

05.08.09

Природа дефектов, ответственных за красный сдвиг края фундаментального поглощения и увеличение показателя преломления облученного Si_3N_4

© В.А. Гриценко^{1,2}, Ю.Н. Новиков^{1,*}, А.А. Гисматулин¹

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

* E-mail: nov@isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 17 октября 2025 г.

В окончательной редакции 5 ноября 2025 г.

Принята к публикации 5 ноября 2025 г.

Методом фотоэлектронной спектроскопии и инфракрасного поглощения изучаются атомное строение облученного ионами бора (B^+) аморфного нитрида кремния Si_3N_4 . Облучение ионами B^+ сопровождается красным смещением края фундаментального поглощения Si_3N_4 . Облучение ионами B^+ приводит к уширению атомного Si 2s-уровня в направлении меньших энергий, что указывает на образование кремний–кремниевых (Si–Si) связей. Образование Si–Si связей за счет расщепления уровней связующих и анти-связующих орбиталей приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и увеличению показателя преломления.

Ключевые слова: Si_3N_4 , облучение, ионы бора, дефекты, Si–Si связи.

DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62137.281-25

1. Введение

Аморфный оксид кремния (SiO_2) и аморфный нитрид кремния (Si_3N_4) являются двумя ключевыми диэлектриками в микроэлектронике [1]. Термический SiO_2 на кремнии имеет низкую плотность ловушек на поверхности и в объеме и поэтому используется в качестве подзатворного диэлектрика в МДП-транзисторах [1]. В то же время, Si_3N_4 обладает высокой концентрацией (10^{18} – 10^{21} cm^{-3}) глубоких ($\approx 1.5 \text{ eV}$) электронных и дырочных ловушек [1–3], на которые может захватываться заряд и хранится десять лет при 85°C . Этот эффект используется в современной флэш-памяти на основе TANOS-структур ($\text{TaN}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Si}_3\text{N}_4-\text{SiO}_2-\text{Si}$) [4,5]. В качестве электронных и дырочных ловушек в Si_3N_4 рассматриваются различные дефекты: оборванные связи кремния и азота [6,7], кремний–кремниевая связь (Si–Si связь) [8–11] и др. Для понимания и оптимизации работы флэш-памяти важно знать природу ловушек в Si_3N_4 .

В работе [12] установлено, что край фундаментального поглощения в Si_3N_4 , облученного ионами неона смещается в направлении низких энергий на 0.5 – 1.0 eV в зависимости от технологии синтеза. Отжиг Si_3N_4 при 700°C приводит к обратному смещению края поглощения в направлении высоких энергий. В статье [12] указывается, что смещение края поглощения при облучении обусловлено разупорядочением структуры нитрида кремния. В работе [13] исследованы процессы накопления/стекаания разряда в нитриде кремния,

облученном ионами бора и фосфора. Природа дефектов, возникающих при облучении в работах [12,13], не изучалась.

Цель работы настоящей работы — установление природы дефектов в облученном Si_3N_4 ионами B^+ , влияющих на оптические свойства Si_3N_4 — край фундаментального поглощения и показатель преломления.

2. Методика эксперимента

Аморфные пленки Si_3N_4 синтезированы из смеси силана SiH_4 и аммиака NH_3 при температуре 850°C в соотношении $\text{SiH}_4/\text{NH}_3 = 1/100$. Si_3N_4 облучался ионами B^+ с энергией 100 keV и с дозой $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Отжиг облученного Si_3N_4 осуществлялся в атмосфере азота при температуре 700°C в течение 30 min . Для исследования фотоэлектронных спектров пленки Si_3N_4 толщиной 100 nm были осаждены на кремний n -типа с ориентацией (100). Рентгеновские фотоэлектронные спектры были измерены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре (XPS) SPECS с монохроматическим излучением $\text{Al } K_\alpha$ ($E = 1486.74 \text{ eV}$). Для оптических измерений Si_3N_4 осаждался на сапфировые подложки. Толщина и показатель преломления пленок Si_3N_4 измерялась с помощью эллипсометра на длине волны 632.8 nm . Оптические спектры отражения и пропускания измерялись на спектрометре СФ-56 (ЛОМО-Спектр, Санкт-Петербург, Россия). Инфракрасные спектры пропускания были измерены на Фурье-спектрометре ФТ-801 (SIMEX, Россия).

