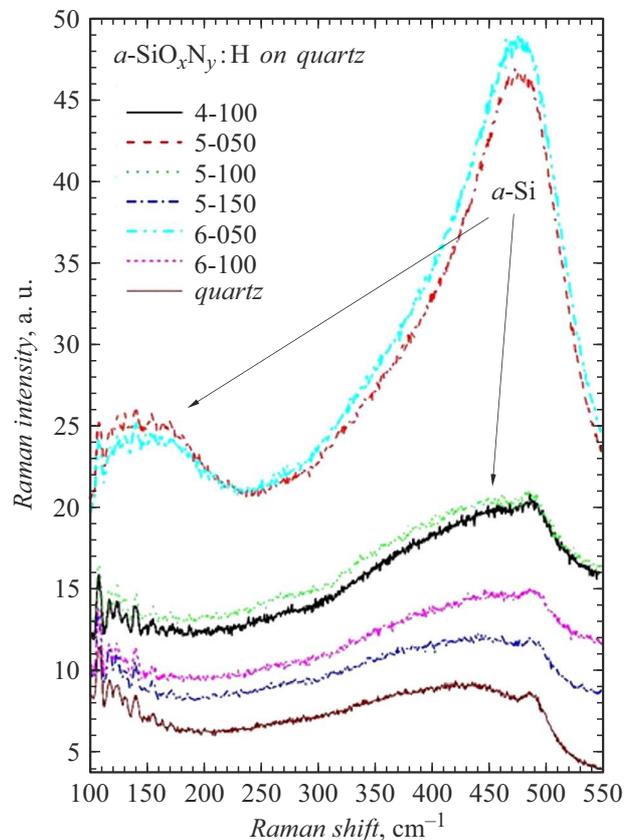
На рис. 2 представлены фотоэлектронные спектры  $Si2p$ -уровня в оксинитриде кремния переменного состава ( $a-SiO_xN_y:H$ ), осажденного в разных режимах, а также для сравнения спектры аморфного кремния ( $a-Si$ ), нитрида ( $Si_3N_4$ ) и оксида кремния ( $SiO_2$ ). Вертикальными линиями указано положение  $Si2p$ -уровня в кремнии  $Si$  (99.4 eV), нитриде кремния  $Si_3N_4$  (101.7 eV), оксиде кремния  $SiO_2$  (103.4 eV). Пик с энергией связи 103.2 eV в кремнии обусловлен тонким слоем естественного оксида на его поверхности. Видно, что образцы 5-050, 5-100, 5-150, 6-100 представляют собой смесь оксида кремния, нитрида кремния и кремния в разных пропорциях.

Этот вывод подтверждается как фотоэлектронными спектрами валентной зоны, так и субвалентными состояниями кислорода и азота (рис. 3). Пик с энергией связи 25.3 eV соответствует  $O2s$ -уровню кислорода в  $SiO_2$  (особенно виден в спектре диоксида кремния). Широкий пик с энергией связи  $\sim 19$  eV соответствует  $N2s$ -уровню азота в  $SiN_x$ . Полученные значения энергии связи данных пиков хорошо согласуются с литературными данными [19–22]. Таким образом, по данным фотоэлектронной спектроскопии  $a-SiO_xN_y:H$  представ-

ляет собой систему типа твердого раствора замещения, состоящую из тетраэдров  $SiO_\nu N_\delta Si_\eta$ , где  $\nu + \delta + \eta = 4$ . При этом в соответствии с октаэдрическим правилом Мотта атом кремния, как в кремнии, координирован четырьмя атомами (кислорода, азота и кремния), атом кислорода, как в  $SiO_2$ , координирован двумя атомами кремния, атом азота, как в  $Si_3N_4$  координирован тремя атомами кремния [8,9]. Отличие оксинитрида, исследованного в настоящей работе, от оксинитрида, изученного в [8], состоит в том, что оксинитрид, изученный в [8], состоит из  $Si-O$ - и  $Si-N$ -связей, а в настоящей работе в оксинитриде, кроме  $Si-O$ - и  $Si-N$ -связей, имеются также  $Si-Si$ -связи. Другими словами, некоторые пленки оксинитрида, изученные в настоящей работе, обогащены избыточным кремнием.

