

ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Атомная структура аморфных нестехиометрических оксидов и нитридов кремния

В.А. Гриценко

Аморфные пленки оксида SiO₂ и нитрида Si₃N₄ кремния являются двумя ключевыми диэлектриками в современных кремниевых приборах. В настоящее время кроме технологии получения стехиометрических пленок SiO₂, Si₃N₄ разрабатывается технология создания нестехиометрических нитридов и оксидов кремния SiO_xN_y, SiN_x, SiO_x. Изменение химического состава этих соединений позволяет в широком диапазоне управлять их физическими (оптическими и электрическими) свойствами. Разработка технологии синтеза таких пленок требует детального понимания их атомной структуры. В обзоре систематизированы и обобщены современные представления об атомном строении нестехиометрических нитридов и оксидов кремния.

PACS numbers: 33.60.Fy, 61.43.-j, 61.66.Fn, 68.35.Dv, 71.55.Jv

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200807c.0727

Содержание

1. Введение (727).
 2. Атомная структура аморфного SiO₂ (728).
 3. Атомная структура аморфного Si₃N₄ (729).
 4. Атомная структура оксинитрида кремния SiO_xN_y (730).
 5. Атомная структура нестехиометрического оксида кремния SiO_x (734).
 6. Атомная структура нитрида кремния SiN_x, обогащенного кремнием (734).
 7. Заключение (736).
- Список литературы (737).

1. Введение

Аморфные оксид (SiO₂) и нитрид (Si₃N₄) кремния являются двумя ключевыми диэлектриками в современных кремниевых приборах [1]. Термический (полученный окислением кремния) SiO₂ на кремнии обеспечивает низкую плотность ($\approx 10^{10}$ см⁻²) поверхностных состояний на границе Si/SiO₂. Благодаря большим значениям барьеров на границе Si/SiO₂ оксид имеет низкие токи утечки, а благодаря сильному рассеянию электронов — высокое пробивное поле (2×10^7 В см⁻¹). Для SiO₂ характерна низкая концентрация дефектов, на уровне $10^{15} - 10^{17}$ см⁻³. Дефекты в SiO₂ приводят к локализации электронов и дырок, нежелательной деградациии кремниевых микросхем.

Нитрид кремния, наоборот, имеет высокую плотность ($\sim 10^{19} - 10^{20}$ см⁻³) электронных и дырочных ловушек. Энергия ловушек лежит в диапазоне $\approx 1,5 - 2,0$ эВ. Электроны и дырки, захваченные в ловушки, удерживаются в локализованном состоянии в нитриде кремния более 10 лет при температуре 400 К — это явление называют эффектом памяти в нитриде кремния [2]. Эффект памяти в нитриде кремния широко используется при разработке на основе кремния перепрограммируемых запоминающих устройств, сохраняющих информацию при отключенном питании (так называемая флэш-память) [3]. Предполагается, что такие устройства заменят в компьютерах магнитные, оптические и жесткие диски. Эффект памяти в Si₃N₄ исследуется и используется на протяжении более чем трех десятилетий [2–4]. Тем не менее природа ловушек (атомная и электронная структура), ответственных за эффект памяти, остается неясной.

Ширина запрещенной зоны SiO₂ составляет $E_g = 8,0$ эВ [1]. Обогащение оксида избыточным кремнием приводит к образованию субоксидов кремния SiO_x, ширина запрещенной зоны которых уменьшается при уменьшении содержания кислорода до $E_g = 1,6$ эВ в аморфном кремнии (a-Si). Обогащение нитрида кремния избыточным кремнием приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны от $E_g = 4,5$ эВ в Si₃N₄ до $E_g = 1,6$ эВ в a-Si. В оксинитриде кремния SiO_xN_y, который состоит из связей Si–O и Si–N, ширина запрещенной зоны лежит в диапазоне 4,5–8,0 эВ. Таким образом, изменение химического состава оксидов и нитридов кремния позволяет в широком диапазоне изменять их физические (оптические и электрические) свойства. Несмотря на это, атомная структура нестехиометрических оксидов и нитридов кремния до сих пор оставалась не вполне изученной. Целью настоящего обзора является рассмотрение атомной и электронной

В.А. Гриценко. Институт физики полупроводников СО РАН, просп. Ак. Лаврентьева 13, 630090 Новосибирск, Российская Федерация
Тел. (383) 333-38-64. Факс (383) 333-27-71
E-mail: grits@isp.nsc.ru

Статья поступила 17 марта 2008 г.

структуры аморфных оксидов и нитридов кремния переменного состава.

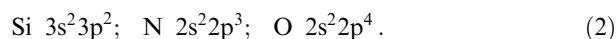
2. Атомная структура аморфного SiO₂

Эксперимент свидетельствует о том, что как для кристаллического, так и для аморфного состояний SiO₂ и Si₃N₄ справедливо октаэдрическое правило Мотта [5]:

$$\text{координационное число} = 8 - N, \quad (1)$$

где N — число валентных электронов.

Заполнение валентных оболочек атомов кремния, азота и кислорода имеет соответственно вид



В соответствии с правилом (1) атом кремния координирован четырьмя атомами, атом азота — тремя, атом кислорода — двумя.

Известно более десяти аллотропических модификаций SiO₂: кварц, кристобалит, кеатит, коэзит, стишовит, аморфное состояние и т.д. (см. табл.). За исключением стишовита, в котором атом кремния координирован шестью атомами кислорода, во всех остальных модификациях атом кремния имеет тетраэдрическую конфигурацию: он окружен четырьмя атомами кислорода. Каждый атом кислорода в тетраэдрических модификациях связывает два атома кремния.

Информацию о ближнем порядке в SiO₂ несут инфракрасные колебательные спектры. Основной вклад в по-

глощение на частоте 1060 см⁻¹ дают валентные колебания сжатия–растяжения связи Si–O [6]. Для атома кислорода этот пик расщеплен на два. Высокочастотный пик соответствует смещению атомов Si и O в противофазе, низкочастотный — смещению атомов в фазе. Поглощение при частоте 470 см⁻¹ связано с качением (rocking), менее интенсивный пик при частоте 800 см⁻¹ обусловлен изгибом Si–O-связи.

В экспериментальных спектрах инфракрасного пропускания α-кварца, β-кристобалита, плавленого кварца, термического оксида на кремнии в области частот 400–1300 см⁻¹ имеется несколько полос поглощения (рис. 1) [7]. Подобие колебательных спектров α-кварца, β-кристобалита, плавленого кварца, термического оксида свидетельствует о том, что основные особенности спектров решеточного поглощения различных аллотропических модификаций SiO₂ определяются ближним порядком в расположении атомов. Показатель преломления различных кристаллических модификаций двуокиси кремния возрастает с увеличением атомной плотности (рис. 2).

Радиальная функция распределения атомной плотности (РФР), измеренная с помощью рассеяния рентгеновских лучей на термическом оксиде на кремнии, свидетельствует о том, что корреляция в расположении атомов (ближний порядок) сохраняется в пределах трех координационных сфер. Основным отличием аморфного состояния от кристаллического является разброс значений диэдрического угла Si–O–Si тетраэдрического угла O–Si–O и межатомного расстояния Si–O.

На рисунке 3 представлена РФР термического SiO₂, полученного окислением кремния в кислороде при тем-

Таблица. Основные параметры структуры различных аллотропических модификаций SiO₂

| Соединение Параметр | α-кварц | β-кварц | β-тридимит | α-кристобалит | А-кристобалит | Кеатит | Коэзит | Стишовит | Стеклообразная структура |
|-------------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|--|---|--|----------------------------|--------------------------|
| Элементарная ячейка | Гексагональная | Гексагональная | Гексагональная | Тетрагональная | Кубическая | Тетрагональная | Моноклинная | Тетрагональная | — |
| Количество молекул | 3 | 3 | 4 | 4 | 8 | 12 | 16 | 2 | — |
| Параметры решетки | $a = 4,913$ $c = 5,405$ | $a = 5,01$ $c = 5,47$ | $a = 5,03$ $c = 8,22$ | $a = 4,973$ $c = 6,926$ | $a = 7,16$ | $a = 7,456$ $c = 8,64$ | $a = 7,17$ $b = 7,17$ $c = 12,38$ $d = 120$ | $a = 4,179$ $c = 2,665$ | — |
| Длина связи Si–O, Å | 1,608(2) 1,611(2) | 1,616(4) | 1,533(2) 1,534 1,562 | 1,592(2) 1,596 | 1,609(3) 1,612(1) 1,664(3) 1,649(1) | 1,583 1,585 1,605 1,612 1,570 1,612(2) | 1,600 1,615 1,611 1,641 1,590 1,612 1,616 1,619 | | 1,62 |
| Угол Si–O–Si, град. | 144 | 146,9 | 180 | 148,9 | 180(4) 137,2(12) | 155,8 149,3 | 180,0(4) 143,5(4) 144,7(8) 139,0(8) 148,2(8) | | 120–180 |
| Количество связей в кольце | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 5 | 4 | | 6 |
| Плотность, г см ⁻³ | 2,649 | 2,352 | 2,216 | 2,344 | 2,174 | 2,896 | 2,503 | 4,287 | 2,2–2,3 |

