

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ В α - Si_3N_4

В.Н. Селезнев, Ю.М. Попов, Г.Г. Эльдаров, Э.П. Домашевская, Е.Н. Десятирикова

Приводятся результаты рентгеноспектрального исследования энергетического спектра локализованных состояний в аморфном нитриде кремния. Получен сплошной спектр локализованных состояний в щели подвижности α - Si_3N_4 . Показано, что энергетическое положение его особенностей зависит от условий синтеза пленки и характера внешнего воздействия.

Электрофизические характеристики пленок аморфного нитрида кремния в значительной степени определяются энергетическим спектром локализованных состояний /1/. В настоящей работе электронный спектр локализованных состояний (ЛС) исследовался методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии на спектрометре-монокроматоре РСМ-500 /2/. Излучались $L_{2,3}$ -спектры Si, отражающие переходы на $2P$ -уровень кремния с 3s- и 3d-оболочек. Спектры возбуждались электронным пучком и регистрировались вторичным электронным множителем с фотокатодом из CsJ. Глубина анализируемой области определялась энергией электронного пучка и в наших экспериментах изменялась в диапазоне 150 – 600 Å. Точность определения энергетического положения максимумов составляла $\sim 0,2$ эВ.

Слои α - Si_3N_4 синтезировались в реакторе пониженного давления аммонолизом тетрахлорида кремния при температуре 850 °С. Соотношение реагентов $R = [\text{SiCl}_4] / [\text{NH}_3]$ составляло 0,2 и 0,02. Соотношению $R = 0,2$ соответствует стехиометрический состав пленки. Слои осаждались на кремниевую подложку и имели толщину ~ 130 нм.

На рис. 1а представлены $L_{2,3}$ -спектры эмиссии Si для α - Si_3N_4 с $R = 0,2$. На основной полосе спектра (80,5–99,6 эВ), отражающей электронную структуру валентной зоны, имеются три пика: А ($E_A \cong 82$ эВ), В ($E_B \cong 90,4$ эВ) и С ($E_C \cong 96,8$ эВ). Эти пики в настоящее время достаточно обстоятельно идентифицированы /3,4/. За краем валентной зоны E_V , определяемым аппроксимацией коротковолнового участка $L_{2,3}$ -спектра Si, наблюдается спектр заполненных ЛС. Эта область спектра снята с чувствительностью, увеличенной в 10 раз. На спектре проявляются по крайней мере три особенности: а ($E_a \cong 100,8$ эВ), б ($E_b \sim 102,1$ эВ) и с ($E_c \sim 103,2$ эВ). Положения пиков а, б, с не меняются при изменении толщины анализируемой области от 150 Å до 600 Å.

В ранних работах /1/ предполагалось, что ЛС в щели подвижности α - Si_3N_4 распределены по моноэнергетическим уровням. Однако в экспериментах по фотолюминесценции /5/ и катодолуминесценции /6/ наблюдался широкий спектр ЛС. Кроме того, некоторые экспериментальные результаты, в частности, данные по деполяризации заряда в МНОП-структурах /7/, объясняются лишь при учете непрерывного распределения ЛС. Обнаруженный нами сплошной спектр свидетельствует о непрерывном распределении ЛС по всей ширине запрещенной зоны α - Si_3N_4 .

На рис. 1б представлены $L_{2,3}$ -спектры Si для пленок с повышенным содержанием азота ($R = 0,02$). Измерение вольт-амперных характеристик пленок показало, что при уменьшении R от 0,2 до 0,02 проводимость возрастает в 10^2 раз. Изменение состава пленки сопровождается изменениями электронного спектра. Наряду с увеличением интенсивностей пиков В и С в основной полосе, наблюдается смещение края валентной зоны E_V и спектра ЛС к зоне проводимости на величину $\sim 0,5$ эВ. С этим изменением электронного спектра, по-видимому, связано увеличение проводимости.