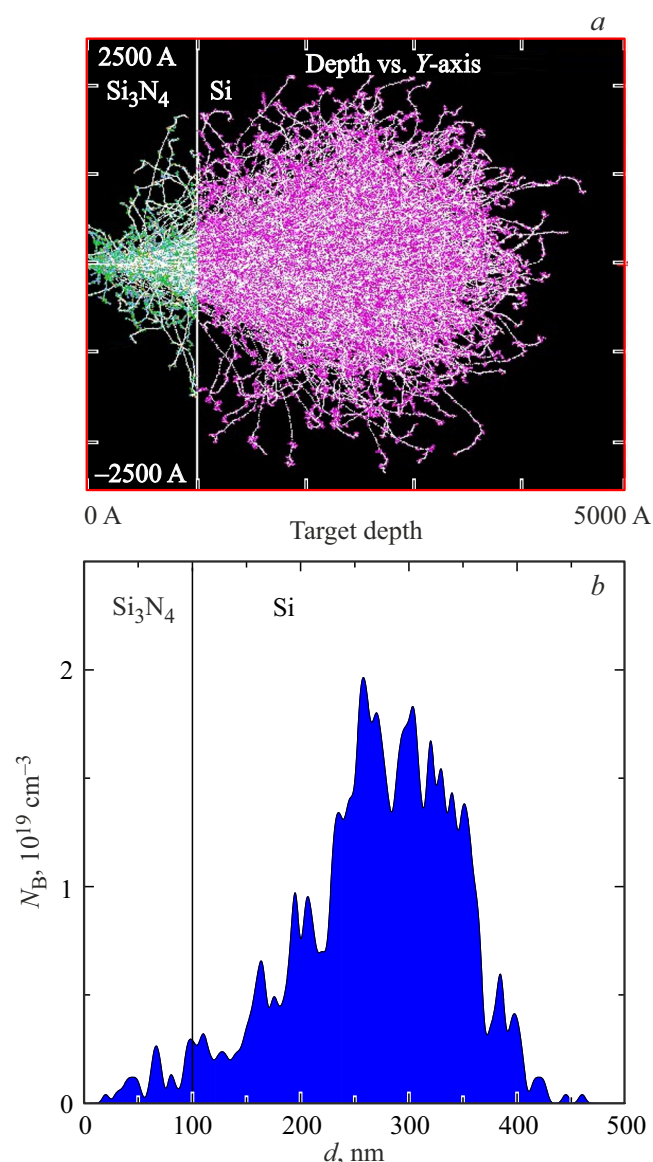


Рис. 1. *a* — рассчитанные треки 1000 ионов B^+ в структуре Si_3N_4/Si (белый цвет). Столкновение B^+ с азотом в Si_3N_4 (зеленый цвет). Столкновение ионов B^+ с Si в подложке (розовый цвет); *b* — пространственное распределение ионов B^+ в Si_3N_4 после ионной имплантации. Энергия имплантации составляет 100 keV, доза имплантации $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

3. Распределение бора и дефектов в облученном Si_3N_4

Расчет распределения имплантированного B^+ в системе Si_3N_4/Si -подложка проводился с помощью программы STRIM-2013. При расчете были использованы следующие параметры: толщина Si_3N_4 100 nm с плотностью 3.44 g/cm^3 , толщина Si-подложки 400 nm. Была рассчитана имплантация 1000 ионов B^+ с энергией 100 keV. Угол имплантации составлял 0 градусов. Результаты расчетов представлены на рис. 1. Рассчитанные треки ионов бора после имплантации представлены на рис. 1, *a*.

На рис. 1, *b* показано пространственное распределение ионов B^+ в Si_3N_4 после ионной имплантации с энергией 100 keV при дозе имплантации $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Из распределения ионов B^+ в Si_3N_4 после ионной имплантации (рис. 1, *b*) видно, что основная часть ионов B^+ уходит в кремниевую подложку.

4. Оптические свойства облученного Si_3N_4

Спектры пропускания Si_3N_4 на сапфировой подложке, до и после облучения ионами B^+ , представлены на рис. 2.