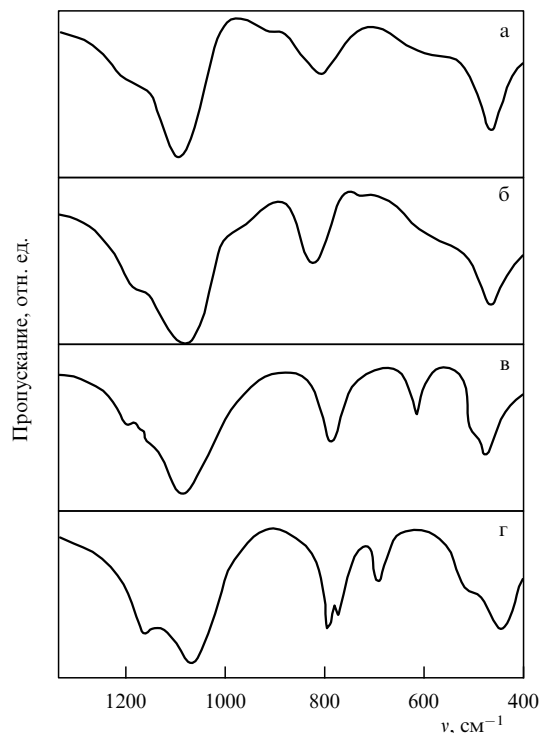


Рис. 1. Спектры инфракрасного поглощения различных аллотропических модификаций SiO₂: (а) термический оксид, (б) плавленый кварц, (в) β-кварцобалит, (г) α-кварц [7].

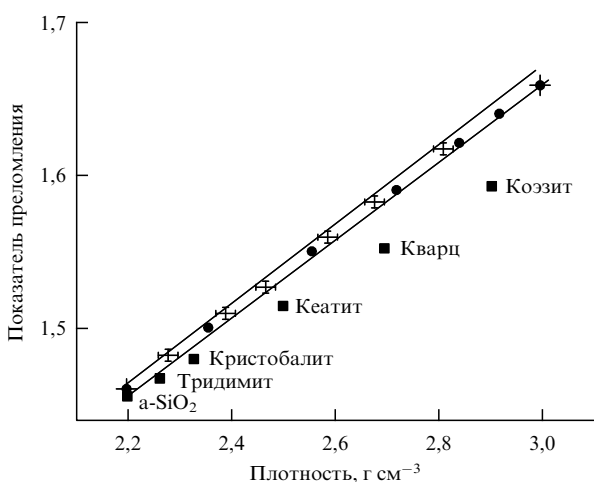


Рис. 2. Зависимость показателя преломления от плотности различных кристаллографических модификаций двуокиси кремния. Кружки и крестики — теоретические значения, квадраты — экспериментальные.

пературе 1000 °С. В эксперименте наблюдается четыре пика, которые могут быть разложены на функции парного взаимодействия. Площадь под первым пиком соответствует тетраэдрической координации атомов кремния. Радиальные функции распределения атомной плотности для плавленого кварца, сухого термического, влажного термического и пирогенного оксидов подобны. Основные особенности ближнего порядка в аморфном SiO₂, полученном разными методами, совпадают. Длина связи Si–O в SiO₂ составляет 1,64 Å, расстояние O–O — 2,63 Å, расстояние Si–Si — 3,10 Å. Если первый пик на

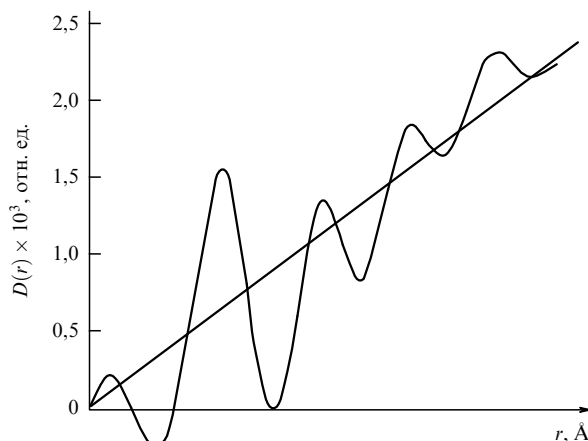


Рис. 3. Радиальная функция распределения атомной плотности термического оксида, полученного окислением кремния в сухом кислороде при температуре 1000 °С.

РФП аппроксимировать пиком гауссовой формы, то его дисперсия составит 0,02 Å. Взаимное расположение атомов кислорода характеризуется величиной тетраэдрического угла Ψ O–Si–O (рис. 4а). Взаимное расположение тетраэдров характеризуется величиной θ диэдрического угла Si–O–Si (рис. 4а). Среднее значение тетраэдрического угла Ψ (105°) O–Si–O в плавленом кварце, сухом и влажном термических оксидах, пирогенном оксиде близко к значению угла идеального тетраэдра 109°28' (рис. 4б). Среднее значение диэдрического угла Si–O–Si θ находится в диапазоне 110°–120° (рис. 4в). Флуктуации диэдрического угла в SiO₂ лежат в диапазоне 100°–180° (рис. 4в).

3. Атомная структура аморфного Si₃N₄

В кристаллическом состоянии существуют две гексагональные фазы нитрида кремния: α- и β-Si₃N₄ (рис. 5). Плотность α- и β-Si₃N₄ составляет 3,1–3,2 г см⁻³. Недавно теоретически предсказано существование кубической фазы нитрида кремния с-Si₃N₄ со структурой шпинели [8]. Плотность с-Si₃N₄ составляет 4,0 г см⁻³. В кубической фазе атом кремния в отличие от атома кремния в гексагональных α- и β-Si₃N₄-фазах имеет октаэдрическую координацию. В кристаллическом состоянии существует оксинитрид кремния Si₂N₂O, состоящий из тетраэдров SiON₃ (см. рис. 5).

Сопоставление спектров решеточного отражения α-фазы кристаллического Si₃N₄ со спектром пропускания аморфного Si₃N₄ показывает, что характерные моды колебаний в кристаллическом и аморфном состояниях лежат в близком частотном диапазоне (рис. 6а). Этот результат свидетельствует о том, что в первом приближении колебательные спектры Si₃N₄, так же как и SiO₂, определяются ближним порядком в расположении атомов.

Исследование ближнего порядка в аморфном Si₃N₄ разными методами дает близкие значения длины связи Si–N. Дифракция рентгеновских лучей дает 1,75 Å, дифракция электронов — 1,74–1,75 Å, импульсное рассеяние нейтронов — 1,729 ± 0,05 Å [1], EXAFS-спектроскопия (EXAFS — от Extended X-ray Absorption Fine Structure) — 1,705 ± 0,02 Å [9]. На РФП аморфного Si₃N₄

