

13,04

Наноразмерные флуктуации потенциала в SiO_x , синтезированном плазмохимическим осаждением

© Т.В. Перевалов^{1,2}, В.А. Володин^{1,2}, Ю.Н. Новиков², Г.Н. Камаев¹, В.А. Гриценко^{1,2,3}, И.П. Просвирин⁴

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

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³ Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

⁴ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: timson@isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 3 июля 2019 г.

В окончательной редакции 3 июля 2019 г.

Принята к публикации 15 июля 2019 г.

Работа посвящена исследованию атомной структуры и электронного спектра пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, нанесенных на кремниевые и стеклянные подложки методом плазмохимического осаждения. В зависимости от условий подачи кислорода в реактор стехиометрический параметр x пленок варьировался в диапазоне значений от 0.57 до 2. Характеризация строения пленок и особенностей их электронной структуры в зависимости от величины параметра x осуществлялась с применением комплекса структурных и оптических методик, а также *ab initio* квантово-химического моделирования для модельной структуры SiO_x . Установлено, что изучаемые пленки $\text{SiO}_x\text{:H}$ главным образом состоят из субоксидов кремния SiO_y , а также кластеров SiO_2 и аморфного кремния. На основе пространственных флуктуаций химического состава предложена модель флуктуации ширины запрещенной зоны и потенциала для электронов и дырок в SiO_x . Полученные данные позволяют более точно моделировать транспорт заряда в пленках $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, что важно для создания на их основе элементов энергонезависимой памяти и мемристоров.

Ключевые слова: оксид кремния (SiO_2), комбинационное (рамановское) рассеяние, фотоэлектронная спектроскопия (XPS, РФЭС), просвечивающая электронная микроскопия (HRTEM, ВРПЭМ), плазмохимическое осаждение из газовой фазы (PECVD), резистивная память (RRAM).

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48589.552

1. Введение

$\text{SiO}_{x<2}$ является перспективным материалом для использования в качестве запоминающего слоя ячейки резистивной памяти (Resistive Random Access Memory, RRAM), основанной на обратимом изменении сопротивления диэлектрика под действием импульса напряжения определенной величины и полярности [1–3]. Ключевым преимуществом SiO_x перед другими кандидатами на роль активной среды RRAM является совместимость со стандартными техпроцессами современной микроэлектроники. RRAM по сравнению с современной флеш-памятью имеет большое количество циклов переключения ($\sim 10^{10}$), малое энергопотребление (< 10 фДж), высокое быстродействие (~ 1 нс) [4]. В разработке RRAM нерешенной на сегодняшний день проблемой является, так называемая, формовка — первое переключение из исходного состояния в низкоомное подает на структуру импульса напряжения, величина которого, как правило, в несколько раз превышает напряжение последующих переключений. Считается, что формовка осуществляется в результате структурной перестройки

за счет генерации и диффузии вакансий кислорода в слое оксида [5]. Логично предположить, что использование в ячейках RRAM нестехиометрического обедненного кислородом в ходе синтеза оксида приведет к снижению напряжения формовки и даже к ее полному исключению. Так, для RRAM на основе оксида гафния экспериментально показано, что при использовании HfO_x с $x \approx 1.8$ формовка не требуется [6]. Как правило, диэлектрический слой ячейки RRAM наносится методом атомно-слоевого осаждения (ACO), который позволяет синтезировать стехиометрические пленки нанометровой толщины с низкой концентрацией дефектов [7]. Одним из способов синтеза нестехиометрических пленок субоксида кремния $\text{SiO}_{x<2}$, контролируемым образом обедненных кислородом в широком диапазоне параметра x , является плазмохимическое осаждение (ПХО). Ввиду наличия водорода в таких пленках, их принято обозначать $\text{SiO}_x\text{:H}$.

SiO_x имеет сложную структуру и его электрофизические свойства радикальным образом зависят от состава (величины x), который определяется условиями его синтеза и дальнейшей обработки [8,9]. Несмотря на мно-

гочисленные исследования SiO_x [10,11], обусловленные, главным образом, его использованием в оптоэлектронных устройствах и солнечных элементах, строение и электронная структура SiO_x , синтезированного методом ПХО, систематически не изучена. В свою очередь, четкое понимание строения и электронной структуры SiO_x различного состава необходимы как для контроля его стехиометрических свойств, так и для оптимизации технологии RRAM на основе SiO_x .

Целью данной работы является исследование строения и электронной структуры пленок $\text{SiO}_{x < 2}$ с различным содержанием кислорода, полученных методом ПХО. Исследования проводятся с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, фурье-спектроскопии поглощения и квантово-химического моделирования.

2. Образцы и методики измерений

Пленки SiO_x :H различного состава с толщиной около 200 nm получены методом ПХО из газовой смеси $\text{SiH}_4\text{--O}_2$ при контролируемом потоке газов. Пленки осаждались на очищенные от естественного окисла пластины Si(001) *p*-типа (для фотоэлектронной спектроскопии), а также на стеклянные подложки производства компании Gold Seal (для спектроскопии пропускания и отражения) на установке ПХО с широкоапертурным источником и индуктивным высокочастотным (ВЧ) возбуждением (при 13.56 MHz). Остаточное давление в рабочей камере было не более $\sim 10^{-4}$ Pa. Мощность ВЧ-излучения и температура подложки в процессе синтеза поддерживались на уровне 50 W и 200°C, соответственно. Поток газовой смеси SiH_4 (10%)+Ar составлял ~ 10 ml/min. Пленки SiO_x пяти составов получены вариацией потока O_2 в диапазоне от 1 до 10 ml/min. Кроме того, в качестве реперного образца был исследован монокристаллический кремний.

Измерения рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) образцов проводились с помощью фотоэлектронного спектрометра SPECS (Germany) с использованием полусферического анализатора PHOIBOS-150-MCD-9 и рентгеновского монохроматора FOCUS-500 (излучение AlK_{α} , 1486.74 eV, 200 W). Шкала энергий связи предварительно калибровалась по положению пиков основных уровней $\text{Au}4f_{7/2}$ (84.00 eV) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932.67 eV). В качестве внутреннего стандарта для калибровки использовалась линия C1s (284.8 eV). Запись обзорных спектров осуществлялась при энергии пропускания анализатора 50 eV, узких спектральных регионов — 20 eV. Определение атомного отношения [O]/[Si] осуществлялось по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий O1s и Si2p с учетом коэффициентов атомной чувствительности [12].

