

©1994 г.

**О ВЛИЯНИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА
НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ
В АМОРФНОМ НИТРИДЕ КРЕМНИЯ**

B.A. Терехов, B.N. Селезнев, Э.П. Домашевская

Воронежский государственный университет, 394693, Воронеж, Россия
(Получена 19 июля 1993 г. Принята к печати 1 ноября 1993 г.)

Методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии проведено исследование влияния возбуждающего спектра $\text{Si}-L_{2,3}$ электронного пучка на энергетическое распределение локализованных состояний в запрещенной зоне аморфного нитрида кремния. Установлено, что с ростом дозы электронного облучения происходит перераспределение электронной плотности из энергетической области $E = E_v + 2.2 \text{ эВ}$ в область $E = E_v + 0.5 \text{ эВ}$. Уменьшение электронной плотности при $E = E_v + 2.2 \text{ эВ}$ интерпретируется захватом электронов на D^0 -центры и переходом их в D^- -центры, энергетически локализованные вблизи зоны проводимости.

Аморфный нитрид кремния благодаря ряду уникальных свойств широко применяется в современной микроэлектронике. Наиболее важным в физике этого материала является изучение спектра локализованных состояний (ЛС) в щели подвижности, определяющего его электрофизические, оптические свойства и возможности применения. Ранее было показано, что рентгеновские эмиссионные спектры $\text{Si}-L_{2,3}$ позволяют анализировать характер энергетического распределения плотности ЛС в щели подвижности пленок SiN_x и установлены изменения в спектре ЛС при воздействии электрического поля и ультрафиолетового излучения [1].

В этой же работе была обнаружена чувствительность спектра ЛС к действию электронного пучка, используемого для возбуждения $\text{Si}-L_{2,3}$ -спектра пленки. Поэтому в данной работе приведено более детальное исследование влияния электронного пучка на трансформацию спектра ЛС.

Методика эксперимента

В экспериментах использовались пленки стехиометрического нитрида кремния $a\text{-SiN}_x$, полученные на кремниевых подложках с подслоем SiO_2 толщиной $8 \div 10 \text{ нм}$ по силановой технологии в реакторах пониженного давления. Рентгеновские эмиссионные спектры $\text{Si}-L_{2,3}$ были

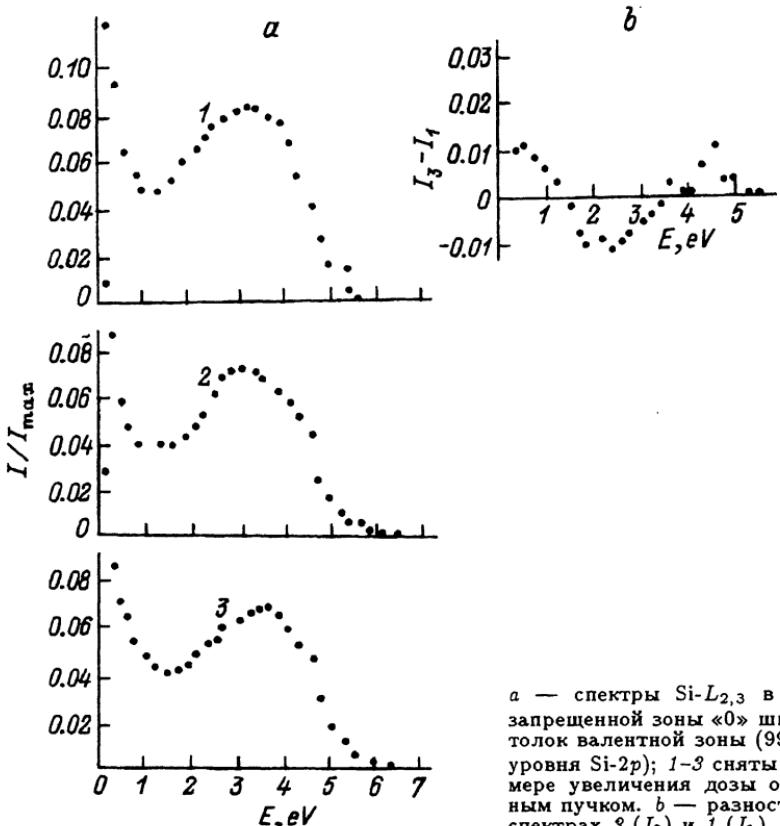
получены на спектрометре-монохроматоре ПСМ-500 с аппаратурным уширением 0.3 эВ. Режим работы трубы — 3 кВ × 1 мА. Для исследования влияния электронного пучка проводилась многократная последовательная запись только той области спектра Si- $L_{2,3}$, которая соответствовала ЛС. При этом каждая последующая запись отличалась от предыдущей на величину дозы облучения электронным пучком, равную примерно 1 Кл/см². Для того чтобы учесть плавное уменьшение интенсивности рентгеновского спектра, обусловленное осаждением углеводородной пленки на поверхность образца в процессе съемки, перед каждым проходом участка спектра ЛС фиксировались интенсивности фона и главного максимума полосы валентной зоны. Этот спад интенсивности в условиях нашего эксперимента был незначительным и имел линейную зависимость от времени, что позволяло легко его учитывать при расчете относительной интенсивности спектра, соответствующего ЛС.