Количественный анализ спектров РФЭС показал, что наблюдается четкая корреляция между введенной в плазму мощностью и относительным содержанием кислорода и азота в пленках оксинитрида: с увеличением мощности концентрация азота растет, а кислорода — падает. Таким образом, можно управлять составом пленок  $a-SiO_xN_y:H$  не только изменяя поток азота, но и варьируя мощность ВЧ-генератора.

Анализ спектров КРС также подтверждает наличие избыточного кремния ( $Si-Si$ -связей) в некоторых пленках  $a-SiO_xN_y:H$ . Спектры КРС регистрировались для



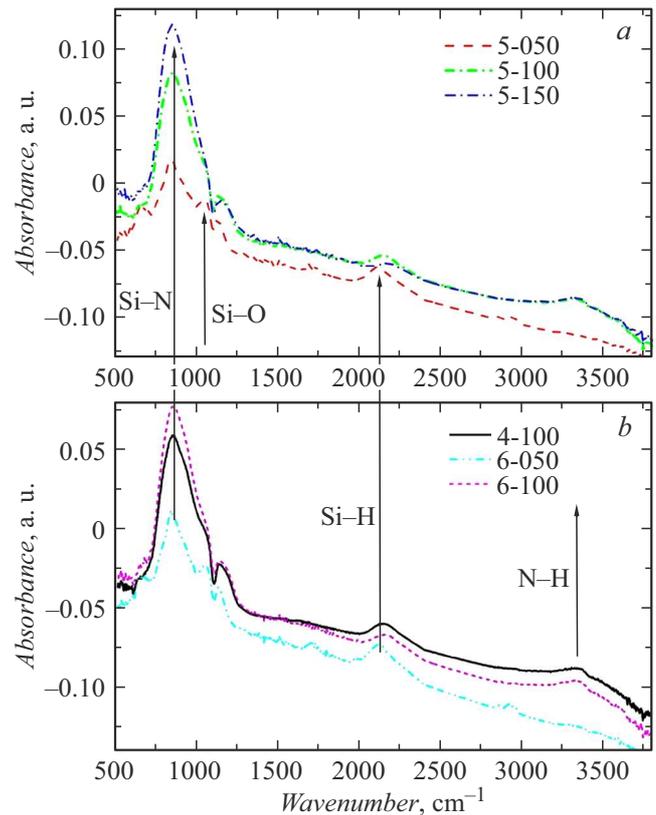
**Рис. 4.** Спектры КРС пленок  $a-SiO_xN_y:H$ ; для сравнения также приведен сигнал от подложки кварца.

пленок, выращенных как на кремниевых, так и на кварцевых подложках, но на рис. 4 показаны спектры только для пленок, выращенных на кварцевых подложках. Это связано с тем, что пленки почти прозрачные, и в их спектрах проявляются интенсивные линии от подложки кремния, что затрудняет анализ.

Для сравнения на рис. 4 приведен также спектр от кварцевой подложки, и видно, что в спектрах образцов 5-150 и 6-100 практически нет особенностей, кроме вклада от подложки. Известно, что локальные колебания связей Si–Si в аморфном кремнии дают в спектрах КРС особенности, связанные с наличием максимумов в плотности колебательных состояний. Это две широких моды с максимумами  $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$  (вклад преимущественно от поперечных оптических мод — ТО) и  $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$  (вклад преимущественно от акустических поперечных мод — ТА) [23]. Наибольший вклад от этих мод наблюдается в спектрах пленок 5-050 и 6-050. В спектрах образцов 4-100 и 5-100 эти моды слабы, но все же видны на фоне вклада от подложки. Итак, можно сделать вывод о том, что, во-первых, избыточный кремний начинает появляться при снижении потока азота (сравнение образцов 6-100, 5-100 и 4-100), что естественно, так как уменьшается концентрация Si–N-связей. Во-вторых, количество избыточного кремния растет при уменьшении мощности плазменного разряда (сравнение образцов 5-150, 5-100 и 5-050). Это, по-видимому, обусловлено тем, что энергия диссоциации моносилана гораздо меньше энергии диссоциации молекулярных азота и кислорода.

