

©1994 г.

АНАЛИЗ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ СПЛАВОВ α -SiN_r:H С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДУКЦИОННОЙ МОДЕЛИ

*Б.Г.Будагян, А.А.Айвазов, Д.А.Стряхилев, В.Х.Кудоярова**

Московский государственный институт электронной техники, 103498,
Москва, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия

(Получена 24 ноября 1993 г. Принята к печати 30 ноября 1993 г.)

Измерены спектры ИК поглощения образцов α -SiN_r:H, полученных разложением газовой смеси (10%SiH₄ + 90%H₂) + NH₃ в плазме тлеющего разряда. Рассмотрено влияние состава и локального окружения на силу осциллятора полос, обусловленных колебаниями растяжения связей Si-H и Si-N. При помощи индукционной модели построены зависимости частоты колебаний растяжения связи Si-H от состава для различных вариантов локального окружения. Разложение полосы, соответствующей моде растяжения Si-H, на пики и сопоставление их частот с расчетными значениями позволяют обнаружить неоднородности состава в α -SiN_r:H.

1. Введение

Аморфные пленки α -SiN_r:H различного состава находят широкое применение в микроэлектронике и в последние годы привлекают пристальное внимание исследователей [1]. Известны многочисленные работы по инфракрасной (ИК) спектроскопии сплавов α -SiN_r:H, результаты которых позволили идентифицировать основные особенности в спектрах ИК поглощения α -SiN_r:H [2-6].

В настоящей работе мы уделяем особое внимание зависимостям сил осциллятора моды растяжения (stretching mode) связей Si-N и Si-H от локального окружения состава пленки. Форма полосы, соответствующей колебаниям растяжения Si-H; анализируется с использованием известной индукционной модели [7,8].

2. Описание модели и результаты расчетов

Как было установлено в работе [7], частота колебаний растяжения Si-H в α -SiN_r:H изменяется от 1985 до 2010 см⁻¹, когда концентрация водорода в пленке возрастает от 1 до 18 ат%. Этот сдвиг частоты может

быть описан количественно при помощи индукционной модели [7], согласно которой частота колебаний зависит как от локального окружения связи Si-H, так и от среднего состава материала.

Обычно, когда анализируются ИК спектры тройных сплавов $a\text{-Si}X_r\text{:H}$ (где $X = \text{O, N, C}$), полоса, обусловленная колебаниями растяжения Si-H, представляется как суперпозиция нескольких пиков [8,9]. Каждому пику соответствует 0, 1, 2 или 3 атома X в ближайшем окружении связи Si-H. Однако, как показал анализ ИК спектров сплавов $a\text{-SiO}_r\text{:H}$, такой подход позволяет описать изменение формы полосы в широком диапазоне составов, только если учтена зависимость частот пиков от состава среды [10].

Расчет этих зависимостей основан на использовании эмпирического соотношения между частотой (волновым числом) ν колебаний растяжения Si-H и суммой эффективных электроотрицательностей атомов, составляющих ближайшее окружение связи Si-H [8]:

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = 1630 + 46 \sum_j X_{A_j}, \quad (1)$$

где X_{A_j} — эффективная электроотрицательность j -го соседа группы SiH. Особенность данной модели заключается в том, что величина X_{A_j} учитывает влияние атомов, образующих вторую координационную сферу группы SiH. При этом их электроотрицательность приравнивается «электроотрицательности среды», которая в свою очередь зависит от состава,

$$X_{A_j} = [X_j X_m^k]^{1/(1+k)}, \quad (2)$$

$$X_m = [X_{\text{Si}} X_{\text{N}}^r X_{\text{H}}^q]^{1/(1+r+q)}. \quad (3)$$

Здесь X_j — электроотрицательность j -го соседа группы SiH, X_m — электроотрицательность среды для состава $a\text{-SiN}_r\text{:H}_q$. Величины $X_{\text{S}}, X_{\text{N}}, X_{\text{H}}$ равны 2.62, 4.49 и 3.55 соответственно [8]. Параметр k есть координационное число без единицы j -го соседа (2 — для атома N и 3 — для Si). Согласно [7,8], величина X_m отражает средний состав пленки. Однако, учитывая локальную природу колебаний растяжения Si-H, логичнее было бы считать, что величина X_m соответствует среднему составу в пределах нескольких координационных сфер группы SiH. Это предположение будет использовано далее для идентификации микронеоднородностей по ИК спектрам.

