

11

Оптические свойства пиролитического нитрида кремния SiN_x , обогащённого кремнием

© Т.В. Перевалов¹, Е.В. Спесивцев¹, С.В. Рыхлицкий¹, П.Г. Бобовников², Г.Я. Красников², В.А. Гриценко^{1,3}

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

² Научно-исследовательский институт молекулярной электроники, 124460 Зеленоград, Россия

³ Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия

e-mail: timson@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

В окончательной редакции 17.06.2022 г.

Принята к публикации 11.09.2022 г.

Нестехиометрический нитрид кремния SiN_x , обогащённый кремнием, является перспективным материалом для разработки энергонезависимой мемристорной памяти. В работе изучаются оптические свойства SiN_x , синтезированного в реакторе пониженного давления при 800°C при разных соотношениях дихлорсилана (SiH_2Cl_2) к аммиаку (NH_3). Установлено, что для плёнок, синтезированных при отношении $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3 = 1/1, 1/2$ и $1/3$, соответствующие значения ширины запрещённой зоны составляют 3.83, 4.17 и 4.40 eV. При этом соответствующие значения параметра x , найденные по рассчитанной из первых принципов зависимости значения ширины запрещённой зоны SiN_x от x , составляют 1.26, 1.30 и 1.32. Таким образом, увеличивая отношение $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$, можно создавать нестехиометрические плёнки SiN_x с контролируемой степенью обогащения кремнием при высокой однородности химического состава и толщины.

Ключевые слова: нитрид кремния, мемристор, коэффициент поглощения, эллипсометрия, квантово-химическое моделирование.

DOI: 10.21883/OS.2022.11.53779.3834-22

Введение

Актуальным направлением развития информационных технологий является разработка энергонезависимой памяти на основе обратимого переключения тонкой диэлектрической плёнки из высокоомного состояния в низкоомное под действием импульса тока (резистивная или мемристорная память) [1]. Такая память является перспективным кандидатом на роль универсальной памяти, сочетающей высокое быстродействие, неограниченное число циклов перезаписи и энергонезависимость, на роль быстродействующей и радиационно-стойкой флэш-памяти нового поколения, а также на роль синапса в нейроморфной электронике для разработки искусственного интеллекта [2]. Среди обилия диэлектриков, потенциально пригодных для использования в качестве активной среды мемристора, одним из наиболее перспективных является нестехиометрический нитрид кремния, обогащённый кремнием SiN_x [3–7]. Преимуществом SiN_x перед другими диэлектриками является совместимость со стандартными техпроцессами микроэлектроники. Современным методом синтеза тонких плёнок нитрида кремния является пиролиз смеси дихлорсилана (SiH_2Cl_2) с аммиаком (NH_3). Варьируя отношение дихлорсилана к аммиаку, можно синтезировать тонкие нестехиометрические плёнки SiN_x различного состава. Контролируемое варьирование параметра x SiN_x , в свою

очередь, открывает возможность варьирования и электрофизических характеристик SiN_x . В зависимости от величины параметра x ширина запрещённой зоны SiN_x меняется в диапазоне от 1.6 eV аморфного Si [8] до 4.6 eV стехиометрического нитрида кремния Si_3N_4 [9]. Показатель преломления SiN_x также зависит от значения параметра x : чем сильнее SiN_x обогащён кремнием, тем больше показатель преломления.

Эффективным неразрушающим методом характеристики диэлектрических плёнок, выступающих в роли запоминающей среды мемристоров, является спектроскопическая эллипсометрия и сканирующая эллипсометрия. Спектроскопическая эллипсометрия позволяет определить дисперсию показателя преломления и коэффициента поглощения, анализ которых, в частности, даёт возможность косвенного определения химического состава плёнок. Сканирующая эллипсометрия позволяет получать информацию о распределении показателя преломления и толщины по площади пластины. Данная информация является критически важной при разработке резистивной памяти, поскольку флуктуации толщины и показателя преломления (и соответственно химического состава) приводят к разбросу запоминающих свойств мемристоров, а именно величины окна памяти, времени хранения информации, энергопотребления и максимального числа циклов перепрограммирования.