Пленки SiO_x :H исследовались с использованием инфракрасной Фурье-спектроскопии поглощения с помо-

щью спектрометра ФТ-801 (производство ООО НПФ „СИМЕКС“, Новосибирск) со спектральным разрешением 4 cm^{-1} . Запись спектров осуществлялась при использовании в качестве опорного сигнала спектра подложки. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались при комнатной температуре при возбуждении линией аргонового лазера — 514.5 nm с помощью спектрометра T64000 Horiba Jobin Yvon с микроприставкой. Мощность излучения, доходящего до образца, составляла 1 μm ; диаметр лазерного луча 10 мкм; в этих условиях не происходило заметного локального нагрева образцов.

Пропускание и отражение пленок SiO_x :H исследовались с применением спектрофотометра СФ-56 (производство „ЛОМО-Спектр“, Санкт-Петербург). Спектральное разрешение 2 nm, диапазон измерений от 190 до 1100 nm. Для регистрации спектров отражения использовалась приставка ПС-9, угол падения 9 градусов от нормали. В качестве опорного спектра использовался спектр отражения от кремния с естественным окислом толщиной 3 nm, записанный спектр нормировался на опорный.

Структурные свойства образцов были исследованы с помощью электронного микроскопа (JEM2200FS, ускоряющее напряжение 200 kV) в режиме просвечивающей высокоразрешающей электронной микроскопии (ПВРЭМ). Образцы для исследования ПВРЭМ в поперечном сечении (cross-section) получались механической полировкой с использованием микроскопа Leica EM TXP с последующим утонением фокусированным ионным пучком.

Квантово-химическое моделирование электронной структуры SiO_x осуществлялось в пакете Quantum ESPRESSO в рамках теории функционала плотности (ТФП) в модели периодических ячеек [13]. В расчетах использовался обменно-корреляционный функционал параметризации V3LYP, обеспечивающий корректное значение ширины запрещенной зоны оксидов [14,15]. Энергия отсечки для разложения волновых функций валентных электронов $\text{Si}3s^23p^2$ и $\text{O}2s^22p^4$ по базису из плоских волн составляла 950 eV, остов учитывался через псевдопотенциалы, сохраняющие норму. Кристаллическая структура SiO_x моделировалась последовательным удалением атомов кислорода из 18-атомной суперячейки идеального кристалла $\alpha\text{-SiO}_2$ (пространственная группа $R\bar{3}21$) с последующей полной структурной релаксацией. Критериями выбора атомов кислорода для удаления были минимум полной энергии ячейки и равномерное уменьшение ее объема.

3. Результаты и обсуждение

Прежде всего, был определен стехиометрический состав пяти исследуемых пленок SiO_x :H с использованием РФЭС Si2p- и O1s-спектров: $x = [\text{O}]/[\text{Si}] = 0.57, 0.69, 1.09, 1.23, 2.0$. Спектры Si2p для Si и SiO_2 представляют

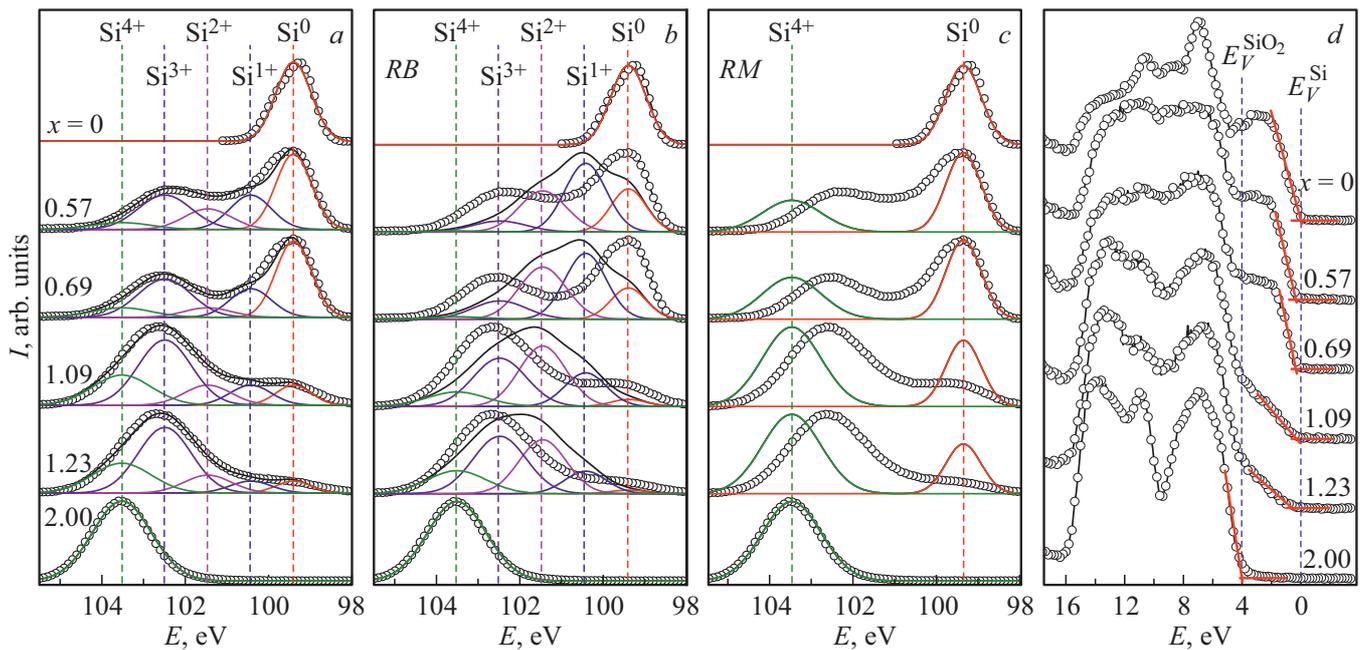


Рис. 1. РФЭС пленок SiO_x различного состава. Символы — эксперимент, линии — разложение на отдельные компоненты: *a* — по наилучшему согласию с экспериментом; *b* — по модели *RB*; *c* — по модели *RM*. *d* — РФЭС спектры валентной зоны с отметкой положения вершины валентной зоны E_V для Si и SiO_2 .

