

07:09

## Локальные колебания связей кремний–кремний в нитриде кремния

© В.А. Володин<sup>1,2</sup>, В.А. Гриценко<sup>1,2,3</sup>, А. Chin<sup>4</sup><sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия<sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия<sup>4</sup> National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan, Republic of China

E-mail: volodin@isp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 5 февраля 2018 г.

В спектрах комбинационного рассеяния света пленок почти стехиометрического аморфного нитрида кремния ( $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) обнаружен вклад от локальных колебаний связей кремний–кремний (Si–Si). Это является прямым подтверждением того, что в почти стехиометрическом  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  имеются связи Si–Si, которые, согласно теоретическим предсказаниям, являются ловушками для электронов и дырок, т. е. ответственны за эффект памяти в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

DOI: 10.21883/PJTF.2018.10.46097.17223

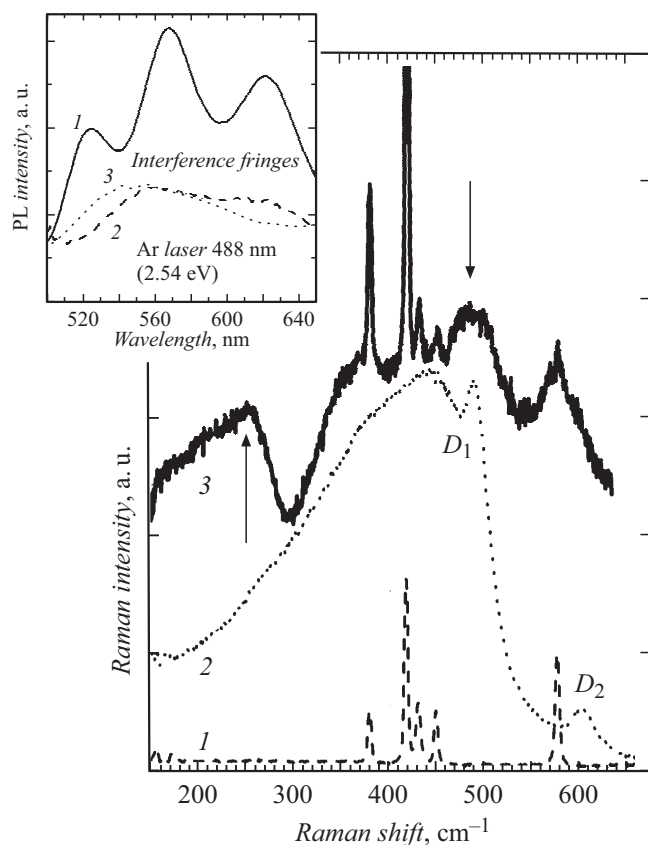
Аморфный нитрид кремния ( $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) наряду с оксидом кремния является ключевым диэлектриком в кремниевых приборах [1]. Уникальным свойством  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  является эффект памяти — способность удерживать захваченные на ловушки электроны и дырки в течение 10 лет при  $85^\circ\text{C}$ , он используется в качестве запоминающей среды в современной флеш-памяти терабитного масштаба [2]. Хотя эффект памяти в нитриде кремния исследуется и используется уже более 50 лет, природа ловушек для электронов и дырок является предметом дискуссий до сих пор. Лишь недавно было продемонстрировано, что в качестве ловушек в  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  выступают собственные дефекты — связи кремний–кремний (Si–Si) [3,4]. Концентрация связей Si–Si в почти стехиометрическом  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  составляет величину порядка одного атомного процента ( $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ), что много больше концентрации легирующих примесей в полупроводниках.