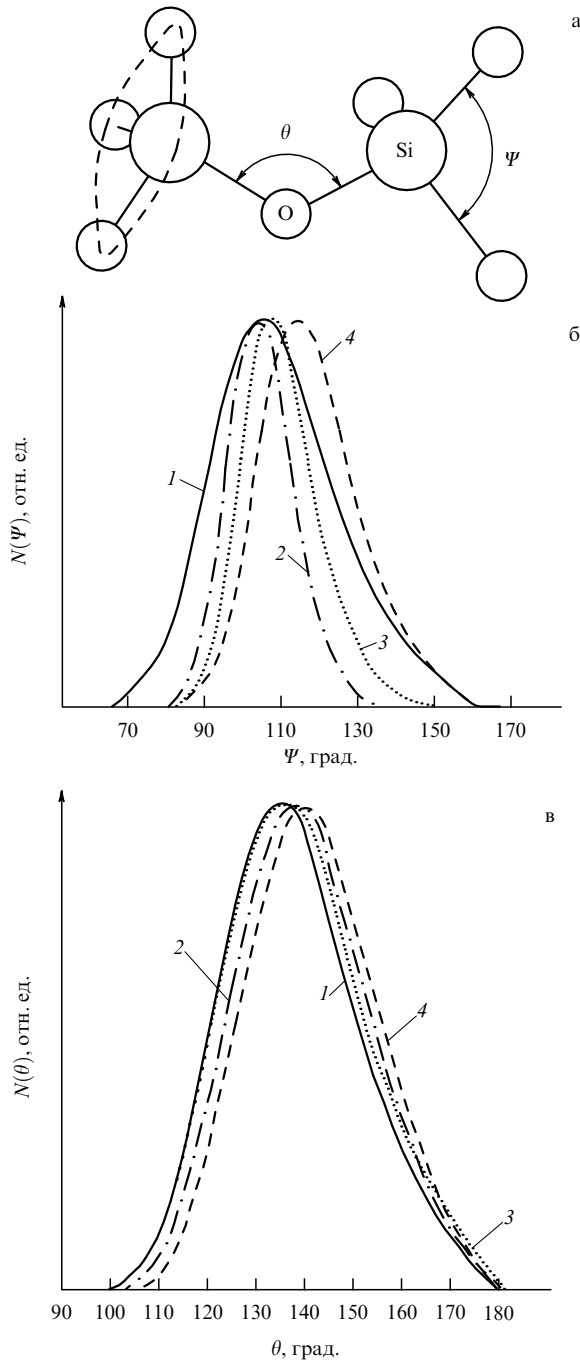


Рис. 4. (а) Фрагмент из двух тетраэдров SiO_2 : Ψ — тетраэдрический угол $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$, θ — диэдрический угол $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. (б) Распределение тетраэдрических углов $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ в сухом термическом оксиде (1), влажном термическом оксиде (2), плавленом кварце (3) и гидротермальном оксиде (4). (в) Распределение диэдрических углов $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в сухом термическом оксиде (1), влажном термическом оксиде (2), плавленом кварце (3) и гидротермальном оксиде (4).

наблюдается три пика (рис. 6б) [10]. Амплитуда осцилляций на РФР зависит от метода синтеза нитрида кремния. В нитриде, полученном методом пиролиза (термическое разложение смеси кремнийсодержащих (SiH_4 , SiCl_4 , SiH_2Cl_2) и азотсодержащих (NH_3) газов), осцилляции РФР выражены более отчетливо (рис. 6б). В плазмохимическом (полученном по реакции SiH_4 и NH_3 в плазме) нитриде осцилляции РФР выражены менее ярко. Это качественно свидетельствует в пользу того,

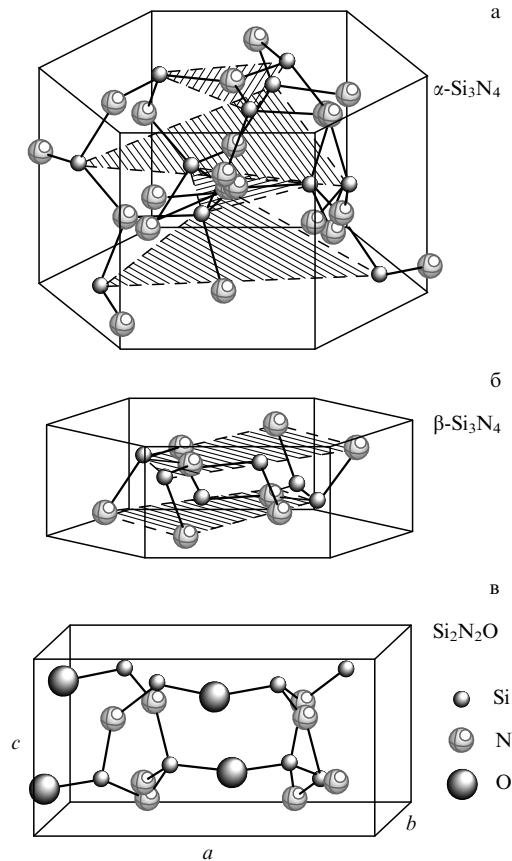


Рис. 5. Кристаллическая структура двух гексагональных фаз нитрида кремния $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (а), $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (б) и оксинитрида кремния $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (в).

что пиролитический нитрид является более упорядоченным. Распределение тетраэдрических углов $\text{N}-\text{Si}-\text{N}$ в пиролитическом и плазмохимическом нитридах кремния представлено на рис. 7а [10]. Среднее значение тетраэдрического угла в обоих нитридах лежит в диапазоне $115^\circ - 125^\circ$. Однако распределение этих углов в пиролитическом нитриде гораздо более узкое, чем в плазмохимическом. Среднее значение диэдрического угла $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ в аморфном пиролитическом и плазмохимическом Si_3N_4 близко к 120° (рис. 7б) [10]. Следовательно, в аморфном Si_3N_4 , так же как в кристаллическом гексагональном α - и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, атом азота расположен приблизительно в плоскости трех соседних атомов кремния.

4. Атомная структура оксинитрида кремния SiO_xN_y

Химический состав оксинитрида кремния SiO_xN_y плавно изменяется в ряду от SiO_2 до Si_3N_4 . Показатель преломления SiO_xN_y , измеренный на длине волны 6328 \AA , возрастает от $n = 1,46$ (SiO_2) до $1,96$ (Si_3N_4) (рис. 8а). На рисунке 8а также представлена аналитическая зависимость показателя преломления от величины x , характеризующей содержание кислорода в оксинитриде кремния. Эти данные позволяют по измеренному методом эллипсометрии показателю преломления определить содержание кислорода в оксинитриде кремния. Содержание азота может быть определено на основе правила Мотта (см. уравнение (3)).

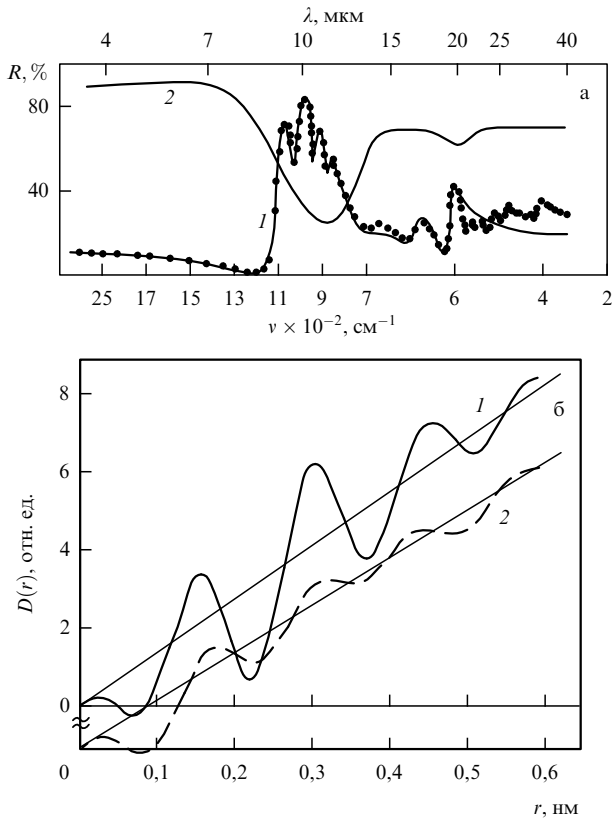


Рис. 6. (а) Спектральная зависимость коэффициента отражения кристаллического $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (1) и спектр пропускания аморфного Si_3N_4 в области решеточного поглощения (2). (б) Радиальная функция распределения атомной плотности аморфного нитрида кремния: 1 — плазмохимический нитрид, 2 — пиролитический.

Низкочастотная диэлектрическая проницаемость оксинитрида кремния изменяется в диапазоне от $\epsilon = 3,85$ (SiO_2) до $\epsilon = 7,0$ (Si_3N_4) (рис. 8б) [14].

Оксинитрид кремния состоит из атомов Si, O и N, т.е. из Si–O- и Si–N-связей. Представляет интерес вопрос о том, выполняется ли правило Мотта в SiO_xN_y . На рисунке 9 представлены рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной зоны оксинитрида кремния разного состава [5]. Валентная зона состоит из трех подзон, разделенных ионной щелью. Основной вклад в формирование подзон при значениях энергии 19 эВ и 22 эВ дают N 2s-электроны и O 2s-электроны. Верхняя подзона при энергии 0–13 эВ сформирована O 2p-, N 2p-, Si 3s- и Si 3p-электронами.