собой единичные пики с энергиями связи 99.5 и 103.5 eV соответственно, спектры SiO_x имеют по два максимума при тех же энергиях с „плечом“ между ними (рис. 1). Энергетическое положение наиболее интенсивной компоненты $\text{Si}2p$ -спектра при минимальном значении x ближе к Si. РФЭС $\text{Si}2p$ спектры измеренных образцов могут быть представлены в виде суперпозиции $\text{Si}2p$ компонент Si с различной степенью окисления: Si^0 , Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} , Si^{4+} . На рис. 1, *a* показана деконволюция $\text{Si}2p$ -спектра, полученная из наилучшего согласия с экспериментом. Видно, что все исследуемые образцы SiO_x состоят главным образом из Si-фазы и субоксидов кремния, тогда как SiO_2 составляет лишь небольшую долю. При деконволюции спектров предполагалось, что концентрация Si–H-связей мала по сравнению с концентрацией Si–O– и Si–Si-связей.

Строение SiO_x можно описать пятью сортами тетраэдров: $\text{Si-O}_\nu\text{Si}_{4-\nu}$, где $\nu = 0, 1, 2, 3, 4$. Тетраэдры Si-Si_4 и Si-O_4 отвечают составам чистого кремния (степень окисления Si^0) и SiO_2 (степень окисления Si^{4+}) соответственно. Существует две простые модели описания подобных структур: случайных связей (Random Bonding, *RB*) и смеси фаз (Random Mixture, *RM*) [9]. Под описание моделью *RB* подходят твердые растворы, в которых атомы одного сорта беспорядочно распределены среди атомов другого сорта. Согласно модели *RB* вероятность найти тетраэдр (долю тетраэдров заданного сорта) $\text{Si-O}_\nu\text{Si}_{4-\nu}$ в SiO_x дается выражением

$$W_\nu^{RB}(x) = \frac{4!}{\nu!(4-\nu)!} \left(\frac{x}{2}\right)^\nu \left(1 - \frac{x}{2}\right)^{4-\nu}.$$

Модель *RM* в случае SiO_x — это модель смеси фаз Si и SiO_2 . По этой модели в SiO_x имеется только два сорта тетраэдров: Si-O_4 и Si-Si_4 , их доля составляет $W_0^{RM}(x) = 1 - x/2$ и $W_4^{RM}(x) = x/2$ соответственно.

Зная значения W_ν и энергии связи E_ν $\text{Si}2p$ уровня для различных степеней окисления Si, можно смоделировать РФЭС $\text{Si}2p$ для моделей *RB* и *RM*, используя функцию Гаусса

$$I(E) = \sum_\nu W_\nu e^{-(E-E_\nu)^2/(2\sigma_\nu^2)}.$$

Здесь σ_ν — полуширина на полувысоте (ПШПВ) для данного сорта тетраэдров. Для пика Si^{4+} с энергией $E_0 = 103.5$ eV ПШПВ $\sigma_0 = 1.2$ eV; для пика Si^0 с энергией $E_4 = 99.5$ eV — $\sigma_4 = 0.6$ eV. Для пиков Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} положение и ПШПВ можно определить с помощью линейной интерполяции величин E_0 , E_4 , σ_0 и σ_4 с использованием в качестве параметра числа атомов кислорода в тетраэдре.

Результаты расчета РФЭС $\text{Si}2p$ -уровня в SiO_x для моделей *RB* и *RM* представлены на рис. 1, *b* и 1, *c*, соответственно. Спектры, полученные в модели *RB*, недооценивают вклады от Si-SiO_3 тетраэдров. Расчет по модели *RM* переоценивает вклад кремневой фазы для SiO_x с $x > 0.69$ и переоценивает вклад от фазы SiO_2 для всех значений x . Таким образом, по данным РФЭС структура исследуемых пленок SiO_x :H не может быть описана моделями *RB* и *RM*. Можно предположить, что исследуемые пленки SiO_x состоят преимущественно из Si-кластеров, встроенных в матрицу субоксидов кремния SiO_y .

Спектры валентной зоны пленок $\text{SiO}_x:\text{H}$ показывают, что с увеличением содержания кислорода в SiO_x вплоть до $x = 1.23$ вершину валентной зоны образуют Si-состояния, энергия которых слабо меняется с изменением x (рис. 1, *d*). Это согласуется с гипотезой, что для исследуемых образцов наиболее вероятно присутствие избыточного Si в виде кремниевых кластеров, а также с тем, что статистика тетраэдров $\text{Si}-\text{O}_v\text{Si}_{4-v}$ не подчиняется модели *RB*. Из представленных на рис. 1, *d* данных можно определить относительное положение верха валентной зоны (E_V) для исследуемых пленок.

На ИК-спектрах исследуемых образцов виден пик поглощения на валентных колебаниях Si–O-связей (рис. 2). Здесь обозначения пиков взяты из работы [16]. Как было показано в работе [17], положение данного пика (в обратных сантиметрах) в пленках SiO_x практически линейно зависит от параметра стехиометрии x , как: $f = 925 + 75x$. Для изученных в настоящей работе образцов положение этого пика (TO_3) варьируется от 1044 до 1061 cm^{-1} , откуда можно было бы ожидать, что стехиометрия оксида изменяется слабо. Тем не менее, для исследуемых пленок $\text{SiO}_{x < 2}$ параметр x изменяется в широких пределах (от 0.57 до 1.23). Это указывает на то, что структура этих пленок не соответствует *RB*-модели (иначе диапазон сдвига положения пика TO_3