Облучение ионами B^+ сопровождается уменьшением пропускания облученного Si_3N_4 в диапазоне энергий 3.5–6.0 eV. Спектральная зависимость края фундаментального поглощения исходной и облученной пленки Si_3N_4 представлена на рис. 3. Спектры дисперсии оптического поглощения α позволяют оценить величину запрещенной зоны как энергию фотона, при которой α составляет 10^4 cm^{-1} (так называемую оптическую щель E_{04}) (рис. 3). Видно, что для исходных и облученных пленок дозами $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, значения E_{04} составляют 5.2 и 4.8 eV соответственно.

Аналогичный низкоэнергетический сдвиг края фундаментального поглощения наблюдается при обогащении нестехиометрического SiN_x кремнием [14,15]. Также нами были рассчитаны спектры оптического поглощения (сплошные линии на рис. 3) с использованием правила Урбаха [16]: $\alpha = \alpha_0 \exp((h\omega - E_{04})/E_U)$, где α_0 и E_U (энергия Урбаха) параметры модели. Согласие с экспериментом было получено при следующих параметрах

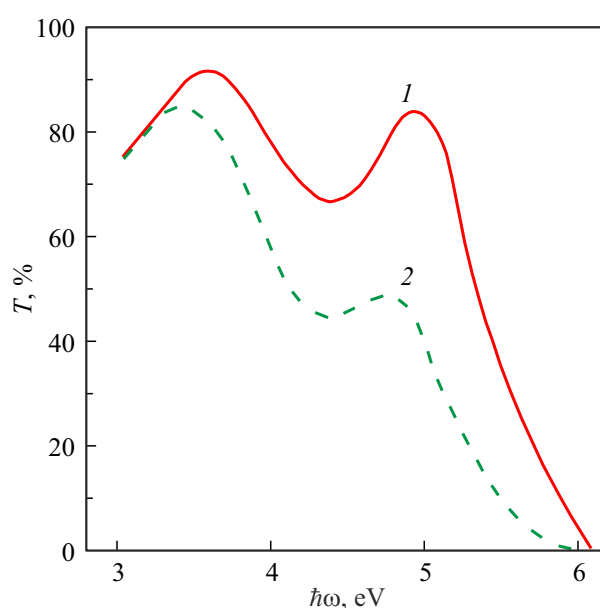


Рис. 2. Спектры пропускания Si_3N_4 на сапфировой подложке: 1 — исходный Si_3N_4 , 2 — после облучения ионами B^+ дозой $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

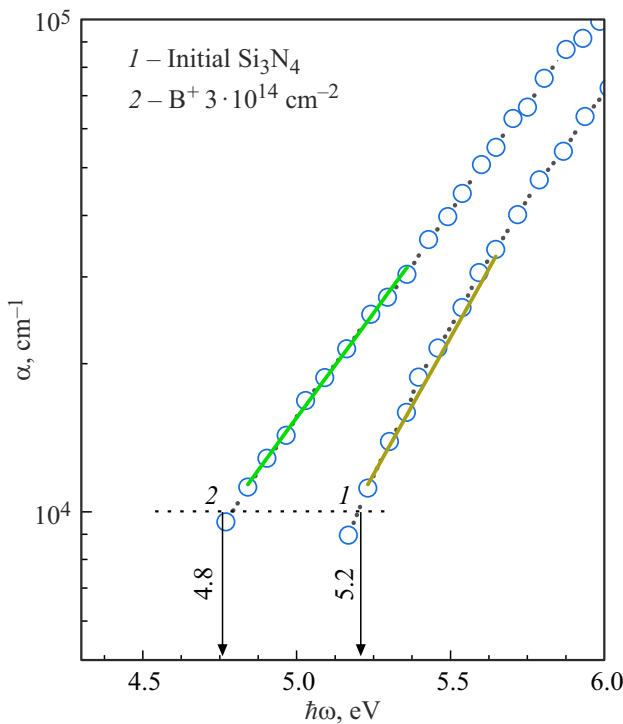


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента поглощения Si_3N_4 , 1 — исходного и 2 — после облучения ионами B^+ (кружки). Сплошные линии — спектральная зависимость коэффициента поглощения $\text{Si}-3\text{N}_4$ рассчитанная по правилу Урбаха.