Если ближний порядок в "идеальном" SiO_xN_y , состоящем только из Si–O- и Si–N-связей, описывается правилом Мотта, то должно выполняться следующее соотношение:

$$4 = 2x + 3y, \tag{3}$$

здесь x и y — параметры, характеризующие состав SiO_xN_y . Соотношение (3) предполагает, что число кремниевых связей равно числу азотных и кислородных связей. Предполагается, что в оксинитриде отсутствуют какие-либо собственные ($\equiv \text{Si}-\text{Si}\equiv$, $\equiv \text{N}-\text{N}\equiv$, $\equiv \text{Si}\bullet = \text{N}_2\text{Si}\bullet$ и т.д.) или примесные ($\equiv \text{Si}_2\text{NH}$, $\equiv \text{SiH}$) дефекты. Символы (—) и (•) обозначают нормальную химическую связь и неспаренный электрон соответственно.

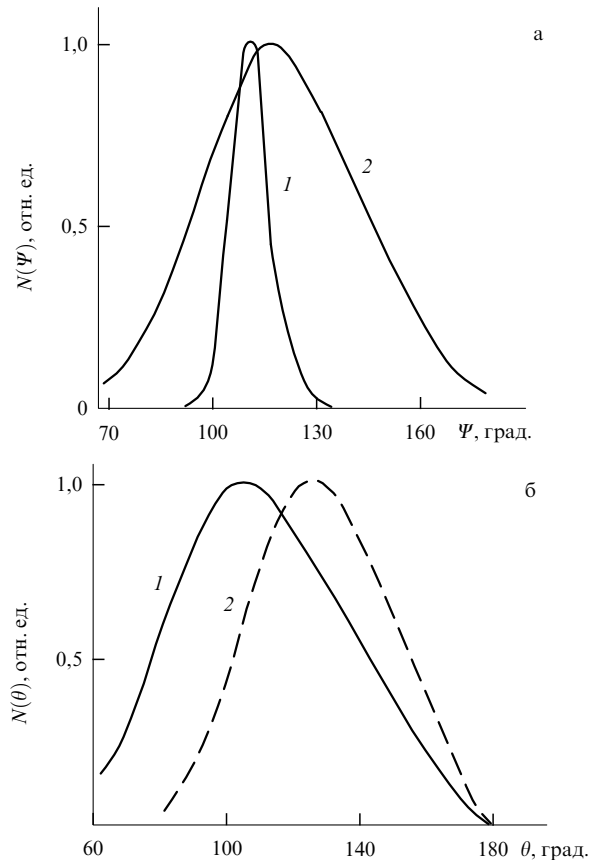


Рис. 7. (а) Распределение тетраэдрического угла N–Si–N в аморфном Si_3N_4 , полученном пиролизом (1) и плазмохимическим методом (2). (б) Распределение диэдрического угла Si–N–Si в аморфном Si_3N_4 , полученном пиролизом (1) и плазмохимическим методом (2).

На рисунке 10 представлена зависимость $4/(2x + 3y)$ от $x/(x + y)$ для оксинитрида переменного состава [5]. Отклонение от единицы (от правила Мотта) составляет до 10%. На этом же рисунке представлена зависимость $4/(2x + 3y - [\text{NH}])$ от $x/(x + y)$. Здесь [NH] означает концентрацию водородных NH-связей в оксинитриде кремния, определенную с помощью инфракрасной спектроскопии. Последнее соотношение учитывает наличие водорода, связанного с азотом. Отклонение последней зависимости от единицы не превышает 2%, что соответствует точности метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, использованного для определения параметров x и y .

Таким образом, в оксинитриде кремния переменного состава выполняется правило Мотта (3). Каждый атом кремния координирован четырьмя атомами азота или кислорода, атом кислорода, как в двуокиси кремния, связан с двумя атомами кремния, атом азота, как в нитриде кремния, координирован тремя атомами азота или водорода.

На основе правила Мотта можно сформулировать определение дефекта в тетраэдрическом аморфном твердом теле [5]. Точечный дефект — это любое отклонение от координационного числа, соответствующего правилу Мотта, и от соответствующего сорта атома, по отношению к идеальной (свободной от дефектов) структуре. В случае оксинитрида кремния SiO_xN_y такое определение включает в себя парамагнитные дефекты, такие как $\equiv \text{Si}\bullet$,

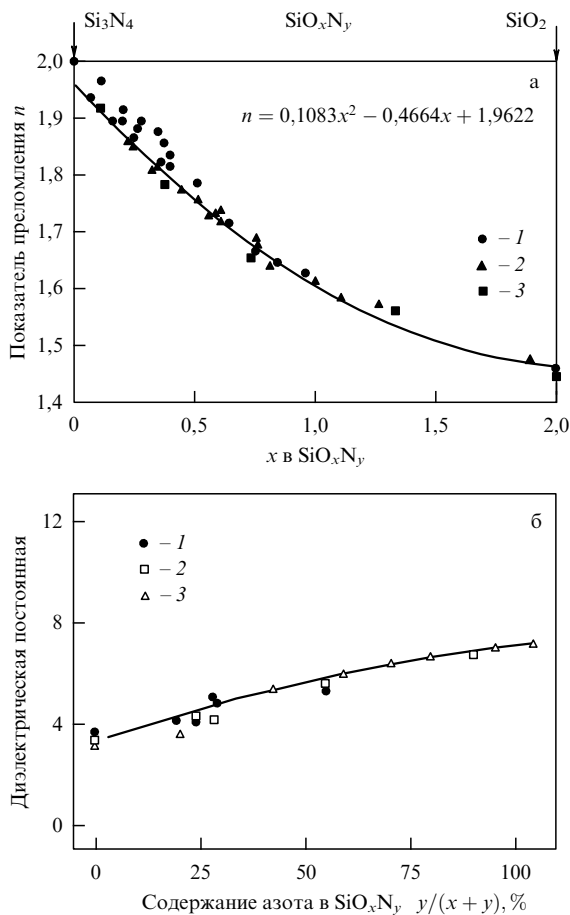


Рис. 8. (а) Зависимость показателя преломления SiO_xN_y от содержания кислорода: 1 — из [11], 2 — из [12], 3 — из [13]. (б) Зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости от состава SiO_xN_y : 1 — из [14] по данным емкостных измерений, 2 — из [14] по данным оптических измерений, 3 — из [15].

$\equiv \text{Si}^+\text{Si} \equiv$, $\equiv \text{Si}_2\text{N}^\bullet$, $\equiv \text{SiO}^\bullet$, $\equiv \text{SiOO}^\bullet$, диамагнитные дефекты, такие как $\equiv \text{N}-\text{N} \equiv$, $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$, $\equiv \text{Si}^\bullet$, $\equiv \text{Si}_2\text{NH}$, $\equiv \text{SiH}$, нейтральные дефекты $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$, $\equiv \text{N}-\text{N} \equiv$, $\equiv \text{SiH}$, $\equiv \text{Si}_2\text{N}^\bullet$, $\equiv \text{Si}^\bullet$, заряженные дефекты $\equiv \text{Si}^+\text{Si} \equiv$, $\equiv \text{SiO}^\bullet$, собственные дефекты $\equiv \text{N}_2\text{Si}^\bullet$, $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$, $\equiv \text{SiOOS} \equiv$ и примесные дефекты $\equiv \text{Si}_2\text{NH}$, $\equiv \text{SiH}$, $\equiv \text{SiOH}$.

Строение тетраэдрических соединений SiO_xN_y , $\text{SiN}_{x < 4/3}$, $\text{SiO}_{x < 2}$ может описываться моделью неупорядоченной случайной сетки (random bonding (RB) model) или моделью смеси фаз (random mixture (RM) model) [1, 16]. В модели RM предполагается, что оксинитрид кремния состоит из тетраэдров двух сортов: SiO_4 и SiN_4 . В этом случае SiO_xN_y состоит из двух фаз: SiO_2 и Si_3N_4 . Модель RB предполагает, что SiO_xN_y состоит из пяти сортов тетраэдров $\text{SiO}_v\text{N}_{4-v}$, $v = 0, 1, 2, 3, 4$ (SiN_4 , SiON_3 , SiO_2N_2 , SiO_3N , SiO_4). Вероятность найти тетраэдр $\text{SiO}_v\text{N}_{4-v}$ зависит от химического состава (рис. 11). На рисунке 12 представлены спектры решеточного поглощения оксинитрида кремния разного состава. При увеличении содержания кислорода максимум поглощения монотонно смещается в направлении больших частот колебаний. Такое поведение качественно свидетельствует в пользу модели RB.