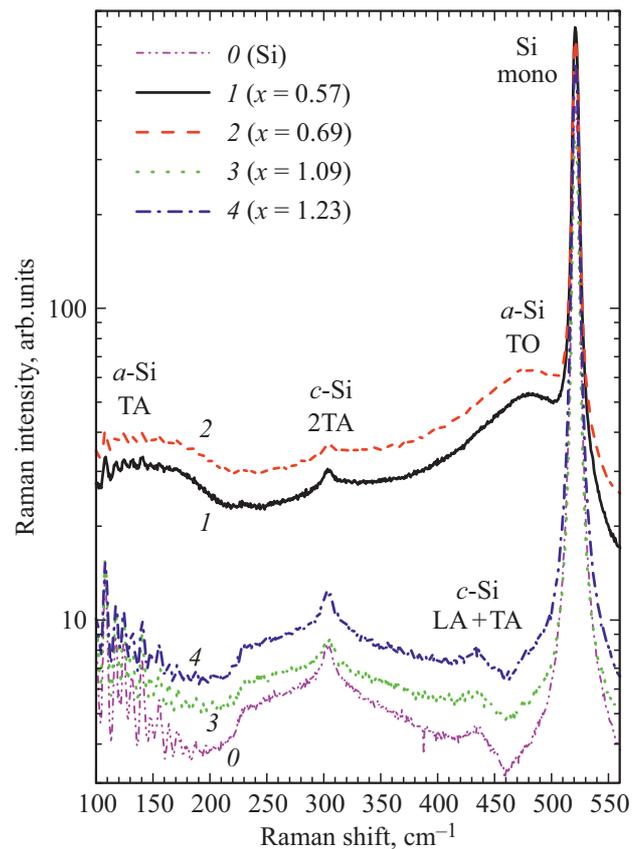


Рис. 3. Спектры КРС пленок $\text{SiO}_x:\text{H}$. Масштаб по вертикали логарифмический для наглядности.

был бы гораздо шире). Структура пленок не соответствует также и *RM*-модели (положение пика TO_3 для всех пленок соответствовало бы матрице SiO_2 и равнялось бы 1075–1080 cm^{-1}).

Спектры КРС пленок $\text{SiO}_x:\text{H}$ и подложки монокристаллического Si показаны на рис. 3. Для всех пленок наблюдается очень интенсивный сигнал, обусловленный рассеянием от подложки кремния; это пик от длинноволновых оптических фононов — 520.5 cm^{-1} . Кроме того, в спектре монокристаллического Si наблюдаются особенности, возникающие в результате двухфононного рассеяния, а именно, обусловленные рассеянием с участием двух акустических фононов: 2ТА (поперечный акустический) $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$, LA (продольный акустический) + ТА $\sim 425 \text{ cm}^{-1}$. Пленки SiO_x являются полупрозрачными в видимом свете и их спектр также показывает сигнал от подложки. Узкие пики с волновыми числами ниже 160 cm^{-1} обусловлены неупругим рассеянием света молекулами атмосферы. Известно, что в спектре КРС аморфного Si присутствуют широкие пики, связанные с TO (поперечный оптический — 480 cm^{-1}) и TA (150 cm^{-1}) фононами [18,19]. Таким образом, можно сделать вывод, что в пленках SiO_x с $x < 1$ присутствуют кластеры аморфного кремния. В спектре пленок с $x > 1$ пики TO и TA практически отсутствуют. Если бы струк-

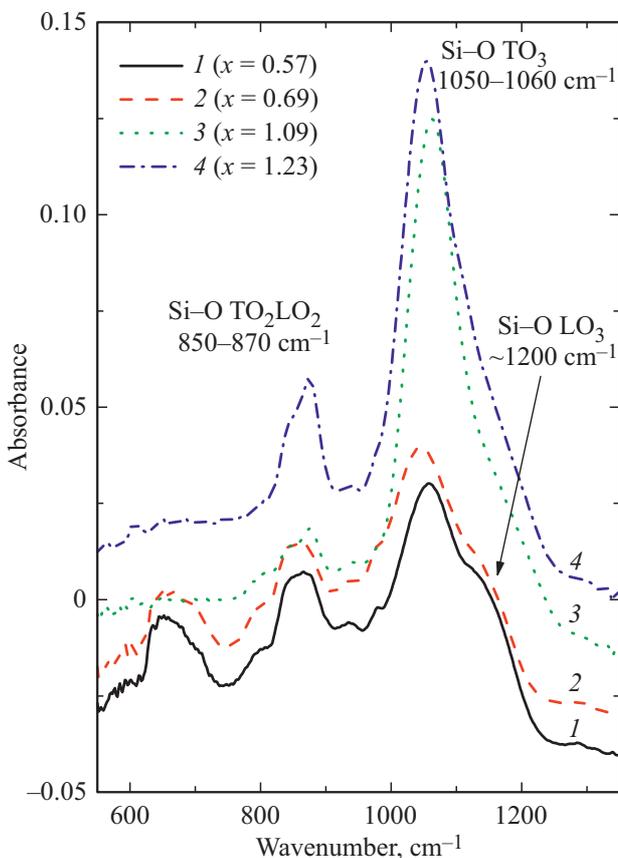


Рис. 2. ИК-спектры поглощения пленок $\text{SiO}_x:\text{H}$ (диапазон колебаний Si–O).

