

06

Ближний порядок, транспорт заряда в SiO_x : эксперимент и численное моделирование

© В.А. Гриценко^{1,2,3}, Ю.Н. Новиков¹, А. Chin⁴¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия³ Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия⁴ National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan

E-mail: grits@isp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 1 марта 2018 г.

Изучается строение нестехиометрического оксида кремния (SiO_x) с использованием высокоразрешающей рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектров фундаментального поглощения. Исследована проводимость пленок SiO_x ($x = 1.4, 1.6$) в широком диапазоне электрических полей и температур. Для описания экспериментальных данных предложена модель строения SiO_x , основанная на флуктуациях химического состава, которые ведут к наномасштабным флуктуациям потенциала. Максимальная амплитуда флуктуаций потенциала для электронов составляет 2.6 eV, а для дырок — 3.8 eV. В рамках предложенной модели для описания проводимости SiO_x использована теория протекания в неоднородных средах Шкловского–Эффроса. Характерный масштаб флуктуаций потенциала в пленках SiO_x равен 3 nm. Оценена энергия протекания электронов в пленках $\text{SiO}_{1.4}$ и $\text{SiO}_{1.6}$, которая составила 0.5 и 0.8 eV соответственно.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.12.46295.17273

Аморфный SiO_x является одним из ключевых диэлектриков в современной микроэлектронике. Изменение химического состава SiO_x позволяет в широком диапазоне менять его оптические и электрические свойства. Слои SiO_x обладают фотолюминесценцией [1]. Большую роль в оптических спектрах пленок SiO_x играют Si-нанокластеры [2]. Оптические свойства пленок SiO_x определяются концентрацией и размерами встроенных Si-нанокластеров [2]. Пленки SiO_x применяются в

солнечных элементах в пассивирующем слое к контактам из поли-Si [3], во флеш-памяти, основанной на локализации заряда на ловушках [4], в резистивной памяти [5].

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование ближнего порядка пленок SiO_x с помощью высокоразрешающей рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, измерение спектров фундаментального поглощения пленок, изучение механизма транспорта заряда, оценка характерного пространственного размера и амплитуды флуктуаций потенциала в SiO_x на основе теории Шкловского–Эфроса.

Аморфные слои SiO_x толщиной около 100 nm синтезировались из газовой фазы путем взаимодействия SiH_4 и N_2O при 640°C методом chemical vapor deposition. Путем изменения соотношения $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ задавался состав пленок SiO_x . В качестве подложек использовались кремний n -типа ориентации [100] с сопротивлением $\sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФС) высокого разрешения пленок $\text{SiO}_{1.4}$ изучались с помощью системы AXIS-HS Kratos с монохроматизированным источником излучения (AlK_α). Спектры поглощения в видимой и ближней ультрафиолетовой областях измерялись на спектрофотометре Shimadzu (UV-300), Specord-VIS UV. Для измерений вольт-амперных характеристик в качестве металлического контакта к SiO_x использовался Al с площадью $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$.

Наиболее часто в литературе для описания строения нестехиометрических соединений используются модели Random Bonding (RB) и Random Mixture (RM) [6]. Модель RB предполагает, что SiO_x состоит из пяти сортов тетраэдров $\text{SiO}_v\text{Si}_{4-v}$, где $v = 0, 1, 2, 3, 4$. Вероятность обнаружить тетраэдр $\text{SiO}_v\text{Si}_{4-v}$, где $v = 0, 1, 2, 3, 4$, в модели RB (доля тетраэдров заданного сорта W_v^{RB}) в SiO_x для состава x дается выражением [6]

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

В модели RM предполагается, что SiO_x состоит из двух фаз: аморфного кремния (α -Si) и SiO_2 , т.е. из тетраэдров SiSi_4 и SiO_4 , доля которых определяется с помощью соотношений $W_0^{\text{RM}}(x) = (1 - x/2)$ и $W_4^{\text{RB}}(x) = x/2$. Для моделирования фотоэлектронного спектра $I(E)$ пики W_v , полученные с помощью моделей RB и RM, уширялись функцией

Гаусса по формуле

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

где E_{ν} и σ_{ν} — энергия пика и „полуширина“ для данного сорта тетраэдра.

