

04

Крупномасштабные флуктуации потенциала, обусловленные неоднородностью состава SiO_x

© Ю.Н. Новиков, В.А. Гриценко

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

E-mail: nov@isp.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 20 июля 2011 г.)

Методом высокоразрешающей рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучен ближний порядок в аморфных пленках SiO_x ($0 \leq x \leq 2$). Как модель случайных связей, так и модель случайной смеси не описывают экспериментальные фотоэлектронные спектры SiO_x ($x \leq 2$). Предложена промежуточная модель строения SiO_x . Измеренные фотоэлектронные спектры валентной зоны SiO_x ($x \leq 2$) свидетельствуют о присутствии в них кремниевой фазы и оксида кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-07-00531-а) и интеграционным проектом № 70 СО РАН.

1. Введение

Нестехиометрические слои оксида кремния SiO_x находят широкое применение в приборах микроэлектроники и оптоэлектроники. Эти пленки используются в качестве излучающей среды [1], свет-абсорбирующего покрытия экранов [2], солнечных элементов [3]. В последнее время пленки SiO_x интенсивно изучаются для использования их в качестве запоминающей среды во флэш элементах памяти [4].

Нестехиометрические оксид SiO_x , нитрид SiN_x , оксинитрид SiO_xN_y кремния являются тетраэдрическими соединениями, строение которых определяется октаэдрическим правилом Мотта [5,6]. Синтез SiO_x осуществляется в термодинамически неравновесных условиях. Поэтому строение нестехиометрических слоев SiO_x зависит от режимов синтеза: температуры, давления газов, отжига.

Модели случайных связей Random Bonding (RB) и смеси фаз Random Mixture (RM) [5–10] являются двумя предельными случаями описания строения SiO_x . В модели RB предполагается, что SiO_x состоит из пяти сортов тетраэдров $\text{SiO}_v\text{Si}_{4-v}$, где $v = 0, 1, 2, 3, 4$. В модели RM предполагается, что SiO_x состоит из двух фаз: аморфного кремния ($\alpha\text{-Si}$) и SiO_2 , т.е. из тетраэдров SiSi_4 и SiO_4 . Как правило, при низких температурах синтеза SiO_x (менее 300°C) его структура описывается моделью RB, более высокие температуры синтеза способствуют фазовому разделению в слоях SiO_x , т.е. такие слои должны лучше описываться моделью RM. Так, например, в работе [11] слои SiO_x выращивались методом осаждения из газовой фазы с использованием плазменного стимулирования при сравнительно низкой температуре (225°C). Инфракрасные спектры полученных образцов SiO_x ($0 \leq x \leq 2$) хорошо согласовывались с рассчитанными спектрами в рамках модели RB. В работе [8] представлены спектры фотоэмиссии SiO_x ($0 \leq x \leq 2$). Было обнаружено, что концентрация Si–Si

и Si–O связей в среднем согласуется с моделью RB. В работе [7] образцы SiO_x ($0 \leq x \leq 2$) были получены методом нейтронного трансмутационного легирования при $T = 660^\circ\text{C}$, было показано, что SiO_x состоит из смеси трех фаз: Si, SiO_2 и субоксидов $\text{SiO}_{0.86}$. Несмотря на многочисленные исследования слоев SiO_x , на сегодняшний день не существует универсальной модели для описания их строения.

Целью работы является экспериментальное и теоретическое изучение строения и ближнего порядка слоев SiO_x переменного состава с помощью высокоразрешающей рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для описания экспериментальных спектров Si 2*p* уровня использовались модели: RB, RM и промежуточная модель Intermediate Model (IM). Ранее, в работе [12] модель IM использовалась для описания строения SiN_x .