Практически не проявляющиеся в спектрах КРС полярные связи Si–N, Si–O, Si–H, N–H и другие проявляются в спектрах ИК поглощения, показанных на рис. 5. Во всех спектрах доминирует пик с положением  $850\text{--}860 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующий валентным колебаниям (stretching modes) связей Si–N [24]. Также во всех спектрах проявляются валентные колебания связей Si–O в виде особенностей с положением  $950\text{--}1050 \text{ cm}^{-1}$ . Известно, что частота этой моды сильно зависит от ближайшего окружения атомов кремния и кислорода, в частности от стехиометрического параметра в пленках  $\text{SiO}_x$  [24]. Как уже было отмечено выше, по данным РФЭС пленки оксинитрида кремния представляют собой систему типа твердого раствора замещения, состоящую из тетраэдров  $\text{SiO}_\nu\text{N}_\delta\text{Si}_\eta$ , где  $\nu + \delta + \eta = 4$ . Частота локальных деформационных колебаний Si–O-связей  $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$  при  $\nu = 4$  [18,25,26], а при росте параметров  $\delta$  и  $\eta$  частота этих колебаний понижается [27] и в нашем случае составляет  $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ . Итак, данные ИК спектроскопии подтверждают данные РФЭС.

Но в отличие от метода РФЭС, с помощью которого невозможно анализировать связи водорода, метод ИК поглощения позволяет анализировать эти связи. Доминирующими пиками, связанными с наличием водорода в пленках, являются пики, обусловленные валентными колебаниями Si–H-связей ( $2080\text{--}2220 \text{ cm}^{-1}$ ) и N–H-связей ( $\sim 3335 \text{ cm}^{-1}$ ). Если в последнем случае частота колебаний практически не зависит от ближайшего



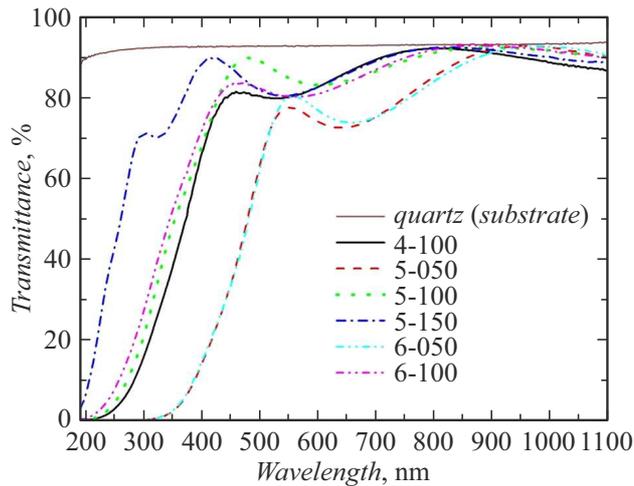
**Рис. 5.** Спектры ИК поглощения пленок  $a\text{--SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ :  $a$  — образцы с потоком азота 5 стандартных кубических сантиметров в минуту;  $b$  — образцы с потоком азота 4 и 6 стандартных кубических сантиметров в минуту.

окружения атома азота (положение пика находится в пределах  $3325\text{--}3350 \text{ cm}^{-1}$  [17,24,28]), то в случае Si–H-связей такая зависимость существенна. Так, в случае тетраэдра Si–Si<sub>3</sub>H, частота составляет  $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ , а в случае тетраэдров Si–Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и Si–SiH<sub>3</sub>, частота достигает  $2100\text{--}2120 \text{ cm}^{-1}$  [29]. В случае тетраэдров  $\text{SiSi}_\nu\text{N}_\delta\text{H}_\eta$ , где  $\nu + \delta + \eta = 4$ , частота также будет зависеть от всех трех параметров  $\nu$ ,  $\delta$  и  $\eta$ , и в нашем случае положение пика в различных образцах меняется от  $2080$  до  $2220 \text{ cm}^{-1}$ . Такая зависимость наблюдалась в пленках  $a\text{--SiN}_x\text{:H}$  при вариации стехиометрического  $x$  в широких пределах [30].