Аналогичное поведение наблюдается в рентгеновских фотоэлектронных спектрах. На рисунке 13 представлены

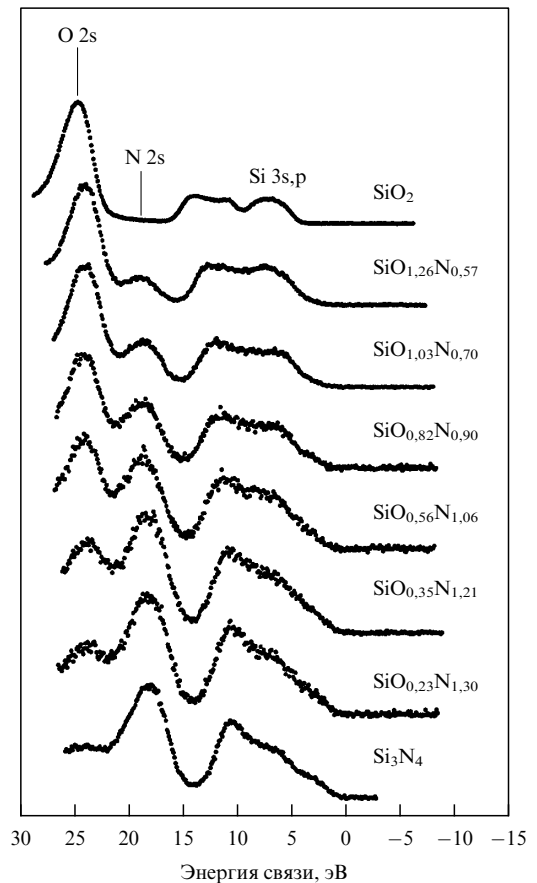


Рис. 9. Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной зоны SiO_xN_y . За нулевую энергию принято положение верха валентной зоны Si_3N_4 .

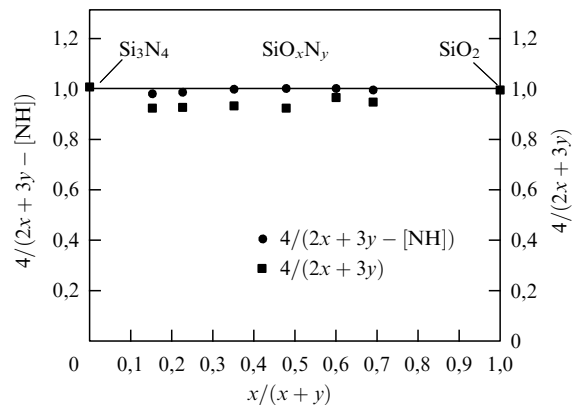


Рис. 10. Отношение числа кремниевых связей к числу кислородных и азотных связей в SiO_xN_y .

фотоэлектронные спектры атомных Si 2p-уровней в SiO_xN_y переменного состава [17, 18]. Увеличение содержания кислорода в оксинитриде кремния сопровождается смещением Si 2p-пика в направлении больших энергий связи. Наличие одного пика свидетельствует в пользу модели RB.

На рисунке 13 представлен также расчетный фотоэлектронный спектр $\text{SiO}_{1,26}\text{N}_{0,57}$ в случае, когда его строение описывается моделью RM. В модели RM фотоэлектронный спектр имеет два пика, соответствующие

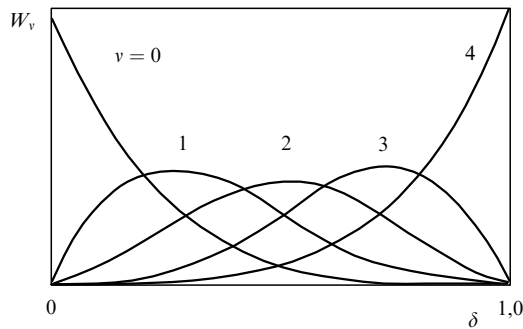


Рис. 11. Вероятность обнаружения тетраэдра $\text{SiO}_v\text{N}_{4-v}$ в SiO_xN_y , тетраэдра $\text{SiO}_v\text{Si}_{4-v}$ в SiO_x , тетраэдра $\text{SiN}_v\text{Si}_{4-v}$ в SiN_x . Для SiO_x $\delta = x/2$, для SiN_x $\delta = x/3$, для SiO_xN_y $\delta = 3x/(3x + 2y)$.

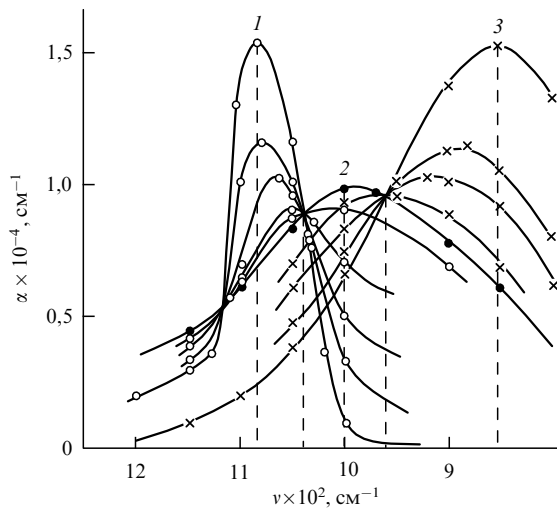


Рис. 12. Инфракрасные спектры поглощения оксинитрида кремния переменного состава: 1 — Si_3N_4 , 2 — SiO_xN_y , 3 — SiO_2 .

щих SiO_2 и Si_3N_4 . Такой спектр не согласуется с экспериментальными спектрами.

В случае, если строение аморфного оксинитрида кремния SiO_xN_y описывается моделью RB, функция распределения тетраэдров $\text{SiO}_v\text{N}_{4-v}$ в SiO_xN_y дается выражением (см. рис. 11)

$$W(v, x, y) = \left(\frac{2x}{2x + 3y}\right)^v \left(\frac{3y}{2x + 3y}\right)^{4-v} \frac{4!}{v!(4-v)!} \quad (4)$$

Выражение (4) предполагает, что SiO_xN_y состоит только из Si–O- и Si–N-связей и не содержит никаких собственных или примесных дефектов. На рисунке 13 представлены расчетные фотоэлектронные спектры оксинитрида кремния в предположении, что его строение описывается моделью RB. Экспериментальные фотоэлектронные спектры хорошо описываются моделью RB для широкого диапазона составов оксинитрида — от SiO_2 до Si_3N_4 . Плавный химический сдвиг O 1s-, N 1s- и Si 2p-уровней, наблюдаемый в эксперименте, также свидетельствует в пользу того, что строение SiO_xN_y описывается моделью RB (рис. 14). На рисунке 15 представлено положение атомных уровней SiO_xN_y в зависимости от эффективного заряда, вычисленного по модели Хасегавы [16].

Таким образом, строение аморфного оксинитрида в широком диапазоне состава количественно описывается моделью неупорядоченной случайной сетки RB.

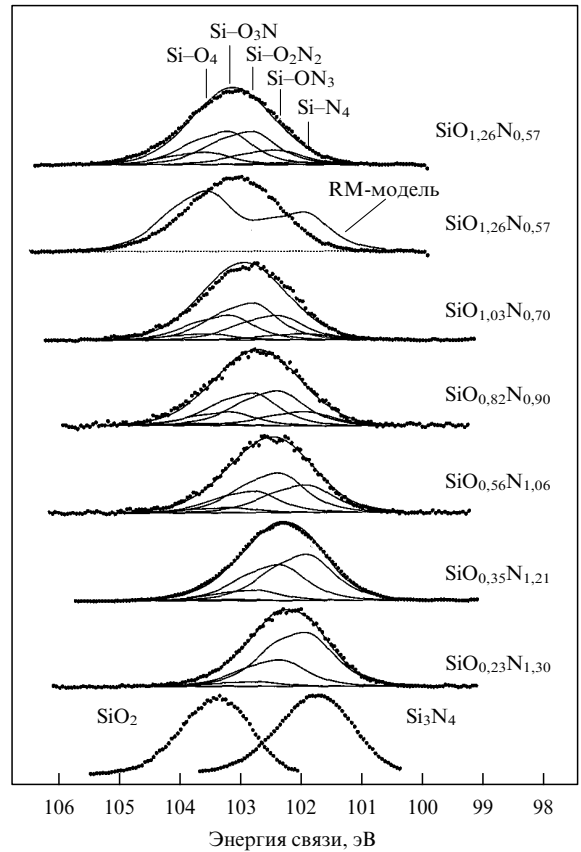


Рис. 13. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Si 2p-уровней в SiO_xN_y переменного состава.