Нитрид кремния является тетраэдрическим соединением, атом кремния координирован четырьмя атомами азота, атом азота координирован тремя атомами кремния [5]. Si–Si дефект в  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> возникает в результате замены атома азота на атом кремния. Чувствительности аналитических методов анализа, таких как фотоэлектронная спектроскопия и оже-спектроскопия, недостаточно для регистрации связей Si–Si с концентрацией  $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  в пленках почти стехиометрического  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Связь Si–Si не является полярной, поэтому ее колебания не приводят к изменению дипольного момента, и эти колебания не активны в инфракрасных спектрах поглощения. Колебания связи Si–Si активны в комбинационном рассеянии света (КРС). В настоящей работе обнаружено проявление колебаний связей Si–Si в спектрах КРС почти стехиометрического  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Для того чтобы обнаружить слабые сигналы от связей Si–Si, мы исследовали толстые пленки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (до 5  $\mu\text{m}$ ). Образцы осаждались на подложки монокристаллического кремния, плавленого кварца и кристаллического сапфира в реакторе пониженного давления из смеси газов SiCl<sub>4</sub> и NH<sub>3</sub>. Концентрация NH<sub>3</sub> была в 10 раз больше концентрации SiCl<sub>4</sub>. Согласно условиям роста, а также исходя из анализа края оптического поглощения (4.6 eV), полученные пленки представляли собой практически стехиометрический  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Спектры КРС регистрировались при комнатной температуре при возбуждении линиями аргонового лазера (514.5, 488 и 457 nm) и HeCd-лазера (325 nm). Регистрировались спектры с помощью спектрофотометра T64000 Horiba Yubin Yvon с микроприставкой. Мощность излучения, достигающего до образца, составляла 1 mW, а диаметр лазерного луча был равен 6  $\mu\text{m}$ , в этих условиях не происходило заметного локального нагрева образцов.

На рис. 1 показаны спектры КРС подложки сапфира, подложки кварца и пленки  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на сапфире. Было обнаружено, что при возбуждении светом видимого диапазона во всех пленках возникает очень сильный фон, вызванный фотолюминесценцией (ФЛ). Спектры ФЛ приведены на вставке к рис. 1. Для возбуждения ФЛ также использовался аргоновый лазер ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ), спектры регистрировались с применением спектрометра СДЛ-1 с ФЭУ-79 в качестве приемника. Периодическая зависимость сигнала ФЛ от пленки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на подложке из кремния связана с интерференцией. Для пленок нитрида кремния на сапфире и кварце интерференция почти не проявляется, так как



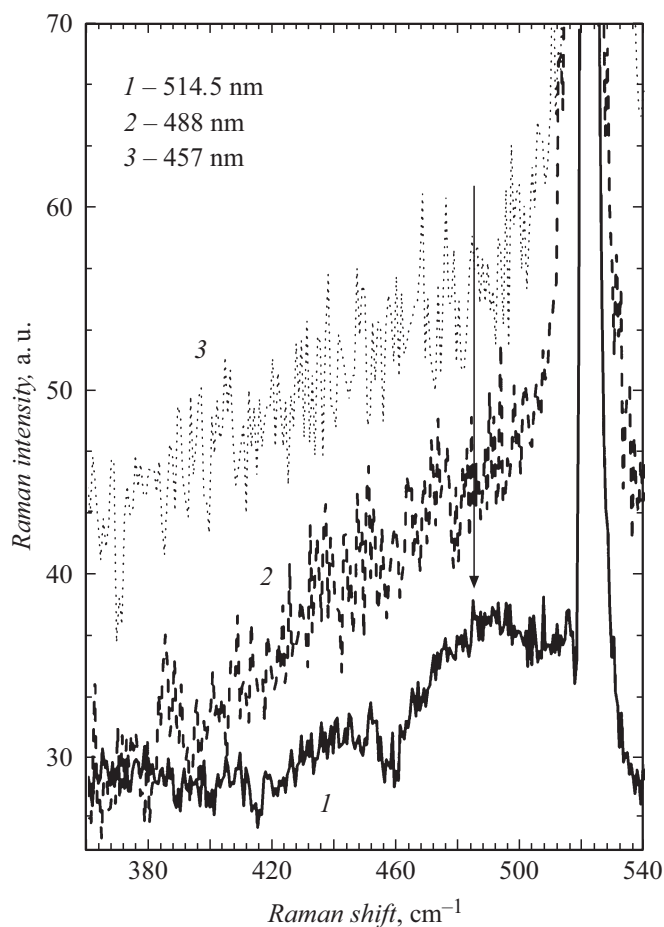
**Рис. 1.** Спектры комбинационного рассеяния света (линия возбуждения 514.5 nm) подложки сапфира (1), подложки кварца (2) и пленки  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  на сапфире после вычитания фона от фотолюминесценции (3). На вставке — сигнал фотолюминесценции от пленок  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  на подложках из кремния (1), кварца (2) и сапфира (3).