2. Образцы и методика эксперимента

Пленки SiO_x толщиной 20–30 nm осаждались путем окисления силана SiH_4 в закиси азота N_2O в кварцевом реакторе при температуре 750°C (plasma-Chemical Vapor Deposition (CVD)). Стехиометрия пленок (параметр $x = [\text{O}]/\text{Si}$) измерялась путем варьирования парциального давления силана. В качестве подложек использовались кремний *n*-типа, ориентация [100] с сопротивлением $\approx 10 \text{ ом} \cdot \text{см}$. Толщина слоев SiO_x измерялась с помощью лазерного эллипсометра на длине волны гелий-неонового лазера $\lambda = 6328 \text{ \AA}$. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФС) высокого разрешения изучались с помощью системы AXIS-HS Kratos с монохроматизированным источником излучения (Al K_{α}). Для удаления естественного оксида образцы первоначально обрабатывались 2 min в растворе HF/метанол в пропорции 1 : 30 и затем прополаскивались в метаноле. Перед измерением РФС образцы погружались в циклогексан с последующим обдуванием в сухом азоте. Все энергии

связи измерялись относительно С 1s пика циклогексана с энергией 285.0 eV. В случае обнаружения положительного заряда для его компенсации использовался пучок медленных электронов. Все РФС измерения выполнены при ориентации поверхности образца перпендикулярно направлению анализатора электронов (полярный угол = 0°).

3. Теоретические представления о строении SiO_x

Согласно модели RB [8], вероятность найти тетраэдр (доля тетраэдров заданного сорта W_v^{RB}) SiO_vSi_{4-v}, где $v = 0, 1, 2, 3, 4$ в SiO_x для состава x , дается выражением

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

Согласно модели RM [8], расчетный спектр состоит из тетраэдров двух сортов: SiO₄ и SiSi₄. Доля тетраэдров SiO₄ и SiSi₄ при расчете Si 2p спектров составляет соответственно $W_0^{RM}(x) = (1 - x/2)$ и $W_4^{RM}(x) = x/2$.

Для моделирования фотоэлектронного спектра $I(E)$ пики W_v , полученные с помощью моделей RB, RM, уширялись функцией Гаусса по формуле

$$I(E) = \sum_v W_v e^{-(E-E_v)^2/(2\sigma_v^2)}, \quad (2)$$

где E_v и σ_v — энергия пика и „полуширина“ для данного сорта тетраэдра.

В работе производился расчет состава пленок SiO_x. Предполагалось, что расчетный спектр представляет собой суперпозицию пяти пиков W_v^{IM} , соответствующих пяти тетраэдрам SiO_vSi_{4-v}, $v = 0, 1, 2, 3, 4$. Доля тетраэдров W_v^{IM} подбиралась из наилучшего согласия экспериментального спектра с рассчитанным $I(E)$ (по методу Ньютона) по (2). Вероятность нахождения тетраэдров W_v^{IM} в общем случае может не описываться моделью RB, а определяться условиями синтеза SiO_x. Найденные величины W_v^{IM} использовались для определения состава пленок SiO_x и представления модели IM. Для определения состава пленок SiO_x использовалась формула [8]

$$x = \frac{1}{2} \frac{\sum_{v=1}^4 v W_v^{IM}}{\sum_{v=0}^4 W_v^{IM}}. \quad (3)$$

4. Сравнение эксперимента с расчетом

На рис. 1 приведены пять экспериментальных фотоэлектронных спектров Si 2p-уровня в SiO_x. Из рисунка следует, что пик Si⁴⁺, принадлежащий фазе a-SiO₂ имеет энергию $E_0 = 103.5$ eV и полуширину $\sigma_0 = 1.2$ eV, а пик Si принадлежащий фазе a-Si имеет энергию