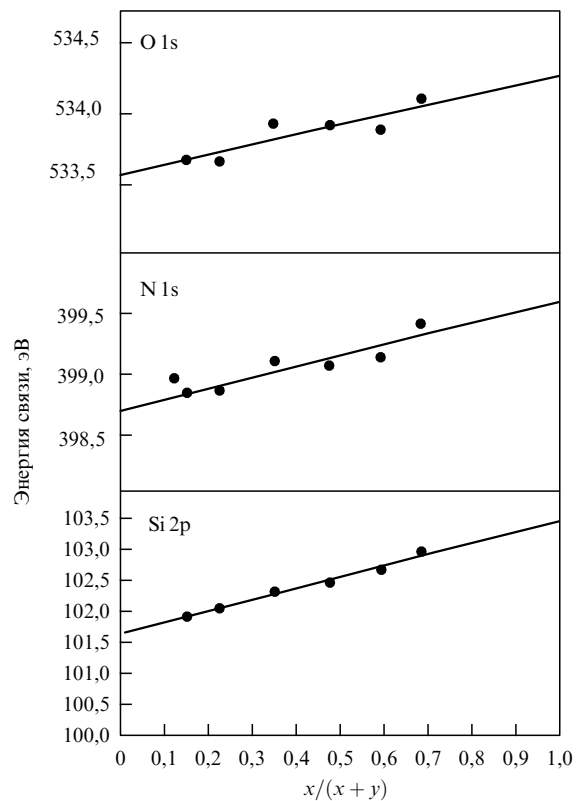


Рис. 14. Энергии Si 2p-, N 1s- и O 1s-уровней в SiO_xN_y переменного состава.

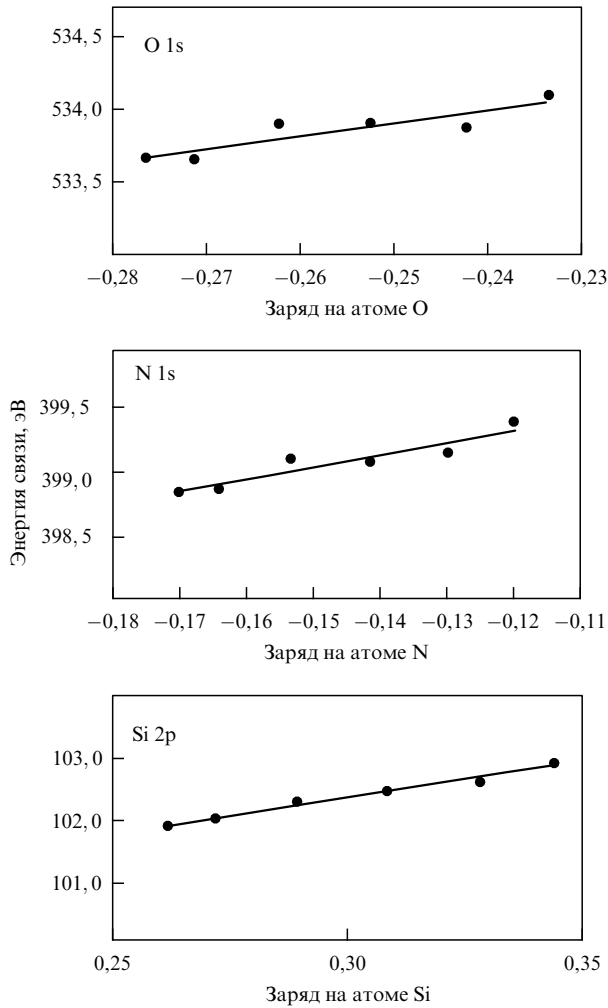


Рис. 15. Энергии Si 2p-уровней, N 1s-уровней и O 1s-уровней в SiO_xN_y переменного состава в зависимости от эффективного заряда, вычисленного по модели Хасегавы [16].

5. Атомная структура нестехиометрического оксида кремния SiO_x

Показатель преломления SiO_x падает при уменьшении содержания кислорода, что связано с увеличением концентрации Si–O-связей. Строение SiO_x , в противоположность строению SiO_xN_y , не описывается моделью RM. Для модели RM функция распределения тетраэдров $\text{SiO}_v\text{Si}_{4-v}$, $v = 0, 1, 2, 3, 4$ в SiO_x описывается следующим выражением (см. рис. 11):

$$W(v, x) = \left(\frac{x}{2}\right)^v \left(1 - \frac{x}{2}\right)^{4-v} \frac{4!}{v!(4-v)!}. \quad (6)$$

На рисунке 16 представлены фотоэлектронные спектры Si 2p-уровней в SiO_x переменного состава, полученном окислением силана SiH_4 в кислороде при температуре 700 °С [19]. В эксперименте наблюдаются два пика, соответствующих SiO_2 и Si. Это означает, что строение SiO_x описывается в первом приближении моделью RM. Однако в эксперименте наблюдаются также тетраэдры SiOSi_3 , SiO_2Si_2 , SiO_3Si . В работе [19] обсуждается модель крупномасштабных флуктуаций потенциала, обусловленных локальными флуктуациями хими-

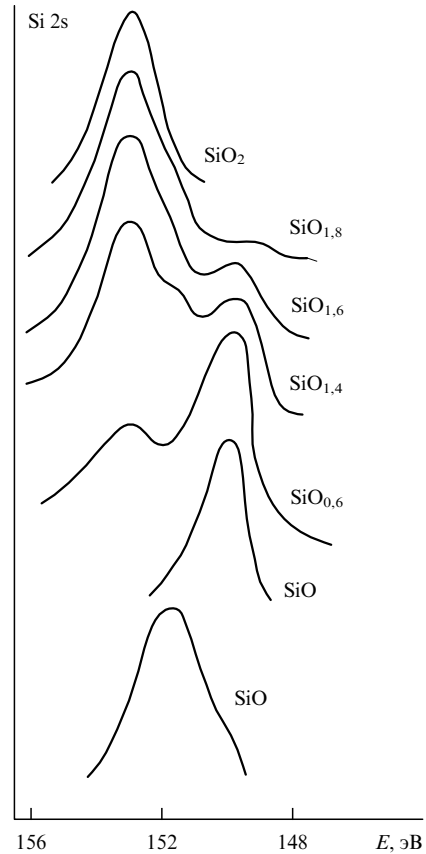


Рис. 16. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Si 2s-уровней в SiO_x .

ческого состава SiO_x . Следует отметить, что строение SiO_x зависит от метода его получения. Так, для пленок SiO_x , полученных распылением кремния в кислороде при низкой температуре, распад на две фазы — SiO_2 и Si — отсутствует [20].

6. Атомная структура нитрида кремния SiN_x , обогащенного кремнием

Показатель преломления SiN_x возрастает при увеличении содержания избыточного кремния (рис. 17) [21]. Плотность, концентрация атомов кремния и азота по данным резерфордского рассеяния в зависимости от состава SiN_x представлены на рис. 18 [21]. Увеличение содержания избыточного кремния в SiN_x сопровождается уменьшением энергии плазмона (колебания валентных электронов) от 24,0 эВ в Si_3N_4 до 17,0 эВ в Si. Осаждение нитрида кремния в результате разложения силана SiH_4 и аммиака NH_3 в плазме позволяет уменьшить температуру синтеза до 250–500 °С. При этом в нитриде кремния наблюдается высокая концентрация водородных Si–H- и N–H-связей. Формула такого нитрида имеет вид $\text{SiN}_x\bullet\text{H}$. В $\text{SiN}_x\bullet\text{H}$ кроме Si–N-, Si–H- и N–H-связей имеются Si–Si-связи (избыточный кремний). Это означает, что в таком нитриде параметр $x < 4/3$. Представляет интерес вопрос о том, описывается ли строение такого нитрида октаэдрическим правилом Мотта. В работе [24] показано, что атом азота в $\text{SiN}_x\bullet\text{H}$ координирован тремя атомами кремния и водорода, а атом кремния — четырьмя атомами

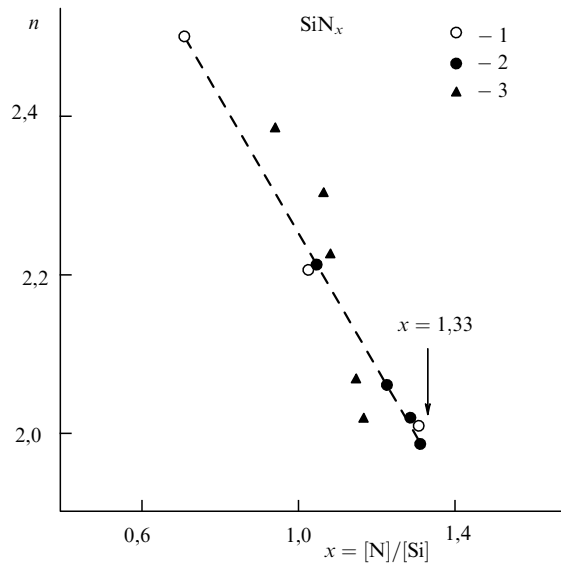


Рис. 17. Показатель преломления в зависимости от состава SiN_x : 1 — из [22], 2 — из [23], 3 — из [21].