поверхность у подложек кварца и сапфира не идеально зеркальная. Интенсивная ФЛ от нитрида кремния наблюдалась ранее: пик широкий и не спадает вплоть до лазерной линии возбуждения, его положение зависит от линии возбуждения [6]. Для удобства восприятия из спектра

пленки  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  на сапфире (кривая 3) был вычтен сигнал ФЛ (в виде наклонной прямой). В спектре 3 помимо вклада от подложки сапфира видны особенности (помечены стрелками), предположительно связанные с проявлением локальных колебаний связей Si–Si оптического типа (атомы кремния колеблются в противофазе —  $480\text{ cm}^{-1}$ ), а также низкочастотные, акустического типа (атомы кремния колеблются в фазе —  $250\text{ cm}^{-1}$ ). Следует отметить, что частота колебаний оптического типа хорошо согласуется с частотой локальных поперечных оптических (ТО) мод в аморфном кремнии [7], а также с частотой колебаний связей Si–Si в кластерах аморфного кремния в нестехиометрических пленках  $\alpha$ - $\text{SiN}_x$  [8, 9]. Частота колебаний акустического типа отличается от частоты локальных поперечных акустических (ТА) мод в аморфном кремнии, которая составляет  $150\text{ cm}^{-1}$ .

Обратимся к кривой 2, соответствующей спектру подложки плавленого кварца марки КУ-8. В нем проявляется широкая особенность с максимумом  $\sim 450\text{ cm}^{-1}$ , связанная с веерными (wagging) и крутильными (twisting) модами колебаний связей Si–O [10]. Наблюдаются также два пика с частотами  $490$  и  $606\text{ cm}^{-1}$ , помеченные как  $D_1$  и  $D_2$ . Природа этих пиков не вполне ясна. Общепринято, что они связаны со структурными дефектами в стеклообразном  $\text{SiO}_2$  [11–13]. Пик  $490\text{ cm}^{-1}$  может быть обусловлен колебаниями связей Si–Si в комплексах дефектов, и это является предметом дальнейших исследований. Однако наличие таких особенностей в спектрах КРС кварца исключает возможность анализа связей Si–Si в пленках  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  на подложке из кварца.

Вполне вероятно, что фон ФЛ искажает спектры КРС и привносит свои особенности, которые можно принять за проявление колебаний связей Si–Si. Чтобы исключить возможность ошибки, был проведен следующий эксперимент. Для возбуждения КРС применялись различные линии, так как пики рассеяния привязаны к линии возбуждения, а особенности фона ФЛ нет. Результаты для пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на подложке Si(001) представлены на рис. 2. В случае подложки кремния возникала еще одна методическая трудность — сильные сигналы КРС от самой подложки. Чтобы подавить вклад от подложки, применялась геометрия рассеяния  $Z(\text{XX})-Z$ . Здесь и далее оси в скобках соответствуют направлению поляризации вектора напряженности электрического поля падающей и рассеянной электромагнитных волн, а оси вне скобок показывают направление волнового вектора падающей и рассеянной электромагнитных волн. Оси  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  параллельны кристаллографическим



**Рис. 2.** Спектры комбинационного рассеяния света пленки  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  на кремнии после вычитания фона от фотолуминесценции при возбуждении различными линиями аргонового лазера.