В качестве ближайших соседей связи Si-H рассматривались только атомы Si и N. В этом случае X_{A_j} может принимать два значения:

$$X_A^{\text{N}} = [X_{\text{N}} X_m^2]^{1/3}, \quad (4)$$

$$X_A^{\text{Si}} = [X_{\text{Si}} X_m^3]^{1/4}. \quad (5)$$

Для $\sum_j X_{A_j}$ возможны четыре варианта:

$$\sum X_A = n X_A^{\text{N}} + (3 - n) X_A^{\text{Si}}, \quad (6)$$

где n — целое от 0 до 3.

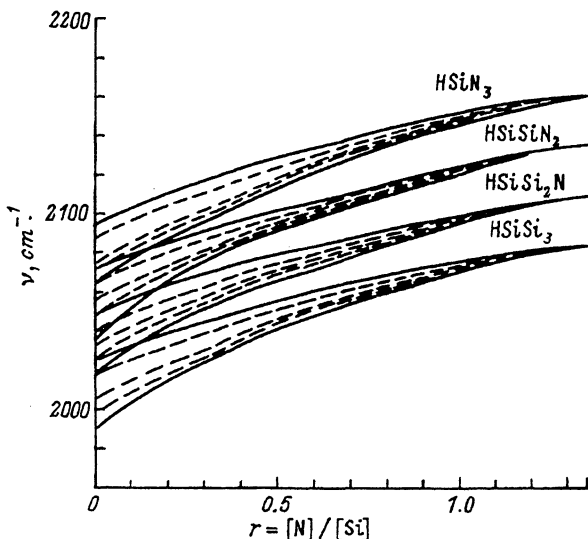


Рис. 1. Частоты колебаний растяжения $\text{HSi}_{3-n}\text{N}_n$ в зависимости от содержания азота, r , и водорода, q , рассчитанные по формулам (1)–(6).

В каждом семействе кривые сверху вниз соответствуют $q = 0.00, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60$.

На рис. 1 показаны результаты расчетов частот колебаний растяжения $\text{HSi}_{3-n}\text{N}_n$ с использованием соотношений (1)–(6) в зависимости от величин r и q . При этом величина r изменялась от 0 до 1.33 (нитрид кремния), а q — от 0 до 0.6. Как видно из рисунка, все моды сдвигаются в сторону высоких частот при увеличении концентрации азота и водорода, однако влияние концентрации водорода становится незначительным для сплавов с $r > 1$ и практически отсутствует в случае $r = 1.33$. Мы также рассчитали вероятности образования структур $\text{HSi}_{3-n}\text{N}_n$ в модели случайного связывания [10] как функции r (рис. 2) и определили частоты колебаний растяжения $\text{HSi}_{3-n}\text{N}_n$, соответствующие r_{max} , при котором вероятность максимальна. Как видно из табл. 1, наши вычисления согласуются с экспериментальными данными других авторов. По диапазону значений во втором столбце табл. 1 можно судить о степени влияния концентрации водорода на частоту колебаний растяжения Si–H для различных вариантов локального окружения.

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные величины частот колебаний растяжения $\text{HSiSi}_{3-n}\text{N}_n$. Расчет частот колебаний проводился для составов пленки, указанных в последнем столбце таблицы

Структура	Частота колебаний ν , cm^{-1}		r_{max}
	Эксперимент	Расчет	
HSiSi_3	1985÷2010*	[7]	0
HSiSi_2N	2060	[4]	0.45
HSiSiN_2	2110÷2120	[12]	0.90
HSiSiN_3	2172	[10]	1.33