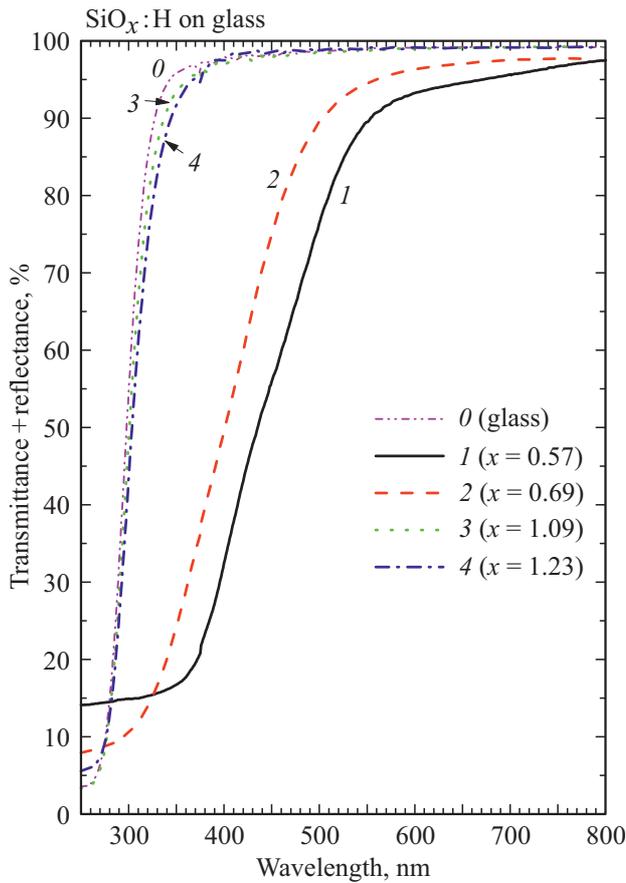


Рис. 4. Сумма спектров пропускания и поглощения пленок SiO_x:H различного состава.

тура этих пленок соответствовала модели *RM*, то в ней должны были бы присутствовать кластеры аморфного кремния.

В спектрах пропускания (*T*) и отражения (*R*) пленок наблюдаются особенности, связанные с интерференцией в спектральной области, в которой поглощения практически нет. Наличие интерференции не позволяет точно определить край поглощения в пленках. Для определения поглощения в пленках был применен подход, описанный в работе [20]. Измеренные спектры пропускания и отражения суммировались, результаты сложения спектров *R* и *T* представлены на рис. 4. Для сравнения приведена сумма спектров для стеклянной подложки, которая, как видно, прозрачна в диапазоне 350–800 nm. Наблюдается сдвиг края поглощения в длинноволновую область спектра с уменьшением содержания кислорода в пленке (параметра *x*). Видно, что спектроскопия поглощения довольно чувствительна к стехиометрическому составу. Заметный сдвиг края поглощения наблюдается для образцов с $x \leq 0.69$. Край поглощения для пленок определялся следующим образом. Сначала оценивалось значение коэффициента поглощения α вблизи края поглощения из соотношения $\alpha = (1 - (R + T))/d$ (здесь *d* — толщина пленки). Точность определения *R* и *T*

примерно 0.01 (1%). Однако, в спектрах наблюдается также поглощение для фотонов с энергией меньше края поглощения (особенно в пленках с $x \leq 0.69$), вследствие экспоненциально уменьшающейся плотности состояний вглубь запрещенной зоны (так называемые хвосты Урбаха [21,22]). Поэтому за край поглощения принималась энергия фотона, при которой коэффициент поглощения α превышает значение 5000 cm^{-1} . На рис. 4 это соответствует значению $1 - (R + T) = 0.1$.

Зная значения ширины запрещенной зоны E_g и относительное положение потолка валентной зоны E_V (см. рис. 1, *d*), а также, что E_V в аморфном (*a*-Si) и кристаллическом (*c*-Si) кремнии имеют энергию 5.2 eV, отсчитанную от уровня электрона в вакууме [23], можно построить энергетическую диаграмму SiO_x:H различного состава (рис. 5, *a*). Для построения данной диаграммы использовались известные значения $E_g = 1.1 \text{ eV}$ для *c*-Si и $E_g = 1.6 \text{ eV}$ для *a*-Si [24], а также SiO₂ [25]. Приведенная диаграмма позволяет оценить энергию потенциальных барьеров для электронов (Φ_e) и дырок (Φ_h) на границе *a*-Si/SiO_x и *c*-Si/SiO_x для различных значений параметра *x*. Величина Φ_e на границе *a*-Si/SiO_x примерно на 0.5 eV превышает энергию Φ_e в *c*-Si/SiO_x. Установленное значение $\Phi_h = 3.9 \text{ eV}$ на границе Si/SiO_x практически совпадает с известным из литературы значением ($\Phi_h = 3.8 \text{ eV}$ [26]).

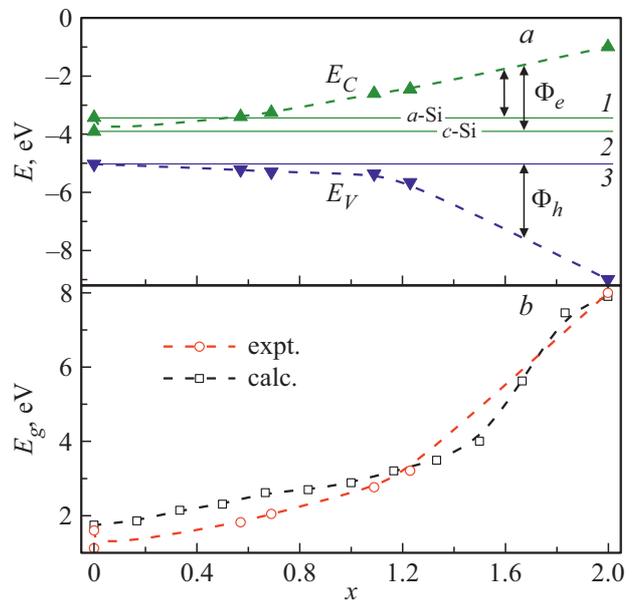


Рис. 5. *a* — энергетическая диаграмма SiO_x:H: положения E_V , определенные из РФЭС, и E_C , определенные, как $E_V + E_g$, где E_g найдены из спектров пропускания и поглощения. Нулевая энергия отвечает энергии электрона в вакууме. Горизонтальная линия 1 — E_C в *a*-Si, 2 — E_C в *c*-Si, 3 — E_V в *c*-Si и *a*-Si. Φ_e и Φ_h барьеры для электронов и дырок на границе Si/SiO_x соответственно. *b* — экспериментальные и рассчитанные из первых принципов значения E_g в SiO_x различного состава.