рах: $\alpha_0 = 9.7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $E_U = 0.39 \text{ eV}$ при $E_{04} = 5.2 \text{ eV}$; $E_U = 0.55 \text{ eV}$ при $E_{04} = 4.8 \text{ eV}$. Расчеты показывают, что с увеличением дозы облучения Si_3N_4 ионами B^+ значение E_U увеличивается. Увеличение E_U свидетельствует об увеличении разупорядочности в облученном ионами B^+ Si_3N_4 . Таким образом, с ростом дозы облучения пленки нитрида кремния ионами B^+ наблюдается смещение края оптического поглощения в длинноволновую область спектра. Ранее низкоэнергетический сдвиг края фундаментального поглощения наблюдался при облучении нитрида кремния ионами неона и протонами [12].

Спектры отражения Si_3N_4 , облученного ионами B^+ , на кремнии представлены на рис. 4.

Показатель преломления кремниевой подложки больше, чем у пленки Si_3N_4 . В этом случае минимум отражения (от просветляющего покрытия) соответствует минимальной толщине, кратной четверти длины волны:

$$n(\lambda)d = \frac{m + 1/2}{2} \lambda, \quad (1)$$

максимум в отражении (минимум в пропускании):

$$n(\lambda)d = \frac{m}{2} \lambda, \quad (2)$$

где λ — длина волны, m — порядок интерференции, d — толщина Si_3N_4 , определенная нами с помощью

эллипсометрии. Осцилляции коэффициента отражения обусловлены интерференцией.

Спектральная зависимость показателя преломления Si_3N_4 , облученного ионами B^+ , представлена на рис. 5. Облучение Si_3N_4 ионами B^+ приводит к вертикальному смещению спектра $n(\hbar\omega)$ в область больших значений. Увеличение дозы облучения сопровождается увеличением показателя преломления аналогично тому, что наблюдается при обогащении нестехиометрического

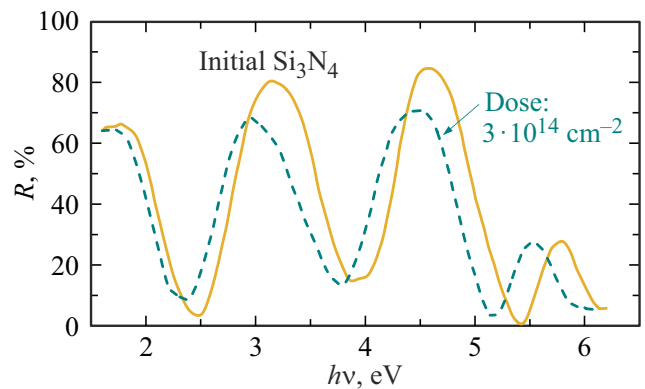


Рис. 4. Спектры отражения Si_3N_4 , облученного ионами B^+ на кремниевой подложке: сплошная линия — исходный Si_3N_4 , пунктирная линия — Si_3N_4 после имплантации ионов B^+ с энергией 100 keV при дозе $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

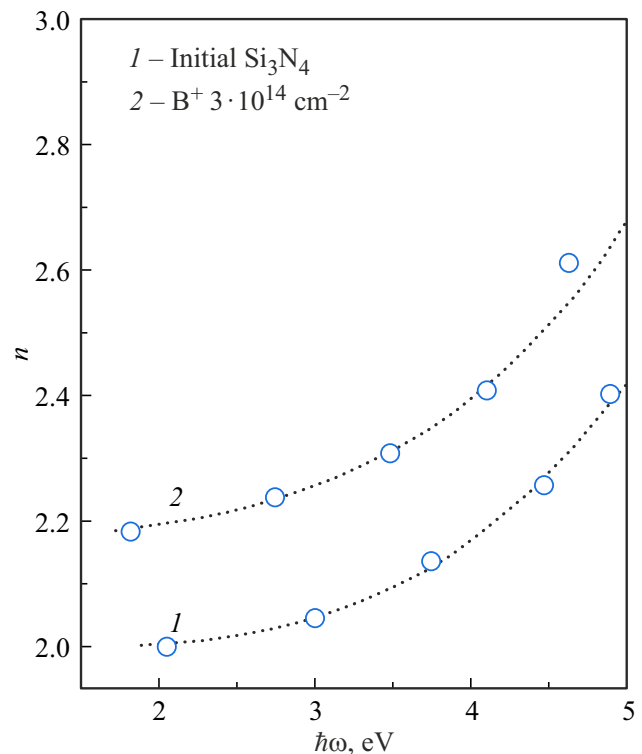


Рис. 5. Спектральная зависимость показателя преломления n Si_3N_4 : 1 — до облучения, 2 — после облучения ионами B^+ с дозой $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