Примечание. * — для $a\text{-Si:H}$

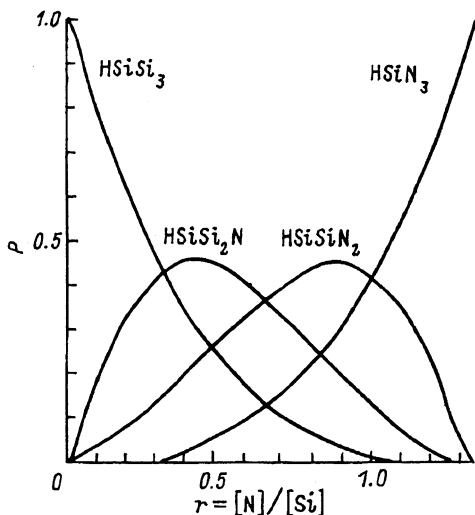


Рис. 2. Вероятности образования структур $\text{HSi}_{3-n}\text{N}_n$ (P), рассчитанные в приближении случайного связывания.

Разброс частот колебаний растяжения $\text{HSi}_{3-n}\text{N}_n$ (табл. 1, рис. 1) для структур с $n = 0.1$ вследствие изменения концентрации водорода может превышать экспериментальную ошибку определения положения пика, которая обычно составляет несколько см^{-1} . Поэтому использование модели, не учитывающей концентрацию водорода, в тройных сплавах [8,10] может привести к заметным ошибкам для пленок, содержащих более 15 ат% водорода.

3. Эксперимент

Образцы пленок $\alpha\text{-SiN}_r\text{:H}$ были приготовлены разложением газовой смеси ($10\%\text{SiH}_4 + 90\%\text{H}_2$) + NH_3 в плазме тлеющего разряда при температуре 220°C , давлении 50 Па и удельной мощности 0.3 Вт/см^2 . В качестве подложек использовались пластины Si, легированного бором (КДБ-10). Концентрация азота в пленке определялась методом оже-спектроскопии. Изменение парциального давления NH_3 от 0 до 5 Па обеспечивало изменение отношения $r = [\text{N}]/[\text{Si}]$ в пленке от 0.0 до 0.40. ИК спектры измерялись на двухлучевом приборе UR-20 в диапазоне $400 \div 4000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} .

4. Результаты

На рис. 3 показаны спектры ИК пропускания образцов $\alpha\text{-SiN}_r\text{:H}$ с $r = 0.0 \div 0.40$. Основные полосы поглощения, выделенные стрелками на рис. 3, описаны в табл. 2. Содержание водорода в пленках определялось как сумма концентраций связей Si-H и N-H, которые в свою очередь рассчитывались по интегральному поглощению в полосах 650 [11] и 3350 [6] см^{-1} соответственно. Ошибка определения концентрации водорода изменялась от 10% для образца с $r = 0$ до $25 \div 30\%$ для образцов с $r = 0.16 \div 0.40$. Значительная погрешность определения концентрации водорода по ИК спектрам пленок $\alpha\text{-SiN}_r\text{:H}$ объясняется малой величиной коэффициента поглощения в полосе 3350 см^{-1} .