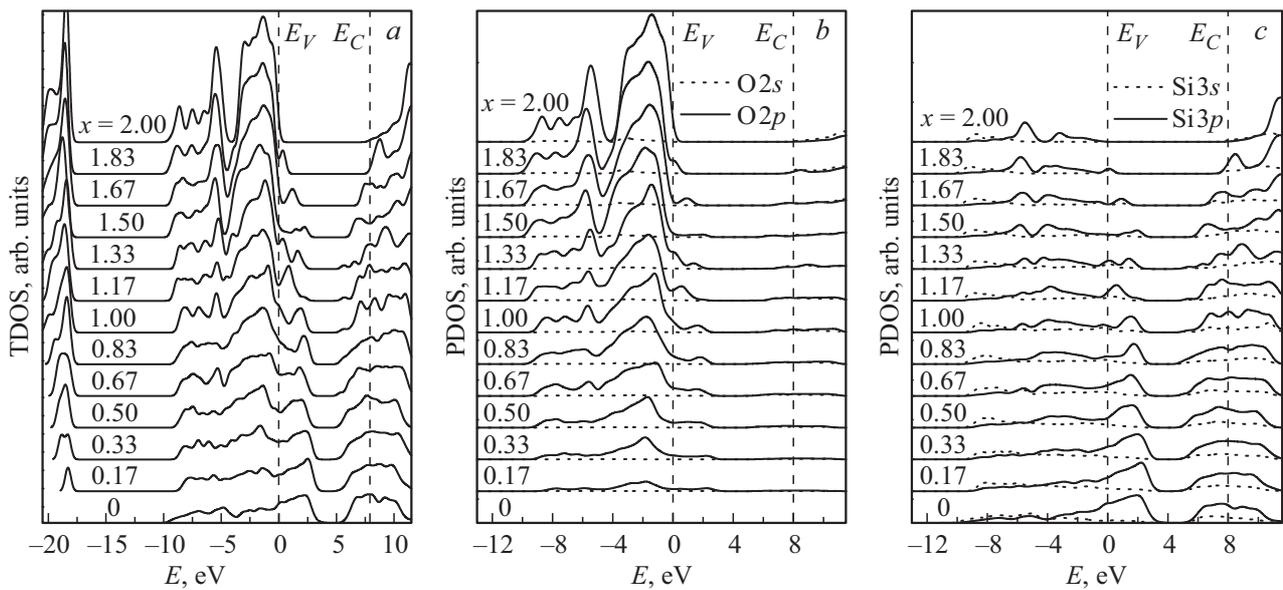


Рис. 6. Спектры полной (a) и парциальной (b, c) плотности электронных состояний SiO_x с различным значением параметра x . Вертикальными линиями обозначены положения E_V и E_C для SiO_2 . Спектры уширены функцией Гаусса с $\sigma = 0.4 \text{ eV}$.

Построенная диаграмма качественно хорошо согласуется с рассчитанной ранее из первых принципов методом сильной связи с использованием модели обобщенных решеток Бёте [27]. Наблюдается практически линейный рост E_C с увеличением содержания кислорода в пленке. Для E_V наблюдается излом кривой при $x > 1.2$. Интересно отметить, что положение данного излома согласуется со значениями параметра x для порога протекания в аморфных структурах: $x = 1.25\text{--}1.5$, предсказанным в работе [28].

Электронная структура SiO_x также изучалась с помощью первопринципного моделирования. Используемая в расчетах простая модельная структура SiO_x является неким промежуточным вариантом между RM и RB моделями, но не отвечает структуре исследуемых образцов, включающих в себя кремниевые (нано)кластеры. Тем не менее, качественное описание электронной структуры реальных пленок SiO_x должно соответствовать теоретическому описанию модельных объектов, поскольку электронная структура твердых тел определяется главным образом элементарным составом [29]. Данное утверждение подтверждается сопоставлением расчетных значений E_g с экспериментальными (рис. 5, b). Расчетное значение $E_g = 8.0 \text{ eV}$ для SiO_2 согласуется с известными из литературы данными [25,30], тогда как для чистого кремния расчет переоценивает E_g , что можно объяснить использованием в расчетах точной структуры SiO_2 ($P3_21$) и модельной для Si. Наблюдается монотонный рост значения E_g с увеличением коэффициента x , при этом расчеты предсказывают перегиб $E_g(x)$ при $x \approx 1.5$.

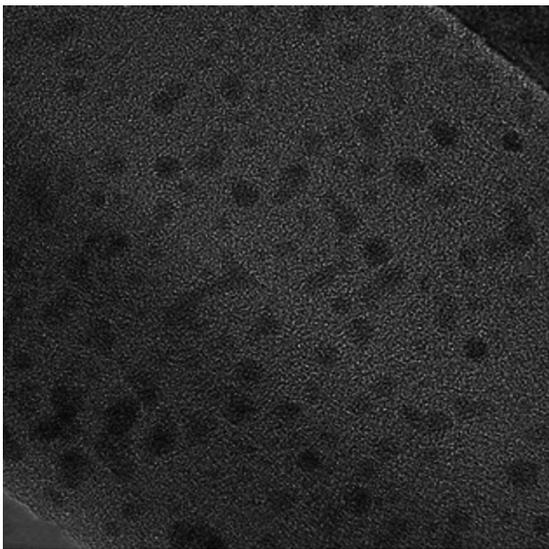
На рис. 6, a представлены расчетные спектры полной плотности состояний (total density of states, TDOS) SiO_x , совмещенные по краю нижней ($O2s$) валентной подзоны на 18.3 eV ниже E_V для SiO_2 . Способ совмещения TDOS

основывается на том, что именно глубокие уровни наименее чувствительны к атомному окружению. Видно, что уменьшение E_g при обогащении SiO_x кремнием осуществляется за счет примерно симметричного сдвига краев валентной зоны и зоны проводимости в запрещенную зону SiO_2 .

Как показывают спектры парциальной плотности состояний (projected density of states, PDOS) верх валентной зоны SiO_x формируется главным образом $Si3p$ атомными орбиталями, отвечающими связующим σ -орбиталям Si–Si-связей (рис. 6, b, c). Сдвиг края валентной зоны в сторону больших энергий с уменьшением параметра x объясняется тем, что добавление кислорода в SiO_x сопровождается увеличением энергии связующих орбиталей Si–Si-связи. В формирование верха валентной зоны также дают существенный вклад $O2p$ орбитали, вклад $Si3s$ орбиталей невелик. Электронная плотность вблизи дна зоны проводимости состоит преимущественно из $Si3p$ -орбиталей с примесью $Si3s$. Сдвиг E_C в область меньших энергий можно объяснить уменьшением энергии антисвязующих σ^* -орбиталей Si–Si-связей.