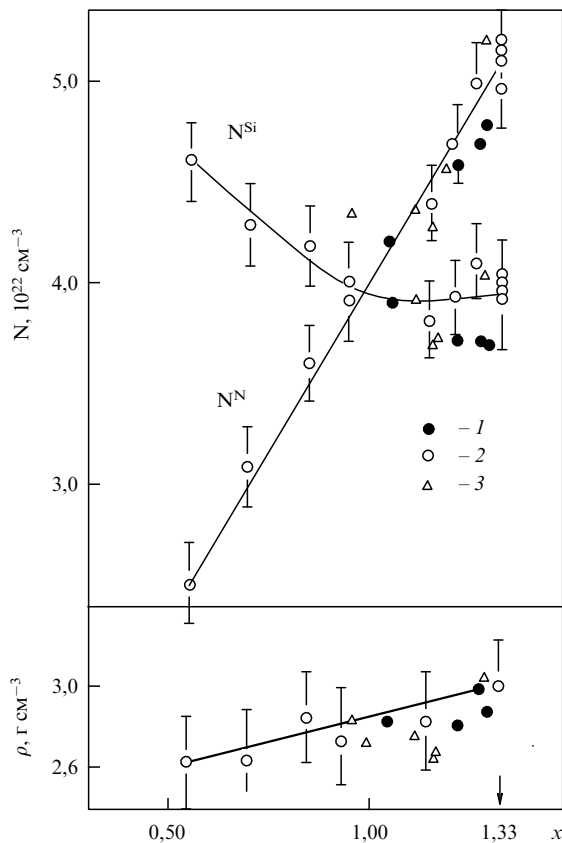


Рис. 18. Абсолютные концентрации атомов кремния, азота и плотность в зависимости от состава SiN_x : 1 — из [22], 2 — из [23], 3 — из [21].

кремния и водорода. Таким образом, координация атомов кремния и азота в $\text{SiN}_x \cdot \text{H}$ количественно описывается правилом Мотта (1).

В противоположность строению оксинитрида кремния строение нитрида, обогащенного кремнием SiN_x , не описывается моделью RB (рис. 19) [18]. В случае, если

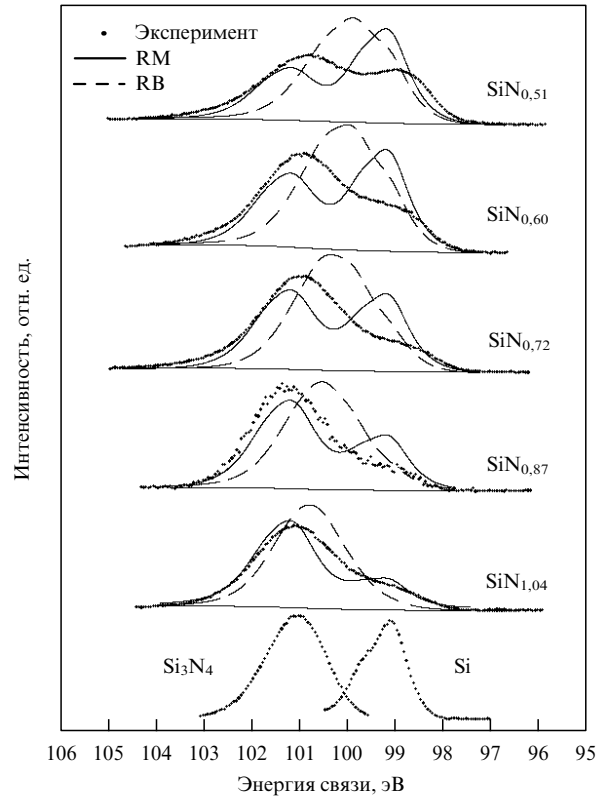


Рис. 19. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Si 2p-уровней в SiN_x .

строение SiN_x описывается моделью RB, функция распределения тетраэдров $\text{SiN}_v\text{Si}_{4-v}$, $v = 0, 1, 2, 3, 4$ (SiN_4 , SiNSi_3 , SiN_2Si_2 , SiN_3Si , SiSi_4), выражается в виде (см. рис. 11)

$$W(v, x) = \left(\frac{3x}{4}\right)^v \left(1 - \frac{3x}{4}\right)^{4-v} \frac{4!}{v!(4-v)!} \quad (5)$$

В модели RB фотоэлектронный спектр имеет один пик, энергия которого смещается в направлении больших энергий при увеличении содержания азота в SiN_x (см. рис. 19). В модели RM фотоэлектронный спектр имеет два пика, соотношение амплитуд которых зависит от химического состава SiN_x . В эксперименте на фотоэлектронных спектрах SiN_x наблюдается пик при энергии, соответствующей Si_3N_4 , и плечо при энергии, соответствующей Si. Соединение SiN_x состоит из тетраэдров SiN_4 , SiSi_3 , SiSi_2N_2 , SiSi_3N , SiN_4 , однако функция распределения тетраэдров не описывается выражением (5). Облучение SiN_x ионами сопровождается сужением фотоэлектронного спектра и формированием одного пика. Строение облученного SiN_x качественно описывается моделью RB.

В рамановских спектрах SiN_x наблюдается пик, энергия которого смещается в направлении меньших частот при обогащении кремнием. Этот пик связан с наличием кремниевых кластеров в SiN_x . С помощью методов рамановского рассеяния и фотолюминесценции кластеры аморфного кремния в SiN_x наблюдались в работах [25–27].

На рисунке 20а представлена двумерная схема строения SiN_x , предполагающая наличие трех фаз: нитрида кремния, аморфного кремния и субнитридов кремния. В

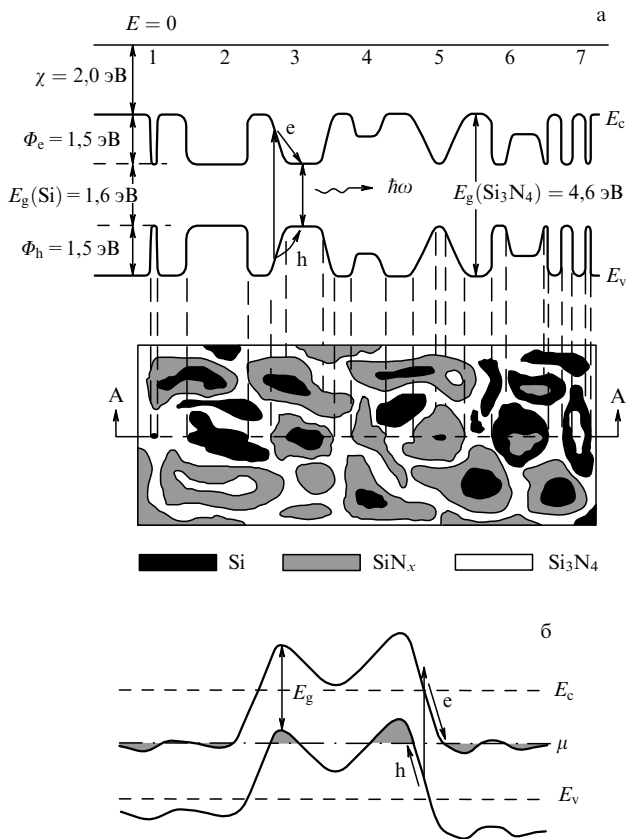


Рис. 20. Модель крупномасштабных флуктуаций потенциала в SiN_x : χ — электронное сродство, Φ_c , Φ_h — масштабы флуктуаций потенциала для электронов и дырок соответственно, E_c — положение дна зоны проводимости, E_v — положение верха валентной зоны, μ — положение уровня Ферми.

нижней части рис. 20а показана одномерная энергетическая диаграмма, иллюстрирующая крупномасштабные флуктуации потенциала в SiN_x [18]. Ширина запрещенной зоны аморфного кремния составляет 1,6 эВ [27], ширина запрещенной зоны Si_3N_4 — 4,5 эВ [28]. Высота энергетического барьера для дырок на границе $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$ равняется 1,5 эВ [28, 29]. Таким образом, барьер для электронов на границе $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$ составляет 1,5 эВ. Локальная флуктуация химического состава x в SiN_x вызывает локальное изменение ширины запрещенной зоны (рис. 20а). На рисунке 20б для сравнения представлена модель Шкловского–Эфроса флуктуаций потенциала в сильнолегированном компенсированном полупроводнике [30]. В компенсированном полупроводнике флуктуации потенциала вызваны неоднородным распределением заряженных ионизированных доноров и акцепторов. При возбуждении электрон-дырочной пары в компенсированном полупроводнике электрическое поле способствует пространственному разделению электронов и дырок. В SiN_x при возбуждении электрон-дырочной пары локальное электрическое поле приводит к локализации электронов и дырок в одной и той же точке пространства и таким образом способствует рекомбинации.