На рис. 1, *a* приведены экспериментальные РФС Si $2p$ -уровня в SiO_x (жирная линия). Пик Si^{4+} с энергией $E_0 = 103.5$ eV и полушириной $\sigma_0 = 1.2$ eV принадлежит фазе α - SiO_2 . Пик Si с энергией $E_4 = 99.5$ eV и полушириной $\sigma_4 = 0.6$ eV принадлежит фазе α -Si. Для пиков Si^{3+} , Si^{2+} , Si^{+} положение и полуширина определялись с помощью линейной интерполяции величин E_0 , E_4 , σ_0 и σ_4 с использованием числа атомов кислорода в качестве параметра. На рис. 1, *a* (вверху) показаны экспериментальные РФС Si $2p$ -уровня в $\text{SiO}_{1.4}$ (жирная линия) и результаты расчета с помощью модели RB (штриховая линия). Рассчитанный с использованием модели RB Si $2p$ -спектр имеет один пик с энергией 102.5 eV. Наибольший вклад в рассчитанный спектр вносит фаза SiO_x , а вклады от фаз SiO_2 и Si недооценены. Расчет спектра Si $2p$ с использованием модели RM (рис. 1, *a*, в середине) предсказывает существование двух пиков, соответствующих двум фазам: SiO_2 и Si. Расчет переоценивает вклад кремниевой фазы и недооценивает вклады от фазы SiO_x . Таким образом, как модель RM, так и модель RB не описывают экспериментальные результаты РФС.

Для описания экспериментов по РФС SiO_x мы предлагаем использовать Intermediate Model (IM). Согласно IM, в SiO_x имеется пять сортов тетраэдров (как и в модели RB). Однако функция распределения тетраэдров не описывается теорией RB (выражение (1)). В IM доля вклада W_{ν} от тетраэдра $\text{SiO}_{\nu}\text{Si}_{4-\nu}$, где $\nu = 0, 1, 2, 3, 4$, подбиралась из наилучшего согласия экспериментального спектра с рассчитанным $I(E)$ (метод Ньютона) по формуле (2). Путем подбора вкладов интенсивности в РФС от различных тетраэдров получено хорошее согласие с экспериментом (рис. 1, *a*, внизу).

Для определения ширины запрещенной зоны SiO_x были измерены спектры фундаментального поглощения. На рис. 1, *b* представлены спектральные зависимости края фундаментального поглощения для аморфного кремния, аморфного SiO_x и SiO_2 . Спектр для SiO_2 взят из [7]. Край поглощения SiO_x лежит в диапазоне 3.1–3.4 eV.