Стоит обратить внимание также на особенности, связанные с наличием деформационных (изгибных) колебаний (bending modes) различных связей. Это, прежде всего, связи Si–H [31] — слабый пик при  $670 \text{ cm}^{-1}$  и N–H [26] —  $1150 \text{ cm}^{-1}$ . Следует также отметить присутствие слабых пиков с положением  $1275$  и  $2970 \text{ cm}^{-1}$ , которые могут быть связаны с деформационными и валентными колебаниями C–H-связей соответственно [32]. Это говорит о том, что в пленках возможно наличие углерода в качестве фоновой примеси. Некоторые спектры, после вычета фона были разложены на составляющие пики (кривые Гаусса) с

**Таблица 2.** Концентрация водорода в различных химических связях в некоторых пленках  $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ 

Номер образца	Концентрация связей N–H, $10^{22} \text{ cm}^{-3}$	Концентрация связей Si–H, $10^{22} \text{ cm}^{-3}$
5-050	< 0.2	1.8
5-150	1.2	0.5

**Рис. 6.** Спектры пропускания в видимом диапазоне пленок  $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ ; для сравнения также приведен спектр пропускания подложки кварца.

использованием программы Fityk [33]. Анализ пиков показал, что при одинаковом потоке азота (рис. 5, *a*) рост мощности плазменного разряда приводит к тому, что уменьшается количество водорода в Si–H-связях и увеличивается его содержание в N–H-связях. Причем стоит напомнить, что для роста использовался азот, а источником водорода являлся моносилан. Водород, образовавшийся при диссоциации моносилана, насыщал оборванные связи азота. Толщина всех пленок составляла примерно 200 nm, для анализа концентрации водорода был применен метод, изложенный в работах [12,24], соответствующие сечения рассеяния были взяты из работ [34–36]. Данные по концентрации водорода для пленок 5-050 и 5-150 приведены в табл. 2.

На рис. 6 показаны спектры пропускания пленок, осажденных на прозрачных кварцевых подложках.

В спектрах пропускания пленок, выращенных на подложках из кварца, наблюдались особенности, связанные с интерференцией в спектральной области, в которой поглощение слабое. Известно, что край поглощения в стехиометрическом нитриде кремния составляет  $\sim 5 \text{ eV}$  ( $\sim 250 \text{ nm}$ ), а в аморфном кремнии край поглощения зависит от содержания водорода и варьируется от 1.5 до 2 eV [37]. В нашем случае в связи с наличием интерференции невозможно было точно определить спектральную зависимость коэффици-

ента поглощения и соответственно край поглощения. Тем не менее на рис. 6 видно, что менее прозрачны образцы 5-050 и 6-050 с наибольшим избытком кремния. А образец 5-150 самый прозрачный, в нем практически нет избыточного кремния. Эти данные коррелируют с данными РФЭС, спектроскопии КРС и ИК поглощения.