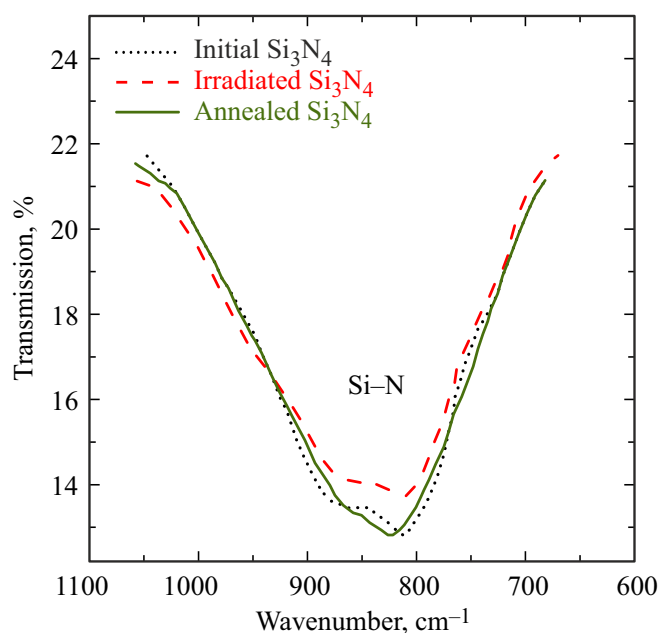
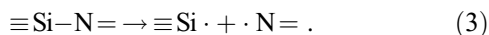


Рис. 6. Спектр инфракрасного пропускания исходных пленок Si_3N_4 и Si_3N_4 , облученных ионами B^+ (доза $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) до и после последующего отжига.

SiN_x избыточным кремнием [17]. Увеличение показателя преломления пленки в результате облучения, обусловлено появлением высокой концентрации Si–Si связей в пленке Si_3N_4 , что эквивалентно образованию нестехиометрического нитрида кремния SiN_x , обогащенного кремнием.

Спектры инфракрасного пропускания облученного Si_3N_4 на кремниевой подложке до и после отжига показаны на рис. 6. Валентные колебания Si–N связи имеют минимум пропускания вблизи 850 cm^{-1} ($\approx 12 \mu\text{m}$). При облучении Si_3N_4 ионами B^+ показатель пропускания увеличивается при 850 cm^{-1} .

Увеличение интенсивности инфракрасного поглощения валентных колебаний Si–N связей в Si_3N_4 , имплантированным ионами B^+ (см. рис. 6) указывает на разрыв Si–N связей по реакции:



В результате разрыва $\equiv \text{Si}-\text{N}=\$ связи образуется парамагнитный трижды координированный атом кремния с неспаренным электроном $\equiv \text{Si}\cdot$ и парамагнитный дважды координированный атом азота с неспаренным электроном $\cdot \text{N}=\$. Из рис. 6 следует, что при облучении Si_3N_4 ионами B^+ , около одного процента Si–N связей разрывается по реакции (3). Отжиг сопровождается возвращением спектров к исходному состоянию (рис. 6). Такое поведение инфракрасных спектров пропускания можно объяснить разрывом Si–N связей при облучении Si_3N_4 и последующим восстановлением Si–N связей при отжиге.

5. Фотоэлектронная спектроскопия облученного Si_3N_4

На рис. 7 представлены экспериментальные фотоэлектронные спектры Si 2s состояний для Si, Si_3N_4 , имплантированного ионами B^+ и исходного Si_3N_4 . Облучение ионами B^+ Si_3N_4 сопровождается уширением и сдвигом спектра Si 2s в сторону меньших энергий (рис. 7). Для разложения Si 2s спектров предполагалось, что пять тетраэдров $\text{SiN}_\nu\text{Si}_{4-\nu}$ (где $\nu = 0, 1, 2, 3, 4$) вносят вклад в спектр Si 2s состояния, и эти вклады представлены в виде суммы функций Гаусса и Лоренца (GL) [18].