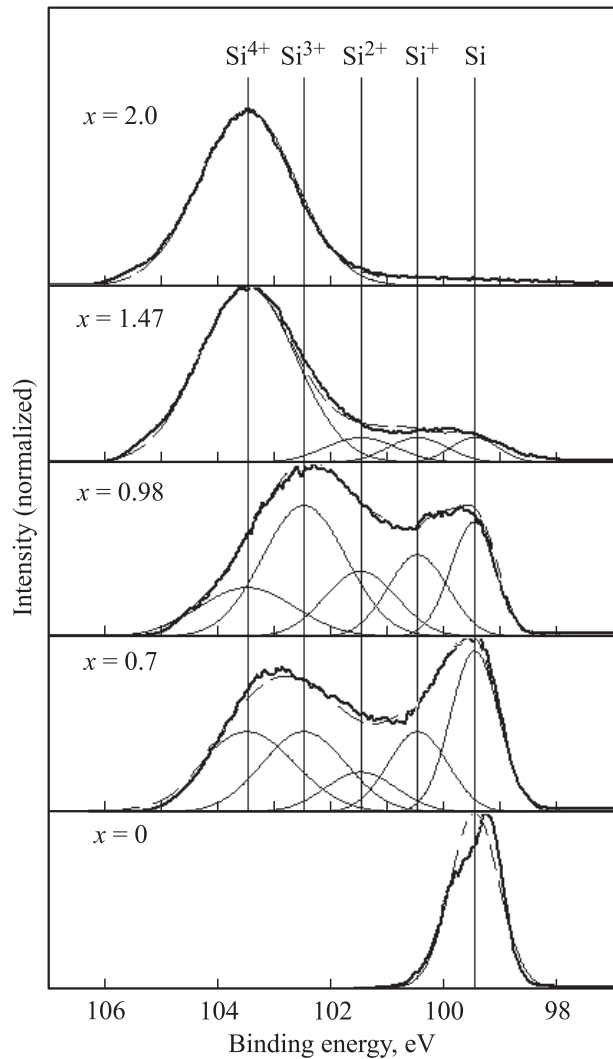


Рис. 1. Экспериментальные фотоэлектронные спектры Si 2p-уровня в SiO_x (жирная линия) и результаты моделирования для определения состава пленок (штриховая линия). Символами Si⁴⁺, Si³⁺, Si²⁺, Si⁺, Si помечены интенсивности Si 2p-уровня для тетраэдров SiO₄, SiSiO₃, SiSi₂O₂, SiSi₃O и SiSi₄ соответственно.

$E_4 = 99.5$ eV и полуширину $\sigma_4 = 0.6$ eV. Положение и полуширина для пиков Si³⁺, Si²⁺, Si⁺ (тетраэдров SiSiO₃, SiSi₂O₂ и SiSi₃O) определялись с помощью линейной интерполяции величин E_0, E_4, σ_0 и σ_4 с использованием числа атомов кислорода в качестве параметра [9,10]. На рис. 1 штриховыми линиями показаны рассчитанные спектры, полученные из наилучшего согласия с экспериментальными спектрами. Также на рисунке приведены значения состава x пленок SiO_x, полученных по формуле (3). Расчет для состава пленок SiO_x предсказывает следующие значения x : 0, 0.7, 0.98, 1.47, 2.0.

На рис. 2 показаны экспериментальные фотоэлектронные спектры Si 2p-уровня в SiO_x и результаты теоретического моделирования с использованием модели RB. Модель RB предсказывает один пик, представляющий