Данные спектральной эллипсометрии, показанные на рис. 7, подтвердили данные спектроскопии пропускания и отражения. Обратная задача эллипсометрии (получение оптических констант пленок из анализа эллипсометрических углов) решалась следующим образом. В однопленочной модели рассчитывались спектральные зависимости эллипсометрических углов  $\Psi(E)_{calc}$  и  $\Delta(E)_{calc}$ , которые подгонялись к экспериментальным зависимостям  $\Psi(E)_{exp}$  и  $\Delta(E)_{exp}$ . Минимизировалось отклонение рассчитанных значений от экспериментальных. Реальная часть показателя преломления пленок  $n$  приведена на рис. 7, *a*. Зная мнимую ( $k$ ) часть показателя преломления, можно определить коэффициент поглощения (показан на рис. 7, *b*) как  $\alpha = 4\pi k/\lambda$ , где  $\lambda$  — длина волны. В пленках твердых растворов  $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$  на оптические константы влияют многие факторы: избыточный кремний приводит к росту показателя преломления и коэффициента поглощения, а присутствие связей Si–O или Si–H приводит к уменьшению показателя преломления и коэффициента поглощения. Все это можно заключить из анализа данных спектральной эллипсометрии. В образцах 5-050 и 6-050 с максимальным содержанием избыточного кремния показатель преломления максимален (рис. 7, *a*), а край поглощения (рис. 7, *b*) смещен в низкоэнергетический диапазон до  $\sim 2\text{--}2.5 \text{ eV}$ . Как уже отмечалось, сдвиг края поглощения в аморфном гидрогенизированном кремнии может быть обусловлен влиянием водорода, но, помимо этого, может оказывать влияние и квантоворазмерный эффект. Известно, что при уменьшении размеров нанокластеров кремния край поглощения в них смещается в коротковолновую область [38,39]. К сожалению, невозможно разделить эти два эффекта, и информацию о размерах нанокластеров аморфного кремния в данных пленках может дать только электронная микроскопия. Как и из спектров пропускания, так и из спектральной зависимости коэффициента поглощения видно, что наименьшее поглощение наблюдается для образца 5-150 с минимальным содержанием избыточного кремния. Стоит также отметить, что в образцах 4-100 и 5-100 показатель преломления для энергии фотонов 2 eV заметно меньше значения 1.98 (показатель преломления для стехиометрического нитрида кремния). Это связано с тем, что в данных образцах концентрация Si–O-связей максимальна. Для образца 5-150 показатель преломления для энергии фотонов 2 eV составляет 1.96, что чуть меньше, чем показатель преломления для стехиометрического нитрида кремния; возможно, это связано с наличием N–H- и Si–H-связей.