Сначала были определены энергетическое положение (E_ν) и ширина (σ_ν) состояния Si 2s для Si (тетраэдр SiSi_4) — $E_0 = 151 \text{ eV}$ и $\sigma_0 = 2 \text{ eV}$ [19] и Si_3N_4 (тетраэдр SiN_4) — $E_4 = 152.6 \text{ eV}$ и $\sigma_4 = 2.8 \text{ eV}$ [20]. Положения и ширины промежуточных трех функций GL состояний Si 2s (E_ν и σ_ν , где $\nu = 1, 2, 3$) для тетраэдров SiN_1Si_3 , SiN_2Si_2 и SiN_3Si_1 были определены линейной интерполяцией значений $E_0(\sigma_0)$, $E_4(\sigma_4)$ с использованием числа атомов кремния в качестве параметра. Разложение спектров Si 2s на рис. 7, которые показаны сплошными

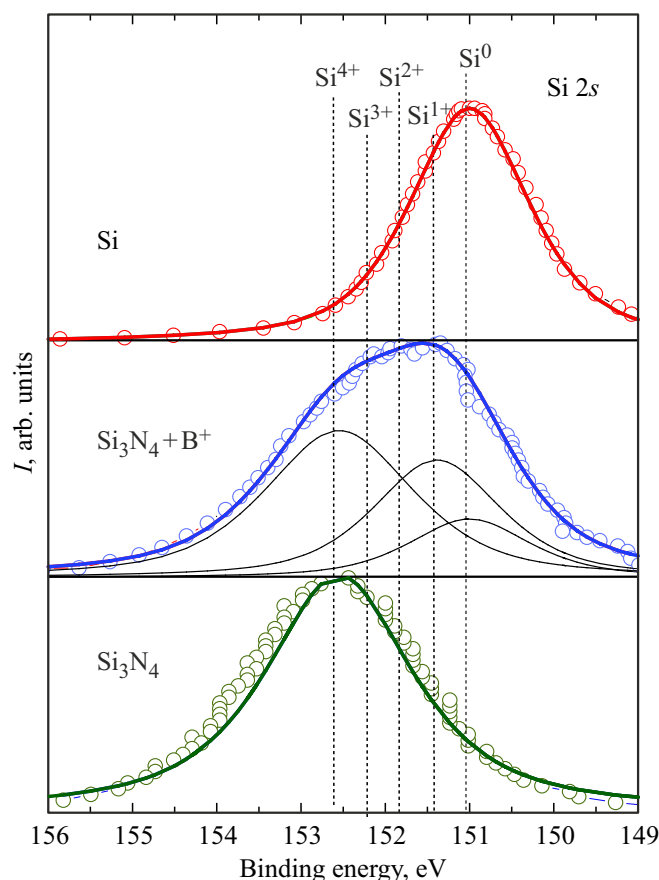


Рис. 7. Экспериментальные РФЭС-спектры уровня (кружки) ионно-имплантированного Si, исходной пленки Si_3N_4 и результат их разложение (сплошные линии). Обозначения Si^{4+} , Si^{3+} , Si^{2+} , Si^{1+} и Si^0 указывают на вклады в спектр Si 2s от пяти тетраэдров $\text{SiN}_\nu\text{Si}_{4-\nu}$, где $\nu = 0, 1, 2, 3, 4$.

линиями, осуществлялось по формуле [18]:

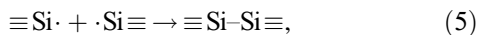
$$I(E) = \sum_{v=4}^4 W_v \left[(1 - \chi) \exp\left(\frac{-4 \ln(2)(E - E_v)^2}{\sigma_v^2}\right) + \frac{\chi}{1 + 4 \frac{(E - E_v)^2}{\sigma_v^2}} \right], \quad (4)$$

где $I(E)$ — расчетный спектр, E — энергия, χ — параметр смешивания функции GL, W_v — вклад в спектр Si 2s тетраэдров $\text{SiN}_v\text{Si}_{4-v}$ ($v = 0, 1, 2, 3, 4$). Значения W_v были выбраны из наилучшего согласия экспериментального и расчетного спектров. Величина $\chi = 0.6$ для облученных Si_3N_4 и Si, и $\chi = 0.75$ для исходного Si_3N_4 . Разложение спектра Si 2s Si_3N_4 , облученного ионами B^+ , показало, что основной вклад в спектр Si 2s вносят тетраэдры SiSi_4 , SiSi_3N и SiN_4 (рис. 7). Расчет показывает, что уширение уровня Si 2s при облучении ионами B^+ связано с образованием Si—Si связей в Si_3N_4 .