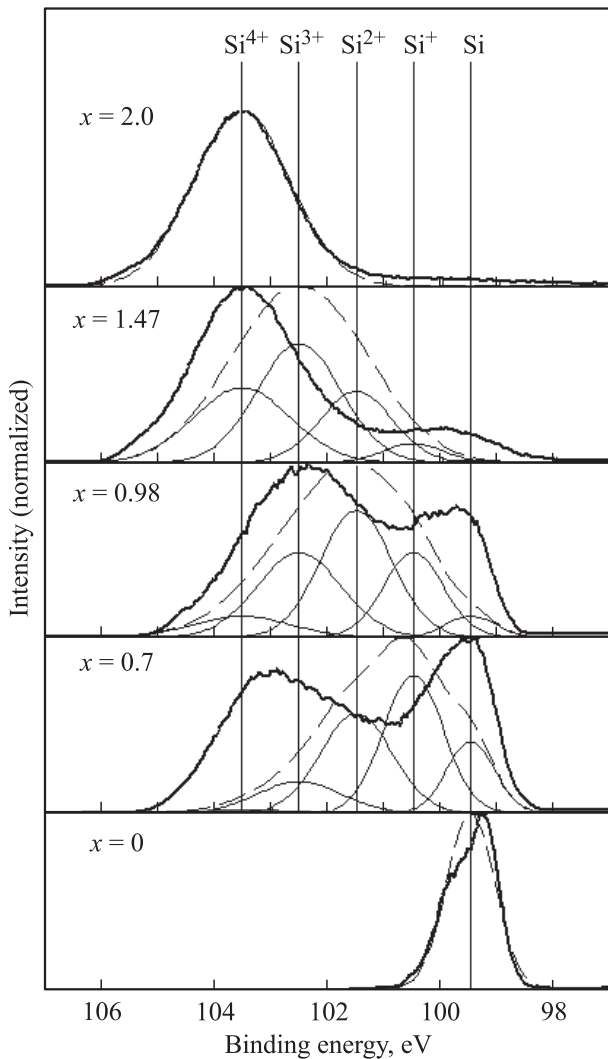


Рис. 2. Экспериментальные фотоэлектронные спектры Si $2p$ -уровня в SiO_x (жирная линия) и результаты теоретического моделирования с использованием модели RB (штриховая линия). Символами Si^{4+} , Si^{3+} , Si^{2+} , Si^+ , Si помечены интенсивности Si $2p$ -уровня для тетраэдров SiO_4 , SiSiO_3 , SiSi_2O_2 , SiSi_3O и SiSi_4 соответственно.

собой суперпозицию пяти пиков, соответствующих пяти тетраэдрам $\text{SiO}_v\text{Si}_{4-v}$, $v = 0, 1, 2, 3, 4$. С уменьшением концентрации кислорода рассчитанный пик сдвигается в сторону меньших энергий связи. Положение и полуширина рассчитанного пика в SiO_x для $x = 0.7, 0.98, 1.47$ не согласуется с экспериментальным спектром Si $2p$ уровня. Модель RB недооценивает роль тетраэдров SiSi_4 , SiO_4 при расчете промежуточного состава SiO_x ($x = 0.7, 0.98, 1.47$). Таким образом, в SiO_x имеется пять сортов тетраэдров $\text{SiO}_v\text{Si}_{4-v}$, однако вероятность обнаружения их количественно не описывается моделью RB.

Расчет экспериментальных спектров с использованием модели RM представлен на рис. 3. Согласно модели RM расчет предсказывает существование двух пиков,

соответствующих двум тетраэдрам: SiO_4 и SiSi_4 . Рассчитанные пики Si $2p$ -уровня коррелируют по энергии с экспериментальными спектрами. Рассчитанные спектры недооценивают вклад SiSiO_3 , SiSi_2O_2 и SiSi_3O тетраэдров, которые присутствуют в эксперименте. Например, для $\text{SiO}_{0.98}$ расчет предсказывает присутствие фазы SiO_2 , которой не наблюдается в экспериментальных спектрах. Таким образом, модель RM также не описывает экспериментальные фотоэлектронные спектры.

Отметим, что экспериментальные спектры нельзя описать, используя суммирование спектров RB и RM в соответствующих пропорциях. Это хорошо видно в случае состава $x = 0.7$, для которого как модель RB, так и модель RM предсказывают значительно меньше, чем в эксперименте, присутствие фазы SiO_2 .

На рис. 4 приведены фотоэлектронные спектры валентной зоны SiO_x переменного состава, измеренные