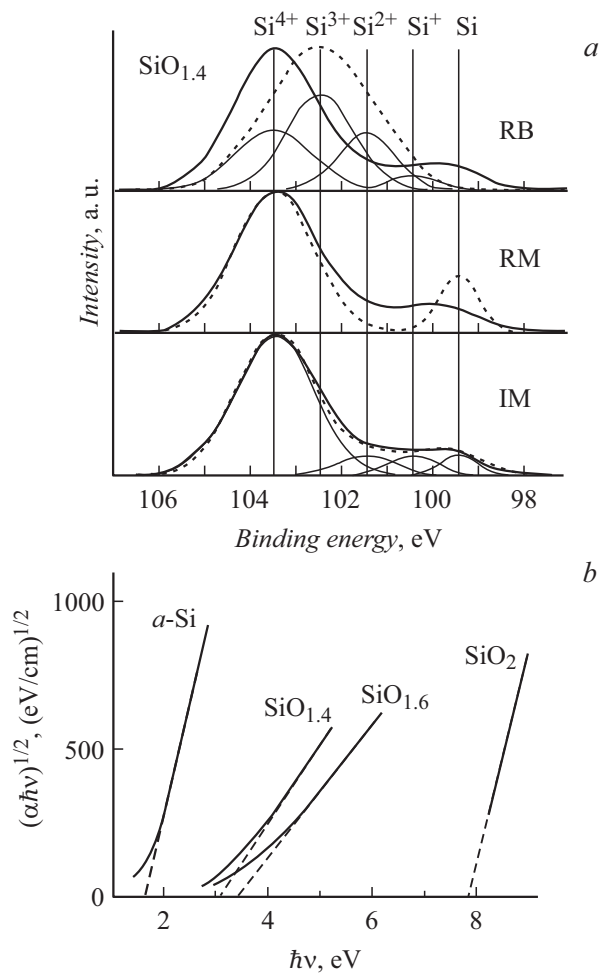


Рис. 1. *a* — экспериментальные фотоэлектронные спектры Si $2p$ -уровня в $\text{SiO}_{1.4}$ (жирная линия) и результаты теоретического моделирования с использованием моделей RB, RM и IM (штриховые линии); *b* — спектральные зависимости поглощения света в пленках SiO_x ($x = 0, 1.4, 1.6, 2$). Спектр для SiO_2 взят из [7].

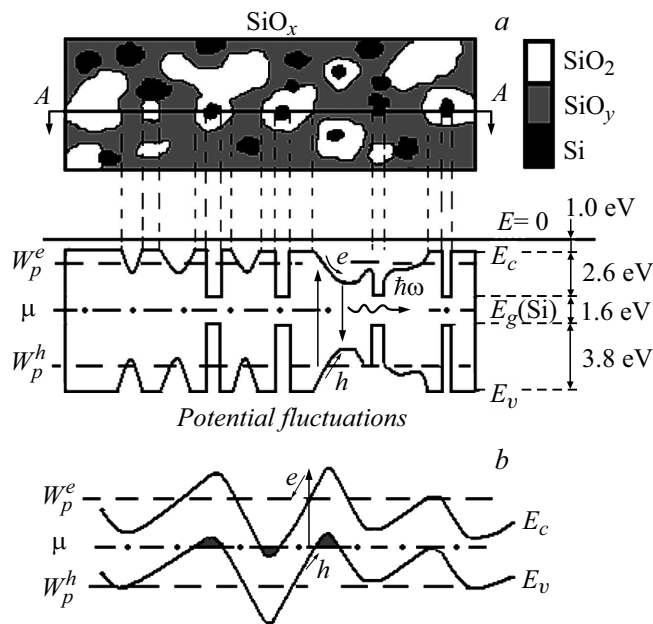


Рис. 2. *a* — схематическая двумерная картина строения SiO_x , энергетическая диаграмма SiO_x для сечения А–А; *b* — модель (Шкловского–Эфроса) флуктуаций потенциала в сильнолегированном компенсированном полупроводнике (μ — уровень Ферми).

Моделирование фотоэлектронных спектров и данные по оптическому поглощению свидетельствуют о том, что в пленке имеются фазы стехиометрического SiO_2 , нестехиометрических субоксидов кремния SiO_y и аморфного кремния Si (рис. 1). Субоксиды кремния SiO_y состоят из тетраэдров SiSiO_3 , SiSi_2O_2 , SiSi_3O . Наличие таких тетраэдров подтверждается результатами фотоэлектронной спектроскопии $\text{SiO}_{1.4}$.