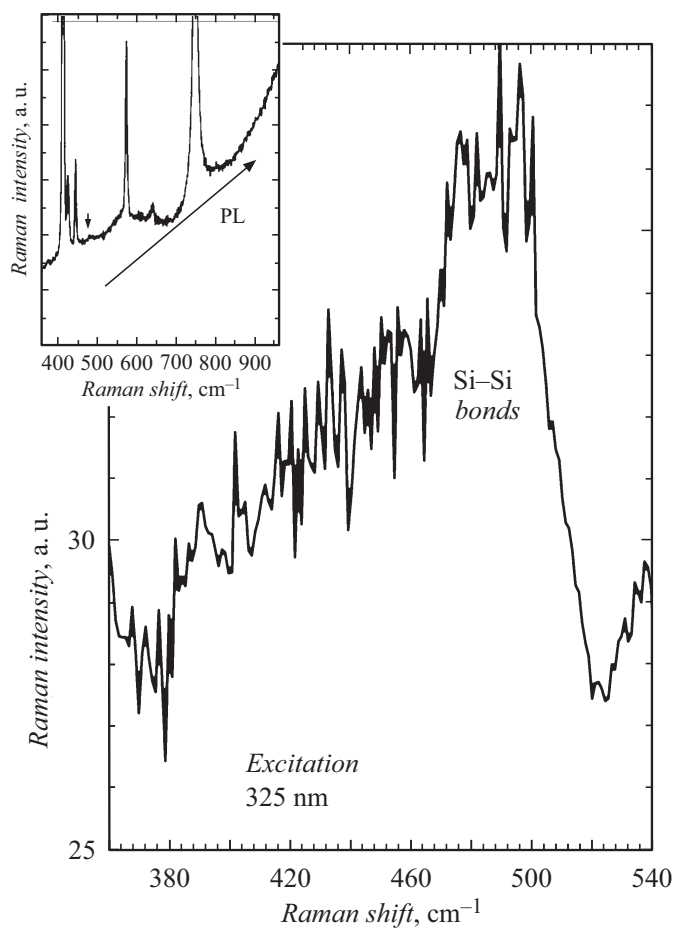
направлениям (100), (010) и (001) соответственно. В случае обратного рассеяния от поверхности (001) эта геометрия являлась запрещенной для оптических фононов монокристаллического кремния [14]. Тем не

менее вследствие неидеальности геометрии рассеяния и неидеальности поляризаторов вклад от подложки хотя и был ослаблен на порядок, но все же проявлялся в виде узкого пика с положением  $520.6 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 2).

На рис. 2 во всех спектрах проявляются особенности, связанные с колебаниями связей Si–Si (пик либо плечо в области  $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ , отмечены стрелкой). Известно, что в близком диапазоне частот существуют веерные моды колебаний связей Si–N, они активны в случае кристаллических модификаций нитрида кремния ( $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) [15] и для  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  [16], но максимум их сигнала лежит в диапазоне  $380\text{--}440 \text{ cm}^{-1}$ . В случае аморфного нитрида кремния веерные моды колебаний связей Si–N проявляются в виде слабого пика в спектрах ИК-поглощения [17]. Несмотря на относительно большую толщину пленки  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , сигнал КРС от колебаний связей Si–Si мал. В пленках нитрида кремния, обогащенного кремнием ( $\text{SiN}_{x < 4/3}$ ), и аморфного кремния он проявляется гораздо сильнее [8,9,18,19], и это не связано только с большей концентрацией связей Si–Si в последних случаях. Корреляционная длина локальных колебаний атомов кремния в аморфном кремнии составляет  $1\text{--}1.5 \text{ nm}$ . То, что колебания коррелированы, усиливает сигнал рассеяния, он не линейно пропорционален количеству связей (как в случае отдельных связей Si–Si в почти стехиометрическом  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ), а пропорционален квадрату количества связей в аморфных нанокластерах кремния.

Чтобы получить большие сигналы КРС и уйти от фона ФЛ, мы использовали накачку в УФ-диапазоне — в условиях, более близких к реальным (а не виртуальным) электронным переходам в нитриде кремния (ширина запрещенной зоны  $4.6 \text{ eV}$  [20]), а значит, в условиях, более близких к резонансному рассеянию. Результаты представлены на рис. 3. К сожалению, в спектре  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  на подложке сапфира (рис. 3, вставка) помимо сигнала от колебаний связей Si–Si наблюдается сильный фон ФЛ (по-видимому, от центров излучательной рекомбинации в сапфире), а также сигнал КРС от сапфира. Но для пленки  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  на подложке Si(001) удалось избавиться от фона ФЛ и получить заметный сигнал КРС. Для удобства восприятия из спектра был вычтен сигнал от подложки Si. Виден пик с положением  $480 \text{ cm}^{-1}$  от локальных колебаний кремния.