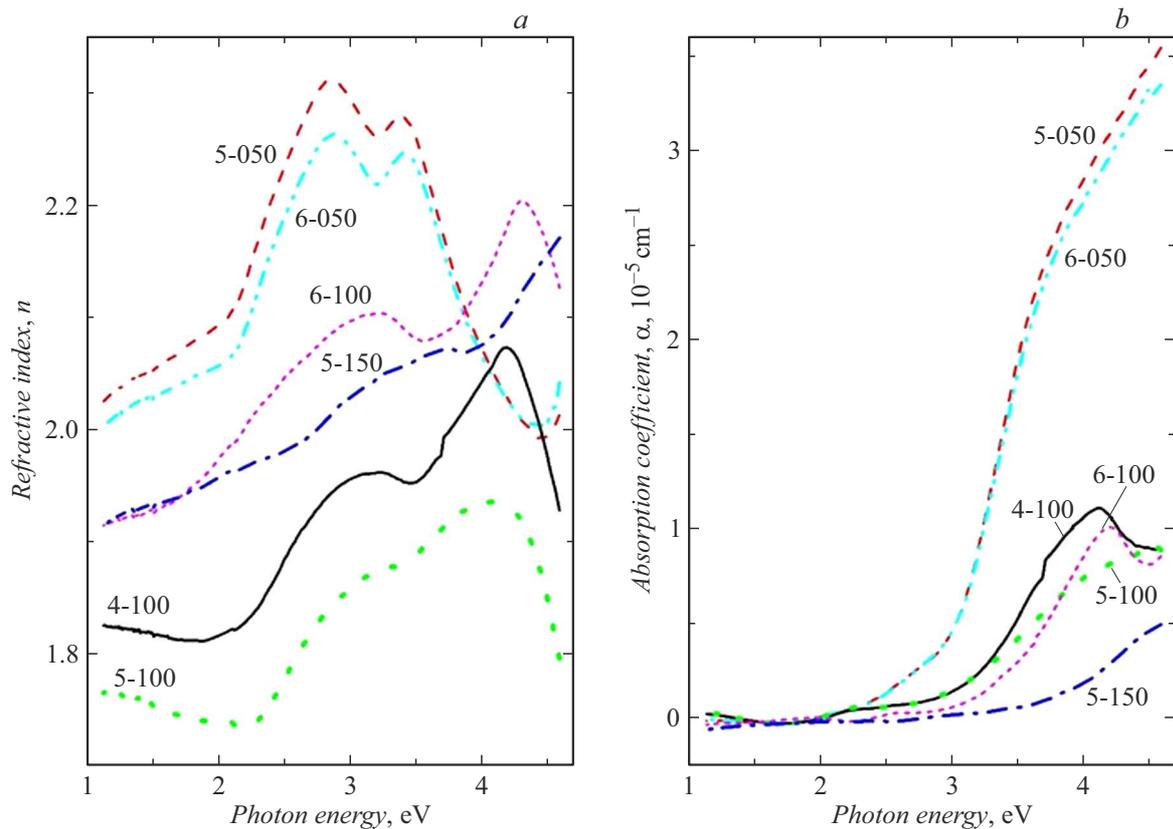


Рис. 7. Зависимости показателя преломления ( $n$ ) и коэффициента поглощения ( $\alpha$ ) от энергии фотона ( $E$ ) для пленок  $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ .

## Выводы

Было продемонстрировано, что при росте пленок  $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$  методом плазмохимического осаждения из смеси  $\text{SiH}_4(10\%)\text{Ar}(90\%)$  и  $\text{N}_2$  в присутствии остаточного кислорода в рабочих газовых смесях управлять их стехиометрическим составом можно не только изменением потока азота, но и изменением мощности плазменного разряда. С увеличением мощности генератора (частота 13.56 MHz) снижается содержание избыточного кремния, а также снижается концентрация кислорода в пленках. По-видимому, это связано с большей диссоциацией молекулярного азота при повышении мощности плазменного разряда и повышением концентрации активного азота. Таким образом, можно оптимизировать состав пленок  $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$  для улучшения их мемристорных свойств.

## Благодарности

Авторы благодарны А.Х. Антоненко за помощь в измерении спектров оптического эмиссионного излучения. Авторы благодарны В.Н. Кручинину за помощь в измерении и интерпретации данных эллипсометрии. Авторы выражают благодарность ЦКП „ВТАН“ НГУ за предоставленное оборудование для регистрации спектров комбинационного рассеяния света.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научно-го фонда, проект № 22-19-00369.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] A. Mehonic, A.L. Shluger, D. Gao, I. Valov, E. Miranda, D. Ielmini, A. Bricalli, E. Ambrosi, C. Li, J.J. Yang, Q. Xia, A.J. Kenyon. *Adv. Mater.*, **30**, 1801187 (2018).
- [2] M. Zackriya, H.M. Kittur, A. Chin. *Scientific Reports*, **7**, 42375 (2017).
- [3] T. Kawauchi, S. Kano, M. Fujii. *J. Appl. Phys.*, **124**, 085113 (2018).
- [4] T.J. Yen, A. Gismatulin, V. Volodin, V. Gritsenko, A. Chin. *Scientific Reports*, **9**, 6144 (2019).
- [5] T. Anutgan, M. Anutgan, I. Atilgan, B. Katircioglu. *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 053502 (2017).
- [6] S. Kim, S. Jung, M.-H. Kim, Y.-Ch. Chen, Y.-F. Chang, K.-Ch. Ryoo, S. Cho, J.-H. Lee, B.-G. Park. *Small*, **14**, 1704062 (2018).
- [7] T.J. Yen, A. Chin, V. Gritsenko. *Scientific Reports*, **10**, 2807 (2020).
- [8] V.A. Gritsenko, J.B. Xu, I.H. Wilson, R.M. Kwok, Y.H. Ng. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1054 (1998).