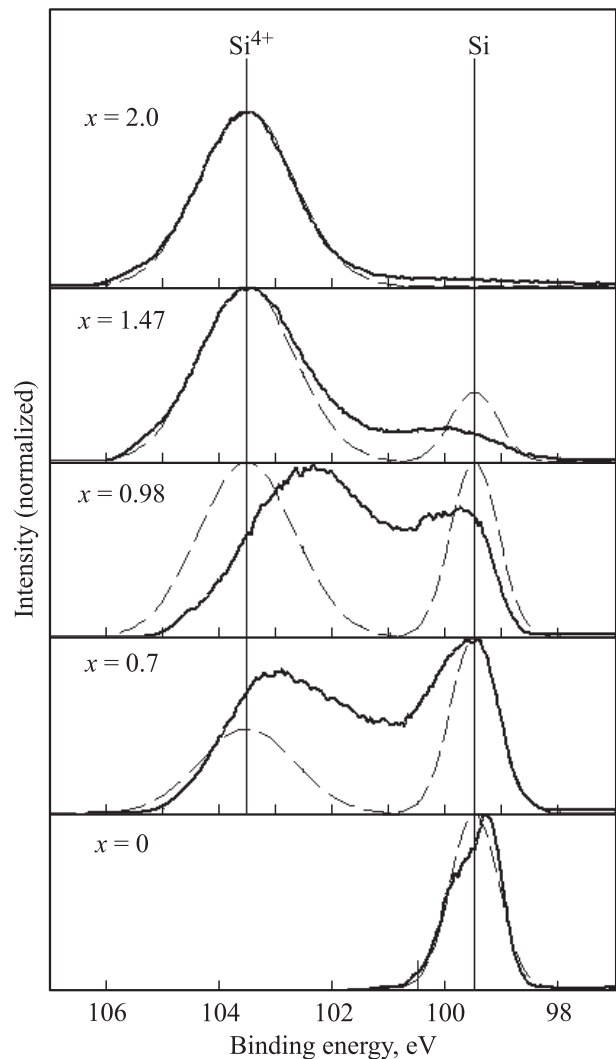


Рис. 3. Экспериментальные фотоэлектронные спектры Si $2p$ -уровня в SiO_x (жирная линия) и результаты теоретического моделирования с использованием модели RM (штриховая линия). Символами Si^{4+} и Si помечены интенсивности Si $2p$ -уровня для тетраэдров SiO_4 и SiSi_4 соответственно.

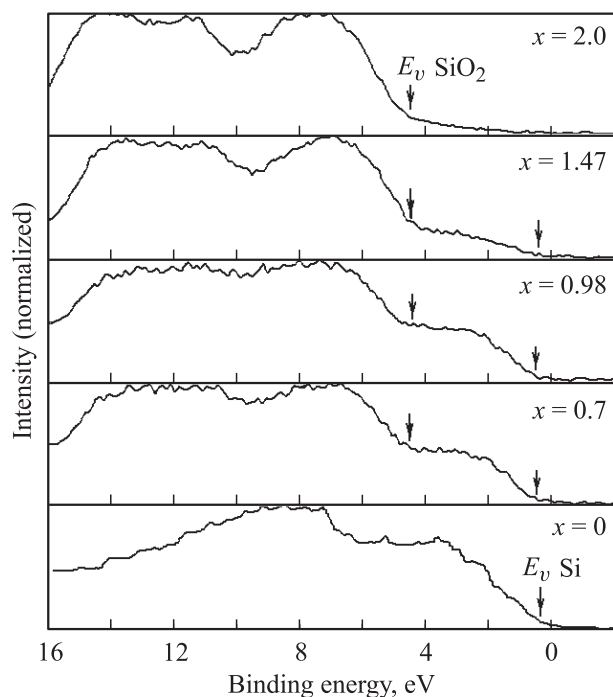


Рис. 4. Экспериментальные рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной зоны SiO_2 , SiO_x и Si. За начало отсчета принято положение верха валентной зоны кремния.

при энергии возбуждения 1486.6 eV. При такой энергии возбуждения основной вклад в спектр валентной зоны дают состояния кремния. Состояния кислорода (O 2p) при таких энергиях возбуждения дают малый вклад из-за малости сечения фотоионизации [13]. На фотоэлектронном спектре SiO_x ($x > 0$) имеются три выраженных пика. При увеличении содержания кремния в SiO_x выше верха валентной зоны кремния ($E_v \text{ Si}$) возникают состояния, обусловленные кремнием (рис. 4). Низкоэнергетический пик при энергии 0–4 eV обусловлен 3p орбиталями кремния в аморфном кремнии. Пики при энергиях выше 4 eV обусловлены 3s-, 3p-орбиталями кремния [14]. Эти результаты независимо указывают на то, что в SiO_x присутствуют SiO_2 и Si.

5. Обсуждение результатов

В настоящей работе исследовались образцы SiO_x , полученные при достаточно высокой температуре. При таких температурах (750°C) возможно ожидать, что в пленках SiO_x будут присутствовать отдельные фазы: SiO_2 , субокислы, a-Si. Также при таких температурах в присутствии избыточного кремния в пленках SiO_x ($x < 2$) следует ожидать образования кремниевых кластеров. Так, например, в [15] методом CVD с последующим отжигом (800°C) в пленках SiO_2 формировались кремниевые кластеры (2–6 nm), которые были обнаружены по спектрам фотолюминесценции. В [16] методом CVD при температуре (550°C) выращивались слои SiO_2 .