На рис. 2 схематически представлены двумерные энергетические диаграммы: *a* — для SiO_x , *b* — для компенсированного полупроводника (модель Шкловского–Эфроса). Горизонтальной линией А–А (рис. 2, *a*) показано сечение, для которого строилась энергетическая диаграмма, линией $E = 0$ обозначено начало отсчета энергии электрона (энергия вакуума). E_g — ширина запрещенной зоны *a*-Si, E_c — дно зоны

проводимости, E_v — вершина валентной зоны. Поскольку E_g в a -Si составляет 1.6 eV, минимальная ширина запрещенной зоны в SiO_x также составляет 1.6 eV. Увеличение ширины запрещенной зоны соответствует увеличению концентрации субоксидов. Максимальная ширина запрещенной зоны в SiO_x такая же, как в SiO_2 , т.е. 8.0 eV. Учитывая, что сродство к электрону в a -Si составляет 3.6 eV, а в SiO_2 — 1 eV, исходя из рис. 2, a можно оценить максимальную амплитуду флуктуаций потенциала в SiO_x , которая составила для электронов 2.6 eV, а для дырок — 3.8 eV.

На рис. 3 представлены экспериментальные вольт-амперные зависимости (точки) пленок $\text{SiO}_{1.4}$ и $\text{SiO}_{1.6}$ и их расчет (прямые линии) с использованием модели Шкловского–Эфроса [8]. Ранее эта модель использовалась для описания переноса заряда в нестехиометрических пленках HfO_x [9]. В настоящей работе мы предполагаем, что случайный потенциал, модулирующий ширину запрещенной зоны, имеет достаточно большую амплитуду. В этом случае квантовыми эффектами можно пренебречь, и граница делокализованных состояний совпадает с уровнем протекания [8]. Электропроводность в такой системе определяется электронами, термически активированными в делокализованные состояния. Для упрощения перенос дырок не рассматривался. Согласно теории [8], вольт-амперные зависимости в неупорядоченных материалах описываются следующим выражением:

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{W_p^e - (CeaV_0^{(1-\gamma)/\gamma}F)^\gamma}{kT}\right), \quad (3)$$

где J_0 — предэкспоненциальный множитель, W_p^e — энергия протекания электронов, $C = 0.25$ — параметр, $\gamma = 0.52$ — критический индекс, a — пространственный масштаб флуктуаций, V_0 — амплитуда флуктуаций. Вольт-амперные зависимости SiO_x спрямляются в координатах $J-F^\gamma$ в соответствии с теорией Шкловского–Эфроса.

Наилучшее согласие эксперимента и расчета получено для следующих параметров: при $x = 1.4$ (рис. 3, a) — $W_p^e = 0.5$ eV, $aV_0^{0.9} = 6.69 \cdot 10^{-7}$ см · eV^{0.9}, $J_0 = 8$ A/cm²; при $x = 1.6$ (рис. 3, b) — $W_p^e = 0.8$ eV, $aV_0^{0.9} = 7.92 \cdot 10^{-7}$ см · eV^{0.9}, $J_0 = 28$ A/cm². Используя амплитуду флуктуаций для электронов (рис. 2, a) $V_0 = 2.6$ eV, получаем оценку для a : при $x = 1.4$ — $a = 3.1$ nm; при $x = 1.6$ —