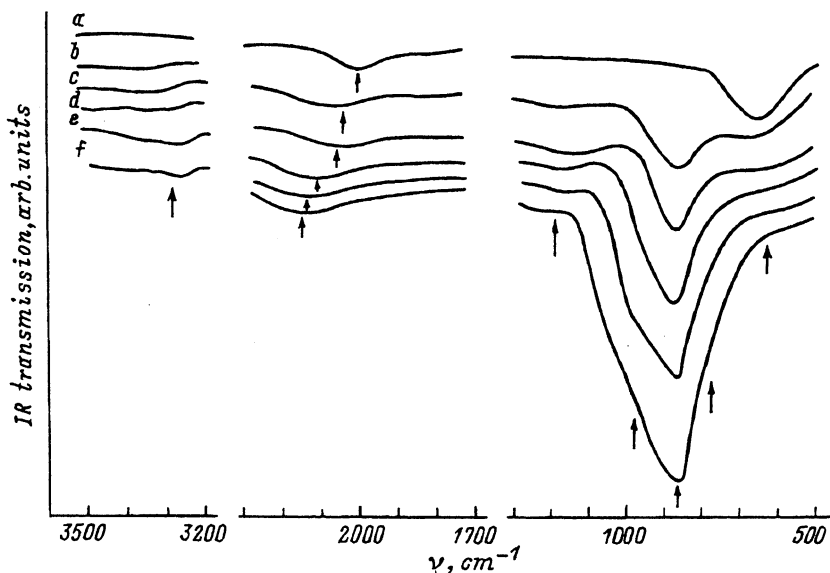


Рис. 3. Спектры ИК пропускания образцов $a\text{-SiN}_r\text{:H}_g$.

Значения r и g соответственно: a — 0.00, 0.16; b — 0.06, 0.13; c — 0.10, 0.21; d — 0.16, 0.38; e — 0.28, 0.35; f — 0.40, 0.40.

Особенности, обусловленные связями Si-H, — полосы $630\div 650$ (мода качания — wagging mode) и $1900\div 2300$ (мода растяжения) — присутствуют на всех спектрах (см. рис. 4). Как известно [11,12], поглощение в полосе $630\div 650\text{ см}^{-1}$ практически не зависит от ближайшего окружения связей Si-H, поэтому интегральное поглощение в этой полосе может быть, как и в случае $a\text{-Si:H}$, использовано для определения концентрации водорода, связанного с кремнием. Эта концентрация уменьшается с увеличением содержания азота в пленке (рис. 4, б).

Как видно из табл. 2, в сплавах $a\text{-SiN}_r\text{:H}$ возможны несколько вариантов локального окружения связи Si-N, которым соответствуют различные частоты колебаний растяжения Si-N. Соответствующие полосы поглощения для пленок $a\text{-SiN}_r\text{:H}$ с $r = 0.06\text{--}0.40$ показаны на рис. 5, а,

Таблица 2. Колебательные моды химических связей, наблюдаемые в ИК спектрах сплавов $a\text{-SiN}_r\text{:H}$

Полоса поглощения $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	Локальная структура и тип колебаний	Положение пика $\nu_1, \text{см}^{-1}$
600÷700	SiH, SiH ₂ — качание	630 [11]
	Si ₃ Si-N	790 [4]
700÷1000	HSi ₂ Si-N Si-N в клас- тере Si ₄ N ₉ } растяжение	850 [4,6]
		970 [12]
1100÷1200	NH — деформация	1150 [6]
1900÷2300	См. табл. 1	
3300÷3400	NH — растяжение	3350 [6]

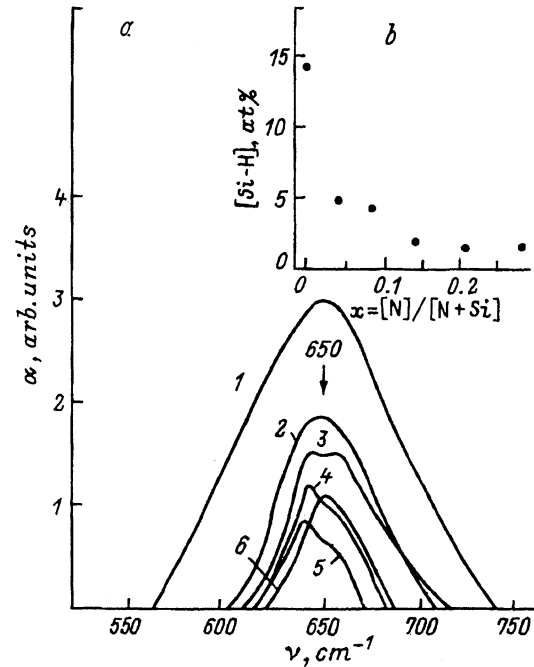


Рис. 4.

a — полоса поглощения, соответствующая колебаниям качания Si-H в образцах α -SiN_r:H; *r*: 1 — 0, 2 — 0.06, 3 — 0.10, 4 — 0.16, 5 — 0.29, 6 — 0.40. *b* — концентрация связей Si-H как функция концентрации азота $[N]/[N+Si]$.