В них наблюдались кремниевые кластеры размером (8–10 nm) с помощью просвечивающей электронной спектроскопии. В [17,18] образцы SiO_x получены методом радиочастотного (магнетронного) распыления. Присутствие кремниевых кластеров в SiO_x было выявлено с использованием Рамановской спектроскопии. В [19,20] пленки SiO_x получены термическим испарением. В образцах SiO_x наблюдалась люминесценция, которая связывалась с кремниевыми кластерами (2.5 nm) и интерпретировалась в терминах межзонной рекомбинации в них. В общем случае образование нанокластеров в SiO_x может происходить как в процессе синтеза, так и в уже выращенных слоях. Так, например, в работе [21] описывалось получение кремниевых кластеров в SiO_x путем имплантации избыточного кремния с последующим отжигом (1000°C). В [22] кремниевые нанокластеры (2–4 nm) были сформированы в результате обработки образцов SiO_x электронным пучком и обнаружены с использованием просвечивающей электронной спектроскопии.

Для описания строения SiO_x предложено использовать ИМ-модель. Модель ИМ предполагает локальные флуктуации химического состава SiO_x , которые ведут к флуктуации ширины запрещенной зоны. Так, например, в работе [23] было продемонстрировано, что химический состав пленок оксида кремния может быть одинаковым $\text{SiO}_{1.94}$, но в то же время величина запрещенной зоны может изменяться в диапазоне 5.0–7.5 eV. На рис. 5, а в верхней части представлена энергетическая диаграмма SiO_x для сечения А–А. Горизонтальная линия ($E = 0$) обозначает начало отсчета энергии электрона (энергия вакуума). Символами E_c и E_v помечены соответственно дно зоны проводимости и вершина валентной зоны в SiO_x . Ширина запрещенной зоны SiO_2 составляет 8 eV [6]. Уменьшение ширины запрещенной зоны свидетельствует о локальном увеличении концентрации кремния в SiO_x . Наименьшая ширина запрещенной зоны ($E_g = 1.6 \text{ eV}$) соответствует кремниевой фазе. Таким образом, максимальный масштаб флуктуаций потенциала для электронов составляет 2.6 eV, а для дырок 3.8 eV. На рис. 5, а в нижней части изображены все возможные варианты пространственного строения SiO_x . Белым цветом обозначен SiO_2 , черным — a-Si, серым — субокислы кремния. Если размер кремниевых кластера L мал, то в нем можно наблюдать эффекты размерного квантования $E = \hbar^2/2m^*L^2$ (m^* — эффективная масса носителя). Такой кластер помечен на рисунке цифрой 1. Цифрой 2 обозначен макроскопический кластер кремния в оксиде кремния. В этом случае отсутствует переходный слой субокислов кремния и на энергетической диаграмме граница Si/ SiO_2 является резкой. Цифрой 3 обозначен кремниевый кластер, окруженный субоксидом кремния. В этом случае на энергетической диаграмме переход от кремния к SiO_2 изображен плавной линией. Здесь и далее предполагается, что размер переходной области (субоксида кремния) существенно превышает длину связи Si–O и Si–Si. Цифрой 4 обозначен кластер субоксида