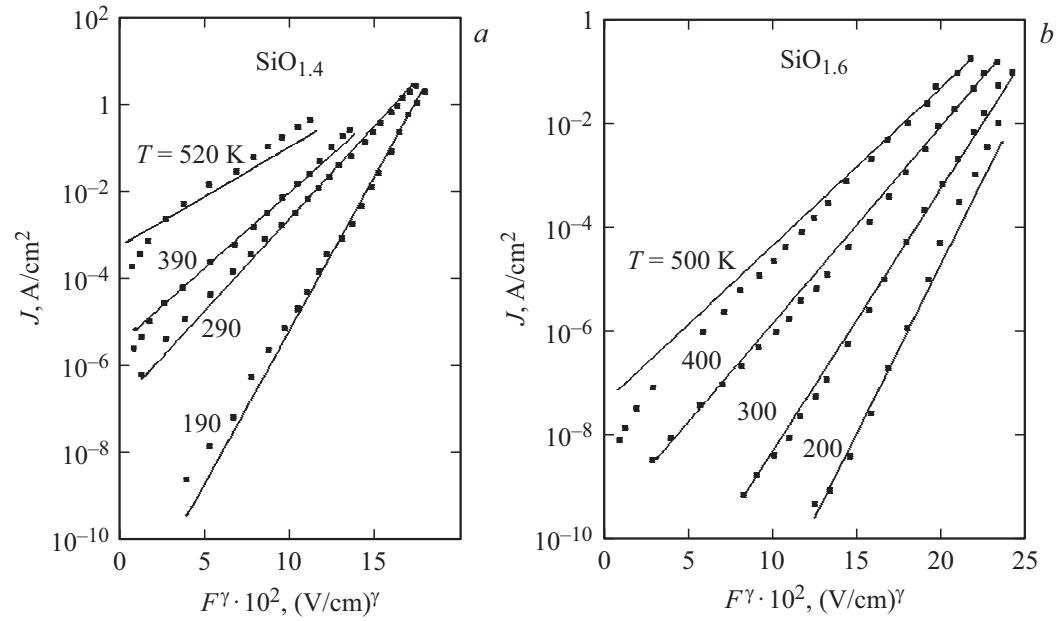


Рис. 3. Экспериментальные вольт-амперные характеристики SiO_x (точки) в координатах $\lg J - F^\gamma$ ($\gamma = 0.52$), измеренные при различных температурах, и их расчет (сплошные линии) для различных составов SiO_x . $x = 1.4$ (a) и 1.6 (b).

$a = 3.7 \text{ nm}$. Оценка удельной проводимости по формуле $\sigma_0 = J_o/F$ дает $\sigma_0 \approx 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

Шкловским и Эфросом для компенсированных полупроводников была предложена модель флуктуаций потенциала [8]. Флуктуации потенциала в компенсированных полупроводниках имеют электростатическую природу. Локальные электрические поля возникают в связи с пространственной неоднородностью плотности ионизованных, заряженных доноров и акцепторов. В модели Шкловского–Эфроса величина запрещенной зоны в компенсированном полупроводнике остается постоянной (рис. 2, *b*). В модели, предложенной в настоящей работе, пространственные флуктуации потенциала возникают в результате флуктуации химического состава SiO_x (рис. 2, *a*). При рождении электронно-дырочной пары в компенсированном полупроводнике локальное электрическое поле способствует пространственному разделению электрона и дырки (рис. 2, *b*). В SiO_x локальное электрическое поле способствует пространственному сближению электрона и дырки с их последующей возможной рекомбинацией (рис. 2, *a*). SiO_x может выступать в качестве эффективной излучательной среды.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 18-49-08001 и грантом MOST N 107-2923-E-009-001-MY3 (Тайвань).

Список литературы

- [1] *Kistner J., Schubert M.B.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. N 19. P. 193505 (1–6).
- [2] *Hernandez S., Miska P., Grün M., Estrade S., Peiro F., Garrido B., Vergnat M., Pellegrino P.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. N 23. P. 233101 (1–6).
- [3] *Feldmann F., Nicolai M., Müller R., Reichel C., Hermle M.* // Energy Procedia. 2017. V. 124. P. 31–37.
- [4] *Duy N.V., Jung S., Kim K., Son D.N., Nga N.T., Cho J., Choi B., Yi J.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. N 7. P. 075101 (1–5).
- [5] *Mehonic A., Vrajitoarea A., Cueff S., Hudziak S., Howe H., Labbé C., Rizk R., Pepper M., Kenyon A.J.* // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1–8.
- [6] *Гриценко В.А.* // УФН. 2008. Т. 178. № 7. С. 727–737.
- [7] *Powell J.P., Morad M.* // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. N 4. P. 2499–2502.
- [8] *Шкловский Б.И.* // ФТП. 1979. Т. 13. В. 1. С. 93–97.
- [9] *Islamov D.R., Gritsenko V.A., Cheng C.H., Chin A.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. N 26. P. 262903 (1–3).