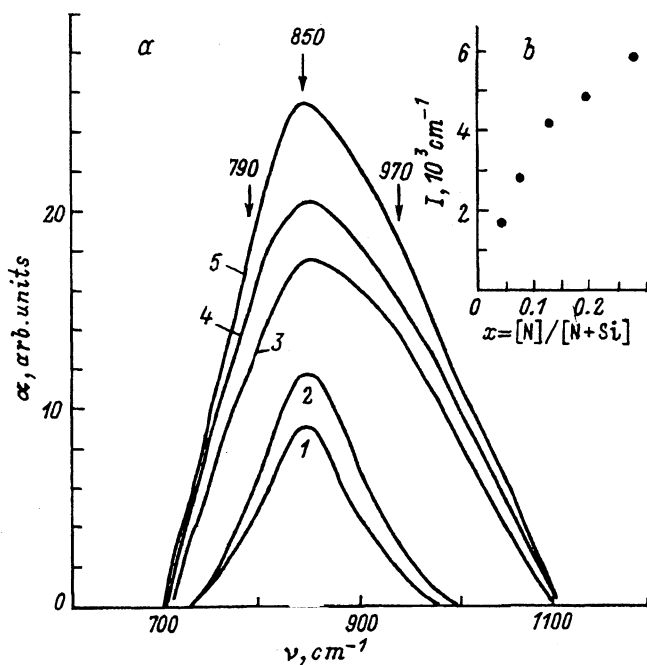


Рис. 5.

a — полоса поглощения, соответствующая колебаниям растяжения Si-H в образцах α -SiN_r:H; *r*: 1 — 0.06, 2 — 0.10, 3 — 0.16, 4 — 0.29, 5 — 0.40. *b* — интегральное поглощение I как функция концентрации азота $[N]/[N+Si]$ в пленке.

а интегральное по полосе поглощение в зависимости от содержания азота в пленке — на рис. 5, б. Как видно из рис. 5, а, для пленок с $r = 0.06$ и 0.10 наблюдается симметричный пик поглощения с центром при 850 см^{-1} . Этот факт, также как и сдвиг полосы, обусловленной колебаниями растяжения Si-H, в сторону высоких частот с увеличением концентрации азота (рис. 3), означает, что атомы N и H связаны с одним и тем же атомом Si [6,13]. Начиная с концентрации $r = 0.14$, в полосе, соответствующей колебаниям растяжения Si-N, появляются особенности при 790 и 970 см^{-1} , обусловленные изолированными и кластеризованными связями Si-N (табл. 2). Одновременно уменьшается наклон зависимости интегрального поглощения от содержания азота в пленке (рис. 5, б). Таким образом, уменьшение силы осциллятора моды расстояния Si-N, наблюдаемое для концентраций $r \geq 0.14$, происходит благодаря образованию структур $\text{Si}_3\text{Si-N}$ и Si_4N_9 . Величина наклона $A = 0.0033 \text{ ат}\% \cdot \text{см}$ на начальном участке зависимости (рис. 5, б) совпадает по порядку с известными результатами [6,12].

Мы разложили полосу $1900 \div 2300 \text{ см}^{-1}$ на пики гауссовой формы:

$$\alpha(\nu) = \frac{A}{w\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\nu - \nu_1)^2}{2w^2} \right], \quad (7)$$