Результаты и обсуждение

На рисунке приведены первые три записи спектра Si- $L_{2,3}$ соответствующие ЛС в щели подвижности $a\text{-SiN}_{1.33}$. По оси ординат — интенсивность в спектре I по отношению к интенсивности главного максимума валентной зоны I_{max} , по оси абсцисс — энергия относительно потолка валентной зоны E_v . При этом E_v определялась линейной экстраполяцией спада интенсивности сигнала, соответствующего верхней части валентной зоны, до уровня фона при записи спектра Si- $L_{2,3}$ в области валентных состояний. По шкале энергий относительно уровня Si-2p E_v соответствует значение 99.5 эВ.

На первой записи ЛС (кривая 1), как и ранее в [1], хорошо наблюдаются три особенности плотности ЛС минимум плотности ЛС при энергии $E_v + 1.5$ эВ, плечо в области $E_v + (2.2 \div 2.7)$ эВ и максимум плотности ЛС при $E_v + 3.3$ эВ. Как видно из рисунка, с ростом дозы облучения отмечается небольшое уменьшение интегральной интенсивности в области ЛС. В связи с этим при анализе дозовой зависимости плотности состояний в особых точках мы учитываем отношение интенсивностей в этих точках к максимуму интенсивности.

Из рисунка видно, что с ростом дозы облучения электронами наблюдается перераспределение плотности ЛС и смещение главного максимума в сторону зоны проводимости E_c , что хорошо согласуется с изменением проводимости и ее энергии активации [1]. Более детальный анализ изменения спектра ЛС позволяет обнаружить явное уменьшение плотности ЛС в области плеча при $E = E_v + (2.5 \div 2.7)$ эВ. При трехкратной записи, приведенной на рисунке, это уменьшение составляет около 12%, а при дальнейшем увеличении дозы облучения это уменьшение еще более заметно, так что плечо в распределении плотности ЛС в этой области практически исчезает и интенсивность спектра становится почти такой же, как в минимуме. Однако с уменьшением плотности ЛС в области $E = E_v + (2.0 \div 2.5)$ эВ (рисунок) наблюдается рост плотности ЛС при энергиях $E = E_v + (4.5 \div 4.7)$ эВ, т.е. вблизи зоны проводимости нитрида кремния. Относительное увеличение плотности ЛС в этой области достигает примерно 20%. Исходя из этого изменения плотности ЛС можно предположить, что смещение главного максимума плотности ЛС в сторону E_c обусловлено пере-



a — спектры Si- $L_{2,3}$ в $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ в области запрещенной зоны «0» шкалы энергий — потолок валентной зоны (99.5 эВ относительно уровня Si- $2p$); 1–3 сняты последовательно по мере увеличения дозы облучения электронным пучком. *b* — разность интенсивностей в спектрах 3 (I_3) и 1 (I_1).