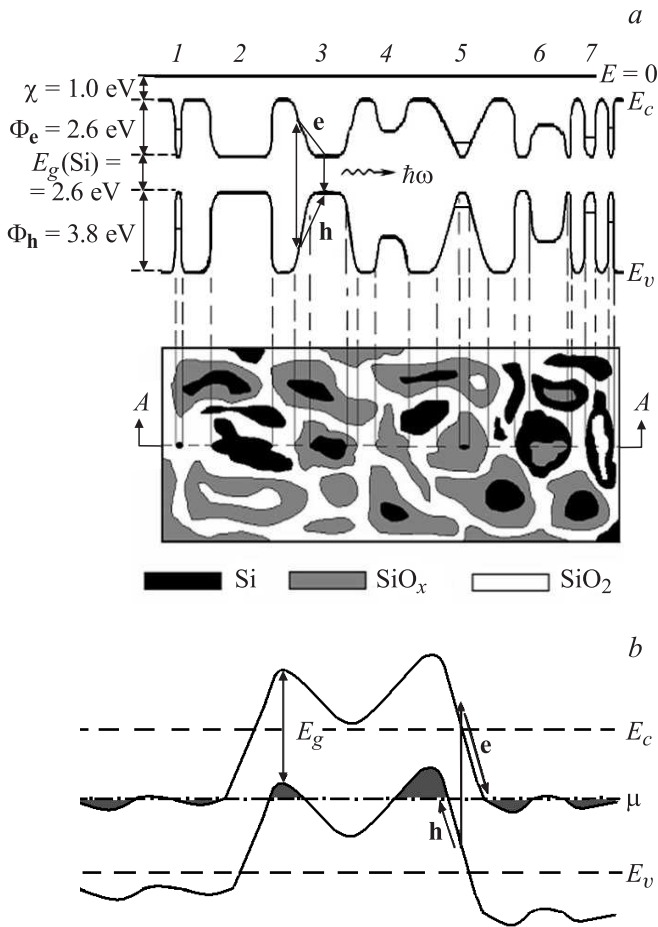


Рис. 5. *a* — IM-модель: схематическая двумерная картина строения SiO_x , энергетическая диаграмма SiO_x для сечения А–А. Черным цветом показана кремниевая фаза, белым — стехиометрический оксид кремния, серым — субокислы. Φ_e , Φ_h -барьеры для электронов и дырок на границе $a\text{Si}/\text{SiO}_2$ соответственно. *b* — модель флуктуаций (Шкловского–Эфроса) потенциала в сильнолегированном компенсированном полупроводнике. μ — уровень Ферми.

кремния в SiO_2 . Цифрой 5 обозначен кремниевый кластер в субоксиде кремния. Цифрой 6 обозначен кластер субоксида в кремнии, цифрой 7 обозначен кластер SiO_2 в кремнии.

Ранее в работе [24] была предложена модель крупномасштабных флуктуаций потенциала (модель Шкловского–Эфроса) в сильнолегированном компенсированном полупроводнике (рис. 5, *b*). В этой модели ширина запрещенной зоны постоянна, а флуктуации потенциала возникают за счет неоднородного пространственного распределения заряженных ионизированных доноров и акцепторов. Возбуждение электронно-дырочной пары приводит к пространственному разделению электронов и дырок, что не способствует их рекомбинации. Принципиальное отличие между предложенной моделью крупномасштабных флуктуаций потенциала в SiO_x и моделью Шкловского–Эфроса состоит в следующем. Крупномасштабные флуктуации потенциала в компенси-

рованных полупроводниках имеют электростатическую природу, связанную с пространственными флуктуациями зарядовой плотности доноров и акцепторов. Величина запрещенной зоны является постоянной (рис. 5, *b*), электрическое поле, обусловленное пространственными флуктуациями потенциала, способствует разделению электронов и дырок. В SiO_x флуктуации потенциала обусловлены локальными флуктуациями химического состава. В IM-модели в отличие от модели Шкловского–Эфроса отсутствует пространственный объемный заряд. Согласно модели IM, локальные флуктуации химического состава в SiO_x приводят к пространственной флуктуации потенциала. Пространственная флуктуация потенциала ведет к изменению локальных электрических полей для электронов и дырок. Локальные электрические поля для электрона и дырки в одной и той же точке образца SiO_x являются различными по величине и направлению (рис. 5, *a*). При возбуждении электронно-дырочной пары в SiO_x электрическое поле для электрона и дырки способствует, как видно из рис. 5, *a*, их рекомбинации. В случае излучательного механизма рекомбинации SiO_x является эффективной излучательной средой. Крупномасштабные флуктуации потенциала в SiO_x способствуют локализации электронов дырок в потенциальных ямах (кремниевых кластерах) [25]. Этот эффект используется для разработки быстродействующей энергонезависимой памяти, основанной на локализации заряда в SiO_x [4,16].