где α — коэффициент поглощения, A — высота пика, ν_1 — положение пика, $2w$ — его ширина. Подгоночными параметрами служили значения поглощения в пике и частоты ν_1 для различных пиков. Мы получили значение $w = 35 \text{ см}^{-1}$ подгонкой низкочастотной части полосы поглощения для образца с $r = 0$ к функциям вида (7). Таким образом было исключено влияние высокочастотного плеча при 2080 см^{-1} . В дальнейшем значение $w = 35 \text{ см}^{-1}$ было принято неизменным для всех пиков поглощения в полосах моды растяжения Si-H на всех образцах. Подгоночные параметры вместе с рассчитанными величинами интегрального поглощения в пиках и величинами интегрального поглощения по всей полосе моды растяжения Si-H приведены в табл. 3. Так как для образцов с $r = 0.28$ и 0.40 получились сравнительно узкие полосы поглощения, мы ограничились двумя пиками при разложении полос. Как видно из сравнения результатов табл. 3 и рис. 1, частоты колебаний, соответствующие структурам $\text{HSi}_{3-n}\text{N}_n$ с $n = 0, 1, 2$ для $r = 0.06$ и 0.10 (рис. 1), близки к экспериментальным значениям из табл. 3. Однако сравнение отношения интегральных интенсивностей пиков и вероятностей соответствующих структур дает заметную разницу в величинах. Это различие может иметь две причины: 1) зависимость силы осциллятора колебаний растяжения от локального окружения связей Si-H; 2) существование в пленке областей с повышенным содержанием атомов N, т.е. неоднородность состава.

Следуя [11], мы оценили величину силы осциллятора Γ для колебаний растяжения Si-H как отношение интегральных интенсивностей полос, соответствующих колебаниям растяжения и колебаниям вращения Si-H. Результаты, представленные на рис. 6, указывают на значительное увеличение Γ в $a\text{-SiN}_r\text{:H}$ по сравнению с $a\text{-Si:H}$. Следовательно, эта величина должна намного превосходить силу осциллятора моды растяжения для кластеризованных групп SiH и SiH₂ [11,14]. Поэтому особенности поглощения, обусловленные такими элементами структуры, не могут наблюдаться в ИК спектрах сплавов $a\text{-SiN}_r\text{:H}$.

Таблица 3. Результаты разложения полос поглощения, обусловленных колебаниями растяжения Si-H, на пики

τ	Положение пика ν_1 , см^{-1}	Максимальный коэффициент поглощения в пике α , см^{-1}	Интеграл поглощения по пику I , см^{-1}	Интеграл поглощения по полосе ΣI , см^{-1}	Локальный состав $[\text{N}]/[\text{Si}]$
0.06	2010	500	8.71	61.42	0.00 \div 0.16
	2035	500	8.60		0.00 \div 0.18
	2070	1300	21.98		0.00 \div 0.22
	2135	1350	22.13		0.60 \div 0.80
0.10	2020	300	5.19	55.02	0.00 \div 0.22
	2045	400	6.85		0.00 \div 0.22
	2078	1400	23.58		0.06 \div 0.32
	2145	1250	20.40		0.84 \div 0.96
0.16	2070	400	6.85	44.42	0.86 \div 1.02
	2095	500	8.35		1.33
	2120	600	9.91		0.82 \div 0.94
	2145	1000	16.31		0.84 \div 0.96
0.28	2115	1300	21.51	42.38	-
	2180	1300	20.87		-
0.40	2162	1700	27.52	40.08	-
	2230	800	12.56		-

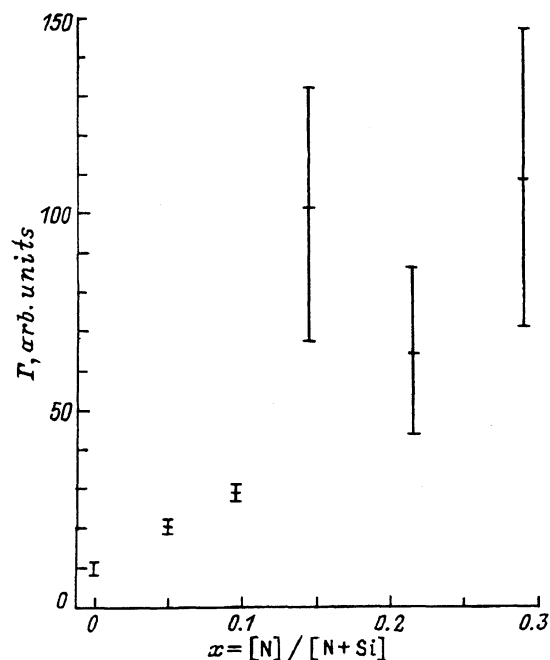


Рис. 6. Зависимость силы осциллятора Γ в полосе, соответствующей колебаниям растяжения Si-H, от содержания азота $[\text{N}]/[\text{N}+\text{Si}]$ в пленке.