На ПВРЭМ-изображении пленки $\text{SiO}_{0.57}$ видны более темные (обогащенные кремнием) включения с характерными размерами примерно $2\text{--}10 \text{ nm}$ (рис. 7). На изображении также видны флуктуации контраста изображения (темные, серые и более светлые области). Таким образом, данные ПВРЭМ указывают на то, что исследуемые образцы содержат кластеры различного состава — от аморфного кремния до SiO_2 . Видно, что масштаб этих флуктуаций состава (а значит и флуктуаций потенциала) также составляет величину $2\text{--}10 \text{ nm}$.

Итак, по данным настоящего исследования изучаемые пленки SiO_x : Н состоят из SiO_2 (тетраэдров Si– O_4), суб-



— 5 nm

Рис. 7. ПВРЭМ изображение пленки SiO_{0.57}.

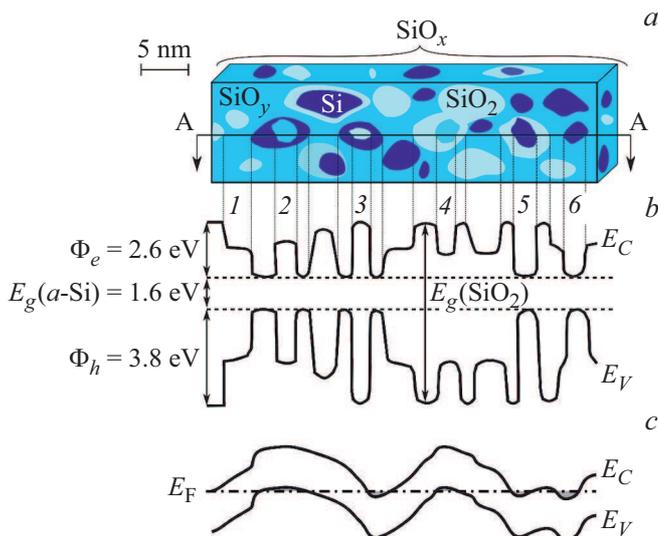


Рис. 8. *a* — модель строения SiO_x. *b* — энергетическая диаграмма SiO_x для сечения А–А. *c* — модель флуктуаций потенциала Шкловского–Эфроса в сильнолегированном компенсированном полупроводнике. E_F — уровень Ферми.

оксидов кремния SiO_y (тетраэдров Si–O₃Si, Si–O₂Si₂, Si–OSi₃) и *a*-Si (тетраэдров Si–Si₄). Поскольку по результатам РФЭС в исследуемых образцах наибольшую долю составляет фаза субоксидов кремния, можно предположить, что структура ПХО SiO_x состоит преимущественно из SiO_y, в которую внедрены кластеры SiO₂ и *a*-Si. При этом не исключается и возможность наличия кластеров SiO₂ и *a*-Si, содержащих в себе более мелкие кластеры SiO_y. Таким образом, можно предложить „оболочечную“ модель строения SiO_x, предполагающую существование шести возможных вариантов кластеров: „1“ — SiO₂ в SiO_y, „2“ — SiO_y в *a*-Si, „3“ — SiO₂ в Si,

„4“ — SiO_y в SiO₂, „5“ — Si в SiO₂ и „6“ — Si в SiO_y (рис. 8, *a*). Характерный масштаб неоднородностей (по данным ПВРЭМ) составляет 2–10 nm.

Схематическая энергетическая диаграмма предложенной модели строения SiO_x для произвольно выбранного сечения А–А представлена на рис. 8, *b*. Предполагается, что размеры переходных областей между различными фазами существенно превышают длины связей Si–O и Si–Si, поэтому на рисунке они обозначены плавными линиями. Ширина запрещенной зоны субоксидов кремния изменяется в диапазоне 1.6–8.0 eV. Максимальный масштаб флуктуаций потенциала для дырок составляет 3.8 eV, а для электронов 2.6 eV.

Для сравнения на рис. 8, *c* приведена модель флуктуаций потенциала Шкловского–Эфроса для сильнолегированного компенсированного полупроводника, основанная на пространственной флуктуации концентрации заряженных доноров и акцепторов, и неизменном значении E_g [31]. Для этой модели локальные электрические поля способствуют пространственному разделению рождаемых электронно-дырочных пар. В предложенной в настоящей работе „оболочечной“ модели SiO_x имеет место нейтральность в каждой точке пространства, а флуктуации потенциала возникают в результате пространственных флуктуаций химического состава. Локальное электрическое поле для электронов и дырок направлено в одну сторону и способствует их локализации в одной локальной области пространства. Это увеличивает вероятность рекомбинации локализованных электронов и дырок, что позволяет наблюдать квантоворазмерные эффекты в фотолюминесценции нанокластеров аморфного кремния в SiO_x [32]. Так как нанокластеры кремния являются ловушками как для электронов, так и для дырок, это позволяет использовать слои SiO_x с кремниевыми нанокластерами в ячейках памяти [33].

4. Заключение

Полученные с применением РФЭС и оптических методов экспериментальные данные о строении и электронной структуре пленок *a*-SiO_x:H, синтезированных методом ПХО, продемонстрировали, что структура *a*-SiO_x:H не описывается ни *RM*, ни *RB* моделью. Предложена „оболочечная“ модель строения SiO_x, согласно которой исследуемые пленки состоят из матрицы субоксида кремния SiO_y, в которую внедрены кластеры различного состава — от аморфного кремния до SiO₂ с характерным размером 2–10 nm. Корректность данной модели подтверждается данными электронной микроскопии с высоким разрешением. Экспериментально полученные из спектроскопии пропускания и отражения значения оптической щели *a*-SiO_x:H в широком диапазоне параметра *x* согласуются с рассчитанными из первых принципов значениями ширины запрещенной зоны для модельных кристаллов SiO_x. Показано, что уменьшение оптической щели SiO_x с уменьшением *x* происходит в

результате примерно симметричного сдвига краев зоны проводимости и валентной зоны в запрещенную зону SiO_2 . Предложена модель флуктуаций потенциала для электронов и дырок в SiO_x , согласно которой нанокластеры Si являются потенциальными ямами (ловушками) для электронов и дырок. На основании пространственных флуктуаций химического состава и модели флуктуаций потенциала в SiO_x можно сделать вывод, что для описания транспорта заряда в резистивных элементах памяти на основе SiO_x следует использовать теорию протекания в случайном потенциале Шкловского–Эфроса [31].