6. Заключение

В настоящей работе методом высокоразрешающей рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучен ближний порядок в слоях оксида кремния SiO_x переменного состава. Проведено сравнение экспериментальных фотоэлектронных спектров Si 2*p* уровня слоев SiO_x с теоретическими расчетами этих же спектров на основе двух моделей RB и RM. Ни модель RB, ни модель RM не описывает экспериментальные спектры. Для описания экспериментальных фотоэлектронных спектров предложена промежуточная модель (IM) крупномасштабных флуктуаций химического состава, которые приводят к крупномасштабным флуктуациям потенциала для электронов и дырок.

Список литературы

- [1] M.C. Rossi, S. Salvatori, F. Scrimizzi, F. Galluzzi, R. Janssen, M. Stutzmann. *J. Lumin.* **80**, 405 (1998).
- [2] I.Z. Indutnyy, P.E. Shepeliavyy, E.V. Michailovskaya, C.W. Park, J.B. Lee, Y.R. Do. *J. Techn. Phys.* **47**, 720 (2006).
- [3] C. Banerjee, J. Sritharathikum, A. Yamada, M. Konagai. *J. Phys. D.* **41**, 1 (2008).
- [4] N.V. Duy, S. Jung, K. Kim, D.N. Son, N.T. Nga, J. Cho, B. Choi, J. Yi. *J. Phys. D.* **43**, 1 (2010).
- [5] V.A. Grijsenko, J.B. Xu, R.W.M. Kwok, Y.N. Ng, I.H. Wilson. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1054 (1998).

- [6] В.А. Гриценко. УФН **178**, 727 (2008).
- [7] P. Bruesch, T. Stockmeier, F. Stucki, P.A. Buffat. *J. Appl. Phys.* **73**, 7677 (1993).
- [8] F.G. Bell, L. Ley. *Phys. Rev. B* **37**, 8383 (1988).
- [9] V.A. Griitsenko, Y.G. Shavalgin, P.A. Pundur, H. Wong, W.M. Kwok. *Philos. Mag. B* **80**, 1857 (2000).
- [10] S. Hasegawa, L. He, T. Inokuma, Y. Kurata. *Phys. Rev. B* **46**, 12478 (1992).
- [11] D.V. Tsu, G. Lucovsky, B.N. Davidson. *Phys. Rev. B* **40**, 1795 (1989).
- [12] В.А. Гриценко, Д.В. Гриценко, Ю.Н. Новиков, Р.В.М. Квок, И. Белло. *ЖЭТФ* **125**, 868 (2004).
- [13] J.-J. Yen. Atomic calculation of photoionization cross-section and asymmetry parameters. Gordon and Breach Science Publisher, New Jersey, USA (1993). P. 223.
- [14] E. Martinez, F. Yndurain. *Phys. Rev. B* **24**, 5718 (1981).
- [15] Y. Kanemitsu, S. Okamoto, M. Otobe, S. Oda. *Phys. Rev. B* **55**, R7375 (1997).
- [16] R.A. Puglisi, G. Nicotra, S. Lombardo, B.D. Salvo, C. Gerardi. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **830**, D5.6.1 (2005).
- [17] Y. Kanzawa, S. Hayashi, K. Yamamoto. *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, 4823 (1996).
- [18] W.L. Zhang, S. Zhang, M. Yang, Z. Liu, Z. Cen, T. Chen, D. Liu. *Vacuum* **84**, 1043 (2010).
- [19] D. Nesheva, C. Raptis, A. Perakis, I. Bineva, Z. Aneva, Z. Levi, S. Alexandrova, H. Hofmeister. *J. Appl. Phys.* **92**, 4678 (2002).
- [20] Y.C. Fang, W.Q. Li, L.J. Qi, L.Y. Li, Y.Y. Zhao, Z.J. Zhang, M. Lu. *Nanotechnol.* **15**, 494 (2004).
- [21] А.П. Барабан, Д.В. Егоров, Ю.В. Петров, Л.В. Милоглядова. *Письма в ЖТФ* **30**, 1 (2004).
- [22] E.V. Kolesnikova, M.V. Zamoryanskaya. *Physica B* **404**, 4653 (2009).
- [23] T.W. Hickmott, J.E. Baglin. *J. Appl. Phys.* **50**, 317 (1979).
- [24] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979). С. 416.
- [25] В.А. Гриценко, К.С. Журавлев, В.А. Надолинный. *ФТТ* **53**, 803 (2011).