В последней колонке табл. 3 даны локальные составы (отношения $[N]/[Si]$), определенные по положениям пиков при помощи зависимостей частоты колебаний от состава (рис. 1). Левая граница интервала составов соответствует $[H]/[Si] = 0.6$, а правая — $[H]/[Si] = 0$. Сравнения этих величин со средним по пленке отношением $[N]/[Si]$, указанным в первой колонке таблицы, позволяет сделать вывод о том, что связи Si-H окружены областями с повышенным содержанием атомов азота.

5. Выводы

1. В пленках $a\text{-SiN}_r\text{:H}$ с низким содержанием азота ($r \leq 0.10$) атомы N образуют такую структуру, где атомы N и H связаны с одним и тем же атомом Si. При этом интегральное поглощение в полосе, обусловленной колебаниями растяжения Si-N, прямо пропорционально концентрации азота в пленке. Дальнейшее увеличение концентрации азота происходит с образованием структур Si_3Si-N и Si_4N_9 , что приводит к уменьшению силы осциллятора моды растяжения Si-N.

2. Частоты колебаний растяжения Si-H для структур $HSiSi_{3-n}N_n$, где $n = 0, 1, 2, 3$, были рассчитаны как функции состава пленки $a\text{-SiN}_r\text{:H}$ при помощи индукционной модели [7,8]. Было получено согласие с экспериментальными результатами, известными из уже опубликованных работ. Частоты для всех структур возрастают при увеличении концентраций атомов N и H.

3. Разложение полосы, соответствующей колебаниям растяжения Si-H, на пики и сопоставление их частот с расчетными значениями позволяет обнаружить неоднородности состава в сплавах $a\text{-SiN}_r\text{:H}$.

Список литературы

- [1] T. Shimizu, H. Kidoh, A. Moromoto, M. Kumeda. *J. Appl. Phys.*, **28**, 586 (1989).
- [2] N. Kniffler, B. Shroeder, J. Geyger. *J. Non-Cryst. Sol.* **58**, 153 (1983).
- [3] G. Lucovsky, R.J. Nemanich, J.C. Knights. *Phys. Rev. B*, **19**, 2064 (1979).
- [4] G. Lucovsky, J. Yang, S.S. Chao, J.E. Tyler, W. Czubytyj. *Phys. Rev. B*, **28**, 3234 (1983).
- [5] D. Della Sala, C. Coluzza, G. Fortunato, F. Evangelisti. *J. Non-Cryst. Sol.*, **77/78**, 933 (1985).
- [6] J.W. Osenbach, W.R. Knolle. *J. Appl. Phys.*, **60**, 1408 (1986).
- [7] D.V. Tsu, G. Lucovsky. *J. Non-Cryst. Sol.*, **97/98**, 839 (1987).
- [8] D.V. Tsu, G. Lucovsky. *J. Non-Cryst. Sol.*, **114**, 501 (1989).
- [9] I. Umezu, K. Maeda. *J. Appl. Phys.*, **30**, 2547 (1991).
- [10] D.V. Tsu, G. Lucovsky, B.N. Davidson. *Phys. Rev. B*, **40**, 1795 (1989).
- [11] H. Shanks, C.J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F.J. Demond, R. Kabbitzer. *Phys. St. Sol.*, **100**, 43 (1980).
- [12] Л.А. Балагуров, И.М. Заритский, Н.Ю. Карпова, А.Ф. Орлов, Е.М. Омеляновский. *ФТТ*, **31**, вып. 10, 237 (1989).
- [13] A.A. Aivazov, B.G. Budaguan, A.Yu. Sazonov, D.A. Stryahilev. *J. Non-Cryst. Sol.*, **146**, 190 (1992).
- [14] M. Cardona. *Phys. St. Sol. (b)*, **118**, 463 (1983).

Редактор Л.В. Шаронова