6. Обсуждение результатов

Облучение Si_3N_4 ионами B^+ сопровождается низкоэнергетическим сдвигом края фундаментального поглощения и увеличением показателя преломления. В результате разрыва связи $\equiv\text{Si}-\text{N}=\text{}$ при облучении, согласно реакции (2), образуются два собственных парамагнитных комплементарных дефекта: трехкоординированный атом кремния с неспаренным электроном $\equiv\text{Si}\cdot$ и двухкоординированный атом азота с неспаренным электроном $\cdot\text{N}=\text{}$. Об этом свидетельствует уменьшение коэффициента поглощения колебательных спектров в инфракрасной области спектра. В работе [21] показано, что обогащение нитрида кремния избыточным кремнием приводит к увеличению коэффициента поглощения и уменьшению величины запрещенной зоны. Увеличение показателя преломления и низкоэнергетический сдвиг края фундаментального поглощения облученного Si_3N_4 обусловлены образованием Si—Si связей. На образование Si—Si связей в облученном Si_3N_4 непосредственно указывает уширение атомного уровня Si 2s и смещение спектра в область низких энергий, т.е. в сторону состояний кремния.

После облучения Si_3N_4 парамагнитные дефекты $\equiv\text{Si}\cdot$ и $\cdot\text{N}=\text{}$ рекомбинируют попарно согласно реакциям:



В результате рекомбинации парамагнитных дефектов $\equiv\text{Si}\cdot$ и $\cdot\text{N}=\text{}$ в облученном Si_3N_4 образуются диамагнитные связи Si—Si и N—N. Образование связей Si—Si приводит к сужению ширины запрещенной зоны (рис. 8). Уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением обогащения SiN_x кремнием наблюдалось в работах [22,23]. Верх валентной зоны SiN_x образован в основном атомными Si 3p-орбиталями, соответствующими

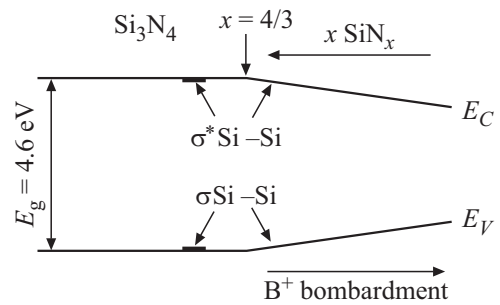
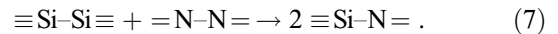


Рис. 8. Схематическое изображение уменьшения ширины запрещенной зоны SiN_x и облученного Si_3N_4 благодаря образованию в процессе облучения Si—Si связей.

связывающим σ -орбиталям Si—Si связей, а смещение E_V в сторону больших энергий объясняется увеличением энергии этих орбиталей с ростом концентрации вакансий азота (рис. 8).

Как показывают квантово-химические расчеты электронной структуры, сдвиг края поглощения SiN_x вызван смещением края зоны проводимости E_C и потолка валентной зоны E_V в запрещенную зону [8,10,11]. Связывающие и разрыхляющие орбитали Si—Si связи расположены вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости Si_3N_4 . Смещение E_C и E_V в направлении запрещенной зоны приводит к низкоэнергетическому сдвигу края фундаментального поглощения. Другими словами, увеличение концентрации Si—Si связей в процессе облучения, вследствие снятия вырождения, приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны нитрида кремния (рис. 8).