Известно /8/, что пропускание большого заряда ($Q > 0,1$ Кл/см²) через пленку α - Si_3N_4 в сильном электрическом поле также приводит к увеличению электропроводности ("деградация" нитрида кремния). Мы провели рентгеноспектральный анализ стехиометрического α - Si_3N_4 , подвергнутого влиянию сильного ($E = 6 \cdot 10^6$ В/см) электрического поля в течение $1,2 \cdot 10^3$ с. Через пленки пропускался заряд $Q = 0,7$ Кл/см², после чего проводимость увеличилась в $10^2 - 10^3$ раз. На рис. 2б представлен $L_{2,3}$ -спектр Si после деградации α - Si_3N_4 . На спектре валентной зоны проявляется новая особенность D; край

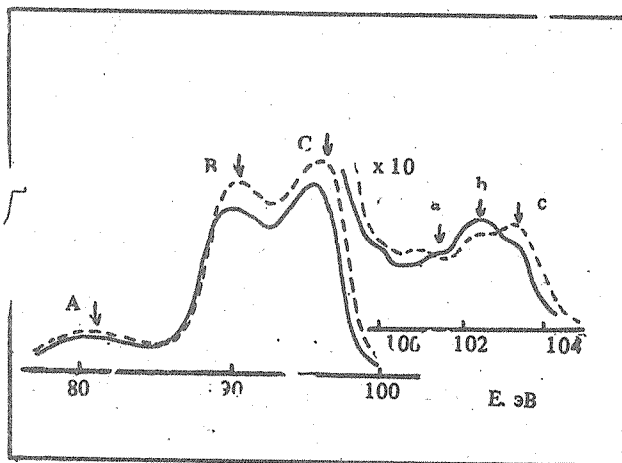


Рис. 1. Рентгеновские $L_{2,3}$ -спектры эмиссии Si для аморфного нитрида кремния переменного состава: — $R = 0,2$; ---- $R = 0,02$.

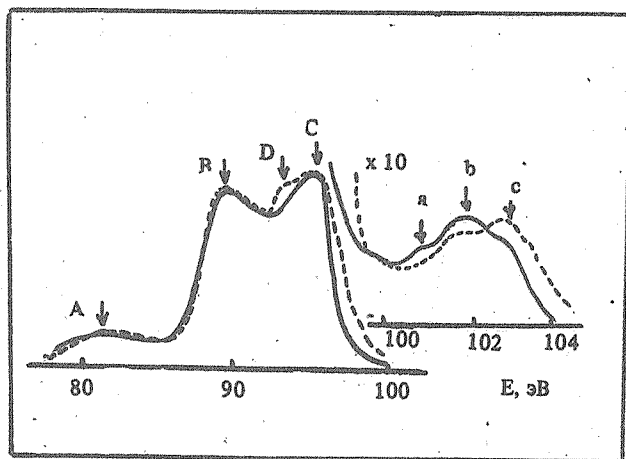


Рис. 2. Рентгеновские $L_{2,3}$ -спектры Si для $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ до (—) и после (----) пропускания заряда $Q = 1,7 \text{ Кл/см}^2$.

валентной зоны E_v смещается в коротковолновую сторону на величину $\sim 0,5$ эВ. Энергетическое положение особенности D соответствует пику плотности состояний в аналогичном спектре SiO_2 , что позволяет предположить образование новых Si—O-связей. Спектр ЛС у деградированных образцов смещен в коротковолновую область на $\sim 0,8$ эВ. Увеличение плотности ЛС вблизи зоны проводимости и уменьшение плотности ЛС вблизи валентной зоны объясняется на основе модели, предполагающей термодинамически неравновесное распределение зарядов по ЛС в образцах, подвергнутых длительному воздействию сильного электрического поля [9].

Дальнейшее изучение электронных спектров ЛС аморфных нитридных пленок, различающихся стехиометрическим составом, открывает возможность для выяснения природы этих состояний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нитрид кремния в электронике. Новосибирск, Наука, 1982, с. 7.
2. Терехов В.А., Домашевская Э.П. Известия АН СССР сер. физ., 49, № 8, 1531 (1985).
3. Брытов И.А., Гриценко В.А., Ромашенко Ю.В. ФТТ, 26, № 6, 1685 (1984).
4. Carson R.P., Schatterly S.E. Phys Rev., 33В, № 4, 2432 (1986).
5. Агафонов А.И. и др. Письма в ЖТФ, 12, в. 1, 10 (1986).
6. Гриценко В.А., Пундур П.П. ФТТ, 28, в. 10, 3239 (1986).
7. Меерсон Е.Е., Сеница С.П. Микроэлектроника, 16, в. 1, 37 (1987).
8. Масловский В.М. и др. ЖТФ, 49, № 9, 1855 (1979).
9. Агафонов А.И., Плотников А.Ф., Селезнев В.Н. ЖТФ, 33, № 6, 1089 (1983).

Поступила в редакцию 24 марта 1988 г.