В заключение отметим, что в работе впервые экспериментально наблюдались локальные колебания связей Si–Si в спектрах комбинационного рассеяния света почти стехиометрического аморфного нитрида



**Рис. 3.** Спектр комбинационного рассеяния света пленки  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  на кремнии (линия возбуждения 325 nm) после вычитания спектра от монокристаллического кремния. На вставке — спектр пленки  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  на сапфире.

кремния ( $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ ). Это наблюдение подтверждает выводы работ [3,4] о том, что связи Si–Si являются ловушками для электронов и дырок во флеш-памяти на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Исследование выполнено за счет совместных грантов Российского научного фонда (проект № 18-49-08001) и Министерства науки и технологий (MOST), Тайвань (проект № 107-2923-E-009-001-MY3).

## Список литературы

- [1] *Gritsenko V.A.* // Thin films on Si: electronic and photonic applications. World Scientific Press, 2016. P. 273–322.
- [2] *Гриценко В.А., Исламов Д.Р.* Физика диэлектрических пленок. Механизмы транспорта заряда и физические основы приборов памяти. Новосибирск: Параллель, 2017. 351 с.
- [3] *Карпушин А.А., Сорокин А.Н., Гриценко В.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103. В. 3. С. 189–193.
- [4] *Gritsenko V.A., Perevalov T.V., Orlov O.M., Krasnikov G.Ya.* // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. N 6. P. 062904.
- [5] *Гриценко В.А.* // УФН. 2008. Т. 178. № 7. С. 727–737.
- [6] *Austin I.G., Jackson W.A., Searle T.M., Bhat P.K.* // Phil. Mag. B. 1985. V. 52. N 3. P. 271–288.
- [7] *Brodsky M.H., Cardona M., Cuomo J.J.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. N 8. P. 3556–3571.
- [8] *Гриценко В.А., Гриценко Д.В., Новиков Ю.Н., Квок Р.В.М., Белло И.* // ЖЭТФ. 2004. Т. 125. В. 4. С. 868–878.
- [9] *Корчагина Т.Т., Марин Д.В., Володин В.А., Попов А.А., Vergnat M.* // ФТП. 2009. Т. 43. В. 11. С. 1557–1563.
- [10] *Kirk C.T.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 2. P. 1255–1273.
- [11] *Chemarin C., Champagnon B., Panczer G.* // J. Non-Cryst. Solids. 1997. V. 216. P. 111–115.
- [12] *Revesz A.G., Walrafen G.E.* // J. Non-Cryst. Solids. 1983. V. 54. N 3. P. 323–333.
- [13] *Sharma S.K., Mammone J.F., Nicol M.F.* // Nature. 1981. V. 292. P. 140–141.
- [14] *Володин В.А., Тимофеев В.А., Туктамышев А.Р., Никифоров А.И.* // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 105. В. 5. С. 305–310.
- [15] *Wada N., Solin S.A., Wong J., Prochazka S.* // J. Non-Cryst. Solids. 1981. V. 43. N 1. P. 7–15.
- [16] *Bandet J., Despax B., Caumont M.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. N 11. P. 7899–7904.
- [17] *Scardera G., Puzzer T., Conibeer G., Green M.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. N 10. P. 104310.



- [18] *Volodin V.A., Efremov M.D., Gritsenko V.A., Kochubei S.A.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. N 9. P. 1212–1214.
- [19] *Корчагина Т.Т., Володин В.А., Попов А.А., Хорьков К.С., Герке М.Н.* // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 13. С. 62–69.
- [20] *Gritsenko V.A.* // Silicon nitride in electronics. N.Y.: Elsevier, 1988. P. 138–187.