Благодарности

Моделирование осуществлялось на вычислительном кластере ИВЦ НГУ. Авторы благодарны Г.К. Кривякину за ПВРЭМ исследования образцов.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет совместных грантов Российского научного фонда (проект № 1849-08001) и Министерства науки и технологий, Тайвань — MOST (проект № 107-2923-E-009-001MY3). Квантово-химическое моделирование выполнено в рамках РНФ 19-19-00286.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Montesi, M. Buckwell, K. Zarudnyi, L. Garnett, S. Hudziak, A. Mehonic, A.J. Kenyon. *IEEE Transact. Nanotechnol.* **15**, 428 (2016).
- [2] A. Mehonic, A.L. Shluger, D. Gao, I. Valov, E. Miranda, D. Ielmini, A. Bricalli, E. Ambrosi, C. Li, J.J. Yang, Q.F. Xia, A.J. Kenyon. *Adv. Mater.* **30**, 1801187 (2018).
- [3] C.-C. Hsieh, Y.-F. Chang, Y.-C. Chen, X. Wu, M. Guo, F. Zhou, S. Kim, B. Fowler, C.-Y. Lin, C.-H. Pan, T.-C. Chang, J.C. Lee. In: *Review of Recently Progress on Neural Electronics and Memcomputing Applications in Intrinsic SiO_x Based Resistive Switching Memory*. IntechOpen (2017) p. 227.
- [4] S. Sahoo, S.R.S. Prabakaran. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **17**, 72 (2017).
- [5] D.S. Jeong, R. Thomas, R.S. Katiyar, J.F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru, C.S. Hwang. *Rep. Progr. Phys.* **75**, 076502 (2012).
- [6] V.A. Voronkovskii, V.S. Aliev, A.K. Gerasimova, D.R. Islamov. *Mater. Res. Express.* **5**, 016402 (2018).
- [7] H.-P. Ma, J.-H. Yang, J.-G. Yang, L.-Y. Zhu, W. Huang, G.-J. Yuan, J.-J. Feng, T.-C. Jen, H.-L. Lu. *Nanomaterials* **9**, 55 (2019).
- [8] N. Tomozeiu. *Thin Solid Films* **516**, 8199 (2008).
- [9] В.А. Гриценко. *УФН* **178**, 727 (2008).
- [10] T.W. Hickmott, J.E. Baglin. *J. Appl. Phys.* **50**, 317 (1979).
- [11] D.E. Vazquez-Valerdi, J.A. Luna-Lopez, J. Carrillo-Lopez, G. Garcia-Salgado, A. Benitez-Lara, N.D. Espinosa-Torres. *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 422 (2014).
- [12] J.H. Scofield. *J. Electron Spectroscopy Rel. Phenomena* **8**, 129 (1976).
- [13] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M.B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R.A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.Y. Ko, A. Kokalj, E. Kucukbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H.V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Ponce, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni. *J. Phys. Condens. Mater.* **29**, 465901 (2017).
- [14] Т.В. Перевалов, Д.Р. Исламов, И.Г. Чернов. *Письма в ЖЭТФ* **107**, 788 (2018).
- [15] В.А. Гриценко, Т.В. Перевалов, В.А. Володин, В.Н. Кручинин, А.К. Герасимова, И.П. Просвирин. *Письма в ЖЭТФ* **108**, 230 (2018).
- [16] F.G. Bell, L. Ley. *Phys. Rev. B* **37**, 8383 (1988).
- [17] P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky. *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 689 (1986).
- [18] J.E.J. Smith, M.H. Brodsky, B.I. Crowder, M.I. Nathan. *Phys. Rev. Lett.* **26**, 642 (1971).
- [19] V.A. Volodin, D.I. Koshelev. *J. Raman Spectroscop.* **44**, 1760 (2013).
- [20] D.M. Zhigunov, G.N. Kamaev, P.K. Kashkarov, V.A. Volodin. *Appl. Phys. Lett.* **113**, 023101 (2018).
- [21] F. Urbach. *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953).
- [22] Y. Pan, F. Inam, M. Zhang, D.A. Drabold. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 206403 (2008).
- [23] D.T. Pierce, W.E. Spicer. *Phys. Rev. B* **5**, 3017 (1972).
- [24] N.M. Park, T.S. Kim, S.J. Park. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2575 (2001).
- [25] K.A. Nasyrov, S.S. Shaimeev, V.A. Gritsenko, J.H. Han. *J. Appl. Phys.* **105**, 123709 (2009).
- [26] A.M. Goodman. *Phys. Rev.* **152**, 780 (1966).
- [27] А.А. Карпушин, В.А. Гриценко. *Письма в ЖЭТФ* **108**, 114 (2018).
- [28] K. Hubner. *J. Non-Cryst. Solids* **35**, 1011 (1980).
- [29] R. Zallen. In: *The Physics of Amorphous Solids*. John Wiley & Sons, Inc., N. Y. (1983) p. 318.
- [30] D.R. Islamov, V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, O.M. Orlov, G.Y. Krasnikov. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 052901 (2016).
- [31] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *УФН* **117**, 401 (1975).
- [32] H. Rinnert, M. Vergnat, A. Burneau. *J. Appl. Phys.* **89**, 237 (2001).
- [33] Y.-F. Chang, Y.-T. Chen, F. Xue, Y. Wang, F. Zhou, B. Fowler, J.C. Lee. In: *70th Device Research Conference (DRC)*. (2012) p. 278.

Редактор Т.Н. Василевская