7. Заключение

В настоящем обзоре обобщены современные представления об атомном строении нестехиометрических окси-

дов и нитридов кремния переменного состава. В последнее время существенный прогресс в понимании структуры этих материалов достигнут благодаря применению методов высокоразрешающей фотоэлектронной спектроскопии, в частности, с использованием синхротронного излучения.

За последнее десятилетие надежно установлено, что ближний порядок в оксидах и нитридах кремния определяется ближним порядком в расположении атомов. Показано, что ближний порядок в аморфном оксинитриде кремния SiO_xN_y и нитриде, обогащенном кремнием SiN_x , определяется октаэдрическим правилом Мотта в широком диапазоне составов — от SiO_2 до Si_3N_4 и от Si_3N_4 до Si соответственно. Это означает, что атом кремния, как в кремнии, координирован четырьмя атомами кислорода и/или азота, атом кислорода, как в SiO_2 , координирован двумя атомами кремния, атом азота, как в Si_3N_4 , координирован тремя атомами кремния. На основе правила Мотта сформулировано определение дефекта в аморфном состоянии.

Строение аморфного оксинитрида кремния в широком диапазоне состава количественно описывается моделью неупорядоченной случайной сетки (random bonding model). Согласно этой модели оксинитрид состоит из пяти сортов тетраэдров, в которых атомы кислорода и азота случайным образом замещают друг друга. В отличие от строения оксинитрида, строение нестехиометрического оксида $\text{SiO}_{x<2}$ и нитрида $\text{SiN}_{x<4/3}$ кремния не описывается моделью RB. Не описывается строение этих материалов количественно также и другой предельной моделью смеси фаз (random mixture model), несмотря на то, что в этих материалах прослеживается тенденция распада на фазы: Si и SiO_2 в SiO_x и Si и Si_3N_4 в SiN_x . Предложена промежуточная модель (intermediate model) строения SiN_x и SiO_x . Согласно этой модели SiN_x и SiO_x состоят из пяти сортов тетраэдров, однако статистика распределения тетраэдров не описывается случайным законом.

На основе промежуточной модели строения SiN_x и SiO_x предложена модель крупномасштабных флуктуаций потенциала в этих материалах. Согласно этой модели локальные пространственные флуктуации химического состава приводят к контравариантным (в противофазе) флуктуациям потенциала для электронов и дырок. Эта модель принципиально отличается от модели крупномасштабных флуктуаций потенциала Шкловского–Эфроса в сильнолегированном компенсированном полупроводнике, в котором флуктуации потенциала обусловлены неоднородным распределением заряженных доноров и акцепторов. В модели Шкловского–Эфроса флуктуации потенциала для электронов и дырок находятся в фазе.

Граница Si/SiO_2 на сегодня является наиболее изученной границей раздела твердых тел. На основе экспериментов по фотоэлектронной спектроскопии этой границы с использованием синхротронного излучения достоверно установлено, что вблизи границы раздела в оксиде существует избыточный, сверхстехиометрический кремний. Однако экспериментально наблюдаемое уменьшение показателя преломления термического оксида на кремнии с увеличением его толщины объясняется на основе предположения о том, что этот эффект обусловлен изменением числа $\text{Si}-\text{O}$ -связей в замкнутом кольце по толщине SiO_2 . Остается открытым вопрос о

том, можно ли уменьшение показателя преломления оксида при увеличении его толщины объяснить наличием избыточного кремния.

Установлено, что азотирование термического оксида, в результате взаимодействия азота с избыточным кремнием приводит к удалению кремний-кремниевых связей. Этот эффект используется для уменьшения концентрации дырочных ловушек в диэлектрике. Появление избыточного кремния, который образуется при окислении нитрида кремния, объясняет причину накопления избыточного заряда в запоминающих приборах на основе нитрида кремния. Природа ловушек (атомная и электронная структура), ответственных за локализацию электронов и дырок в нитриде кремния, остается невыясненной.

Работа выполнена при поддержке интеграционным проектом № 97 СО РАН и грантом РФФИ 01-02-16621.

Список литературы

1. Гриценко В А *Атомная и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП структурах* (Новосибирск: Наука, 1992)
2. Gritsenko V A, in *Silicon Nitride in Electronics* (Materials Science Monographs, Vol. 34, Ed. A V Rzhaznov) (New York: Elsevier, 1988)
3. She M, Takeuchi H, King T-J *IEEE Electron Device Lett.* **24** 309 (2003)
4. Gritsenko V A et al. *Solid-State Electron.* **47** 1651 (2003)
5. Gritsenko V A et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 1054 (1998)
6. Pai P G et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** 689 (1986)
7. Nagasima N et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **9** 879 (1986)
8. Mo S-D *Phys. Rev. Lett.* **83** 5046 (1999)
9. Stöhr J et al. *Phys. Rev. B* **20** 664 (1979)
10. Repnikova E A, Gurtov V A, Panova Z V *Phys. Status Solidi A* **119** 113 (1990)
11. Kuiper A E T et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1** 62 (1983)
12. Rand M, Roberts J F J. *Electrochem. Soc.* **120** 446 (1973)
13. Гриценко В А "Состав, строение, электронная структура и перенос заряда в аморфном оксинитриде кремния", Препринт (Новосибирск: ИФП СО РАН, 1985)
14. Eriksson T S, Granqvist C G *J. Appl. Phys.* **60** 2081 (1986)
15. Brown D M et al. *J. Electrochem. Soc.* **115** 311 (1968)
16. Hasegawa S et al. *Phys. Rev. B* **46** 12478 (1992)
17. Gritsenko V A et al. *Philos. Mag.* **B 80** 1857 (2000)
18. Gritsenko V A et al. *J. Non-Cryst. Solids* **297** 96 (2002)
19. Гриценко В А, Костиков Ю П, Романов Н А *Письма в ЖЭТФ* **34** 6 (1981) [Gritsenko V A, Kostikov Yu P, Romanov N A *JETP Lett.* **34** 3 (1981)]
20. Bell F G, Ley L *Phys. Rev. B* **37** 8383 (1988)
21. Болотин В П и др. *ДАН СССР* **310** 114 (1990)
22. Gyulay J et al. *J. Appl. Phys.* **42** 451 (1971)
23. Makino T K *J. Electrochem. Soc.* **130** 450 (1983)
24. Nakahiro V, Masashiko M *Jpn. J. Appl. Phys.* **13** 1300 (1986)
25. Volodin V A et al. *Appl. Phys. Lett.* **73** 1212 (1998)
26. Molinari M, Rinnert H, Vergnat M *Appl. Phys. Lett.* **77** 3499 (2000)
27. Park N-M et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 1355 (2001)
28. Gritsenko V A, Meerson E E, Morokov Yu N *Phys. Rev. B* **57** R2081 (1998)
29. Gritsenko V A et al. *Thin Solid Films* **437** 135 (2003)
30. Шкловский Б И, Эфрос А Л *Электронные свойства легированных полупроводников* (М.: Наука, 1979) [Translated into English: Shklovskii B I, Efros A L *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Berlin: Springer-Verlag, 1984)]

Atomic structure of the amorphous nonstoichiometric oxides and nitrides of silicon

V.A. Gritsenko

*Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
prosp. Ak. Lavrent'eva 13, 630090 Novosibirsk, Russian Federation
Tel. (7-383) 333-3864
Fax (7-383) 333-2771
E-mail: grits@isp.nsc.ru*

In addition to amorphous SiO₂ and Si₃N₄, the two key dielectric film materials used in modern silicon devices, the fabrication technology of nonstoichiometric compounds SiO_xN_y, SiN_x, and SiO_x is currently under development. Varying the chemical composition of these compounds allows a wide range control over their physical — specifically, optical and electrical — properties. The development of technology for synthesizing such films requires a detailed understanding of their atomic structure. Current views on the atomic structure of nonstoichiometric silicon nitrides and oxides are reviewed and summarized.

PACS numbers: 33.60.Fy, **61.43.-j**, 61.66.Fn, 68.35.Dv, 71.55.Jv

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200807c.0727

Bibliography — 30 references

Received 17 March 2008

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **178** (7) 727–737 (2008)

Physics – Uspekhi **51** (7) (2008)