- [9] В.А. Гриценко. УФН, **178**, 727 (2008).
- [10] J. Fan, O. Kapur, R. Huang, S.W. King, C.H. de Groot, L. Jiang. AIP Advances, **8**, 095215 (2018).  
<https://doi.org/10.1063/1.5046564>
- [11] K. Leng, X. Zhu, Zh. Ma, X. Yu, J. Xu, L. Xu, W. Li, K. Chen. Nanomaterials, **12**, 311 (2022)
- [12] Электронный ресурс. Режим доступа:  
<http://xpspeak.software.informer.com/4.1/>
- [13] В.А. Гриценко, В.Н. Кручинин, И.П. Просвирин, Ю.Н. Новиков, А. Чин, В.А. Володин. ЖЭТФ, **156**, 1003 (2019).
- [14] Электронный ресурс. Режим доступа:  
<http://www.quases.com/products/quases-imfp-tp2m/>
- [15] M.A. Isaacs, J. Davies-Jones, P.R. Davies, S. Guan, R. Lee, D.J. Morgan, R. Palgrave. Mater. Chem. Front., **5**, 7931 (2021). <https://doi.org/10.1039/D1QM00969A>
- [16] В.Н. Кручинин, В.А. Володин, Т.В. Первалов, А.К. Герасимова, В.Ш. Алиев, В.А. Гриценко. Опт. и спектр., **124**, 777 (2018).
- [17] C. Doughty, D.C. Knick, J.B. Bailey, J.E. Spencer. J. Vacuum Sci. Technol. A, **17**, 2612 (1999).
- [18] А.Х. Антоненко, В.А. Володин, М.Д. Ефремов, Г.Н. Камаев, Д.В. Марин, П.С. Зазуля. Автометрия, **45**, 52 (2011).
- [19] R. Reiche, F. Yubero, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe. Surf. Sci., **457**, 199 (2000).
- [20] A.F. Zetsepin, D.A. Zetsepin, D.W. Boukhvalov, N.V. Gavrilov, V. Ya Shur, A.A. Esin. J. Alloys Compd., **728**, 759 (2017).
- [21] V.A. Gritsenko, A.V. Shaposhnikov, W.M. Kwok, H. Wong, G.M. Jidomirov. Thin Solid Films, **437**, 135 (2003).
- [22] P.M. Sylenko, A.M. Shlapak, S.S. Petrovska, O.Y. Khyzhun, Y.M. Solonin, V.V. Atuchin. Res. Chem. Intermed., **41**, 10037 (2015).
- [23] J.E. Smith, Jr., M.H. Brodsky, B.I. Crowder, M.I. Nathan, A. Pinczuk. Phys. Rev. Lett., **26**, 642 (1971).
- [24] G. Lucovsky, J. Yang, S.S. Chao, J.E. Tyler, W. Czubytyj. Phys. Rev. B, **28**, 3234 (1983).
- [25] P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky. J. Vacuum Sci. Technol. A, **4**, 689 (1986).
- [26] C.T. Kirk. Phys. Rev. B, **38**, 1255 (1988).
- [27] L.-N. He, T. Inokuma, S. Hasegawa. Jpn. J. Appl. Phys., **35**, 1503 (1996).
- [28] Т.Т. Корчагина, Д.В. Марин, В.А. Володин, А.А. Попов, М. Vergnat. ФТП, **43**, 1557 (2009).
- [29] M.H. Brodsky, M. Cardona, J.J. Cuomo. Phys. Rev. B, **16**, 3556 (1977).
- [30] H. Mäkel, R. Lüdemann. J. Appl. Phys., **92**, 2602 (2002).
- [31] Ю.К. Ундалов, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова. ФТП, **53**, 1547 (2019).
- [32] И.А. Аверин, А.А. Карманов, В.А. Мошников, И.А. Пронин, С.Е. Игошина, А.П. Сигаев, Е.И. Теруков. ФТТ, **57**, 2304 (2015).
- [33] M.J. Wojdyt. J. Appl. Crystallography, **43**, 1126 (2010).
- [34] А.В. Ржанов (ред.). *Нитрид кремния в электронике* (Наука, СО, Новосибирск, 1982)
- [35] H.J. Stein, H.A.R. Wegener. J. Electrochem. Soc., **124**, 908 (1977).
- [36] W.A. Lanford, M.J. Rand. J. Appl. Phys., **49**, 2473 (1978).
- [37] G.D. Cody, B. Abeles, C.R. Wronski, R.B. Stephens, B. Brooks. Sol. Cells, **2**, 227 (1980).
- [38] S. Furukawa, T. Miyasato. Phys. Rev. B, **38**, 5726 (1988).
- [39] H. Rinnert, M. Vergnat, A. Burneau. J. Appl. Phys., **89**, 237 (2001).