распределением состояний из области $E = E_v + (2.0 \div 2.5)$ эВ в область $E = E_v + (4.0 \div 4.7)$ эВ с ростом дозы облучения электронным пучком.

Для более точного определения энергетического положения точек максимального изменения плотности состояний под действием электронного пучка на рисунке *b* приведена также разность между 3-й и 1-й записями спектра ЛС. Для исключения влияния общего спада интенсивности в области ЛС перед вычитанием спектры ЛС были нормированы на интегральную интенсивность спектра локализованных состояний. Из рисунка хорошо видно, что наибольшее уменьшение плотности ЛС при воздействии электронного пучка наблюдается при энергии $E = E_v + 2.2$ эВ, а наибольший рост — при $E = E_v + 4.7$ эВ. Кроме того, наблюдается также рост плотности ЛС вблизи E_v ($E = E_v + 0.5$ эВ). Так как в нашем эксперименте отражаются только те состояния, волновые функции которых локализованы вблизи атомов кремния, приведенные экспериментальные данные можно попытаться объяснить следующим образом.

Согласно [2,3], один из наиболее вероятных дефектов в аморфной сетке $a\text{-SiN}_x$ — оборванная связь кремния, которая образует амфотерное состояние вблизи середины запрещенной зоны ($E_v + 3$ эВ). Волновая функция такого дефекта должна быть сильнее локализована на узле кремния, и он должен хорошо проявляться в локальной плотности состояний кремния и, следовательно, в его рентгеновских спектрах. Оборванная связь на кремнии (Si_3^0), так называемый *D*-центр [4], мо-

жет находиться в трех зарядовых состояниях: D^+ , D^- , D^0 . Так как D -центры обладают сильным электрон-фононным взаимодействием с поляронным сдвигом, изменение зарядового состояния должно приводить к их смещению по энергетической шкале на величину не менее 1.5 эВ.

В соответствии с этим перераспределение плотности ЛС при облучении электронами из области $E = E_v + 2.2$ эВ в область $E = E_v + 4.7$ эВ можно интерпретировать как переход D^0 -центра в D^- -центр в результате захвата электрона. В этом случае энергетическое положение D^0 -центров в щели подвижности неплохо согласуется с расчетными данными [2,3], а энергия смещения центра при захвате электрона составляет 2.5 эВ.

Ранее мы наблюдали увеличение плотности занятых состояний у края валентной зоны при ультрафиолетовом возбуждении [1]. Это изменение плотности ЛС вблизи E_v можно попытаться объяснить на основе поляронной модели [5]. Согласно этой модели, одними из вероятных дефектов в пленке $a\text{-SiN}_x$ являются связи Si-Si, делокализованные орбитали которых (связующая σ и антисвязующая σ^*) в нейтральном состоянии совпадают с краями зон. При захвате электрона на σ^* -орбиталь и последующем переходе образуется локализованное состояние на энергетическом расстоянии, небольшом относительно E_v .

Таким образом, наблюдаемая трансформация спектра локализованных состояний электронов в $a\text{-SiN}_x$ под действием электронного пучка и ультрафиолетового облучения [1] позволяет предположить модель захвата электронов дефектами типа Si_3^0 и Si-Si в аморфной пленке.

Список литературы

- [1] E.P. Domashevskaja, V.N. Seleznev, E.N. Desyatirikova, V.A. Terekhov. Mickroelectr., **20**, 11 (1989).
- [2] J. Robertson. J. Appl. Phys., **54**, 4490 (1983).
- [3] Э.П. Домашевская, Ю.К. Тимошенко, В.А. Терехов, Е.Н. Десятирикова, В.Н. Селезнев. В сб.: Докл. Всес. семинара «Новые идеи в физике стекла», 60. М. (1987).
- [4] R.A. Street. Adv. Phys., **25**, 397 (1976).
- [5] В.А. Гриценко, П.А. Пандур. ФТТ, **28**, 3239 (1986).

Редактор Л.В. Шаронова