Показатель преломления Si в ИК-области спектра составляет ≈ 3.9 [24], а показатель преломления Si_3N_4 составляет ≈ 2 [25]. Следовательно, увеличение числа связей Si—Si в SiN_x приводит к увеличению показателя преломления (рис. 5). При отжиге облученного Si_3N_4 взаимодействие связей Si—Si и N—N происходит согласно реакции:



Об этом свидетельствует уменьшение коэффициента пропускания облученного Si_3N_4 в инфракрасной области спектра на длине волны 850 cm^{-1} в процессе отжига (рис. 6).

7. Заключение

Исследовано влияние облучения ионами B^+ на структуру и оптические свойства аморфного Si_3N_4 . Облучение ионами B^+ приводит к смещению края фундаментального поглощения в красную область спектра и увеличению показателя преломления Si_3N_4 . Последующий отжиг приводит к исчезновению радиационных дефектов в облученном Si_3N_4 .

Финансирование работы

Работа поддержана гос. заданием Института Физики Полупроводников СО РАН № FWGW-2025-0010.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.А. Гриценко. Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП структурах. Наука, М. (1993). 278 с.
- [2] L. Hückmann, J. Cottom, J. Meyer. Adv. Phys. Res. **3**, 2300109 (2024).
- [3] C. Wilhelmer, D. Waldhör, L. Cvitkovich, D. Milardovich, M. Walzl, T. Grasse. Phys. Rev. B **110**, 045201 (2024).
- [4] A. Goda. Electronics **10**, 3156 (2021).
- [5] A. Padovani, A. Arreghini, L. Vandelli, L. Larcher, G. Van den Bosch, P. Pavan, J. Van Houdt. IEEE Trans. Electron Devices **58**, 3147 (2011).
- [6] W.L. Warren, P.M. Lenahan. Phys. Rev. B **42**, 1773 (1990).
- [7] W.L. Warren, P.M. Lenahan, S.E. Curry. Phys. Rev. Lett. **65**, 207 (1990).
- [8] A.A. Karpushin, A.N. Sorokin, V.A. Gritsenko. JETP Letters **103**, 3, 171 (2016).
- [9] V.A. Gritsenko, N.V. Perevalov, O.M. Orlov, G.Ya. Krasnikov. Appl. Phys. Lett. **109**, 06294 (2016).
- [10] L. Martín-Moreno, E. Martínez, J.A. Vergés, F. Yndurain. Phys. Rev. B **35**, 9683 (1987).
- [11] J.F. Justo, F. de Brito Mota, A. Fazzio. Phys. Rev. B **65**, 073202 (2002).
- [12] H.J. Stein. J. Appl. Phys. **47**, 8, 3421 (1976).
- [13] G. Li, H. San, X.-Y. Chen. J. Appl. Phys. **105**, 124503 (2009).
- [14] O. Debieu, R.P. Nalini, J. Cardin, X. Portier, J. Perrière, F. Gourbilleau. Nanoscale Res. Lett. **8**, 31 (2013).
- [15] R. Karcher, L. Ley, R.L. Johnson. Phys. Rev. **8**, 30, 1896 (1984).
- [16] O.V. Rambadey, A. Kumar, A. Sati, P.R. Sagdeo. ACS Omega **6**, 32231 (2021).
- [17] F. Tiour, B. Benyahia, N. Brihi, A. Sari, Br. Mahmoudi, A. Manseri, A. Guenda. Appl. Phys. A **126**, (2020) 59.
- [18] V. Jaina, M.C. Biesingerb, M.R. Linford. Appl. Surf. Sci. **447**, 548 (2018).
- [19] <http://xpsdatabased/silicon-si-z14>
- [20] I. Hoflijk, A. Vanleenhove, I. Vaesen, C. Zborowski, K. Artyushkova, T. Conard. Surf. Sci. Spectra **29**, 014013 (2022).
- [21] G. Heinricha, I. Höger, M. Bähr, K. Stolberg, T. Wütherich, M. Leonhardt, A. Lawrenz, G. Gobsch. Energy Procedia **27**, 491 (2012).
- [22] H.H. Nguyen, R. Jayapal, N.S. Dang, V.D. Nguyen, T.T. Trinh, K. Jang, J. Yi. Microelectron. Eng. **98**, 34 (2012).
- [23] I. Guler. ECS J. Solid State Sci. Technol. **12**, 046002 (2023).
- [24] <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Si&page=Schinke>.
- [25] https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_nitride.

Редактор А.Н. Смирнов