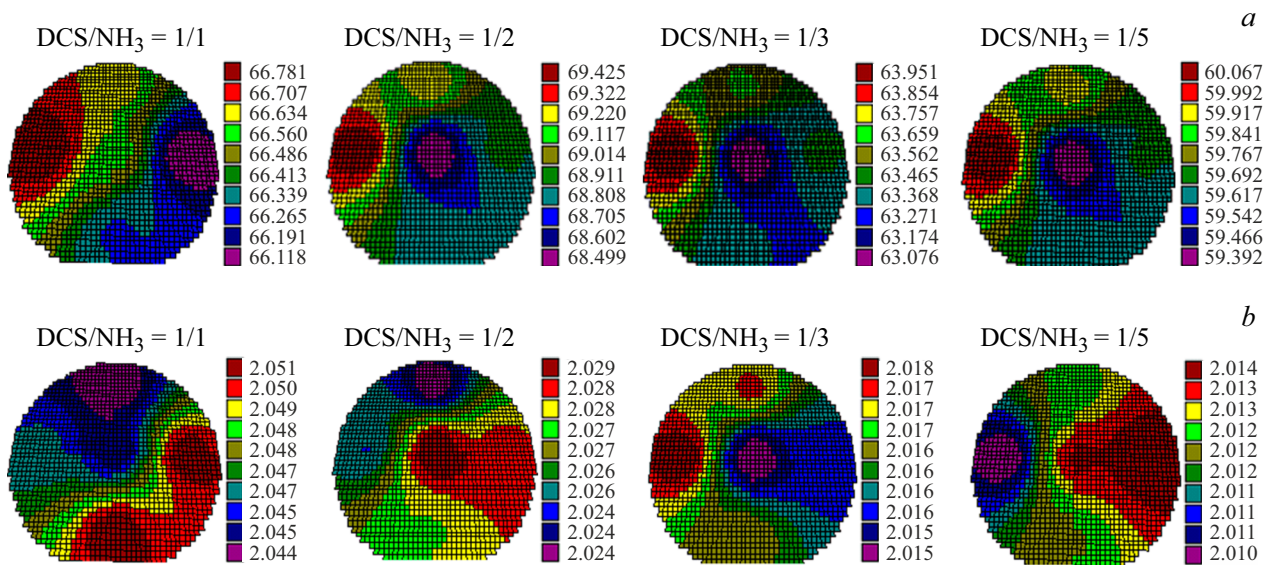


Рис. 1. Карты распределения (а) толщины (значения в nm) и (б) показателя преломления по площади плёнок SiN_x , синтезированных при различном отношении DCS/ NH_3 .

Целью настоящей работы является изучение оптических свойств пиролитического нитрида кремния SiN_x , обогащённого кремнием, синтезированного при разных соотношениях дихлорсилана к аммиаку, методами спектральной и сканирующей эллипсометрии с привлечением для анализа результатов квантово-химического моделирования атомной и электронной структуры SiN_x .

Материалы и методы

Плёнки нитрида кремния SiN_x переменного состава осаждались методом пиролиза смеси дихлорсилана SiH_2Cl_2 (DCS – dichlorosilane) и аммиака NH_3 в горизонтальном реакторе пониженного давления при температуре 800°C . Состав менялся путём изменения соотношения DCS/ NH_3 в диапазоне 1/5, 1/3, 1/2, 1/1. В качестве подложки использовались кремниевые пластины диаметром 150 mm, *p*-типа, ориентации (100), с удельным сопротивлением $4.5 \Omega \cdot \text{cm}$.

Эллипсометрические измерения проводились на спектральном эллипсометре Uvisel 2 фирмы HORIBA/Jobin Yvon в спектральном диапазоне 258–2100 nm при угле падения света на образец 70° и размере светового пятна $0.7 \times 2 \text{ mm}$. При этом определении показателя преломления *n*, показателя поглощения *k* и толщин слоёв производилось путём многократного решения прямой задачи эллипсометрии на основе построенной математической модели образца и сравнения эффективности подгонки рассчитанного теоретически образца с реальными экспериментальными данными. Регистрация спектральных данных, построение математической модели образца и расчёты производились с использованием встроенного программного обеспечения эллипсометра.

Для расчётов параметров плёнки была использована модель $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$. Толщина и оптические характеристики слоя SiN_x определялись в процессе поиска. Толщина и оптические характеристики слоя SiO_2 считались фиксированными (толщина равна 1.8 nm).

Атомная и электронная структура SiN_x рассчитывалась в рамках теории функционала плотности (ТФП) в модели периодических 3D-ячеек в программном пакете Quantum ESPRESSO [10]. Использовался обменно-корреляционный функционал параметризации PBEsol, псевдопотенциалы, рассчитанные в приближении проекционных присоединённых волн (PAW), энергия отсечки плосковолнового базиса 680 eV. Используемый метод даёт близкое к экспериментальному значение ширины запрещённой зоны Si_3N_4 : $E_g = 4.55 \text{ eV}$. Структура SiN_x ($x < 4/3$) создавалась удалением всех возможных комбинаций пар атомов азота в 28-атомной элементарной ячейке $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (пространственная группа P31c) с добавлением соответствующего числа атомов водорода для зарядовой нейтрализации и нахождением структуры с минимальной полной энергией. Рассчитывалась электронная структура SiN_x 5 составов: $x = 1.33$ (стехиометрический нитрид кремния), 1.17, 1.0, 0.83 и 0.67.

Результаты и обсуждение

Для оценки однородности образцов по толщине плёнки и показателя преломления были проведены эллипсометрические измерения по пяти точкам (центр и четыре по краям пластины), и по этим измерениям построены карты распределения измеренных параметров (рис. 1).

Представленные данные демонстрируют высокую однородность толщины по площади исследуемых образцов: разброс значений толщины не превышает 1 nm

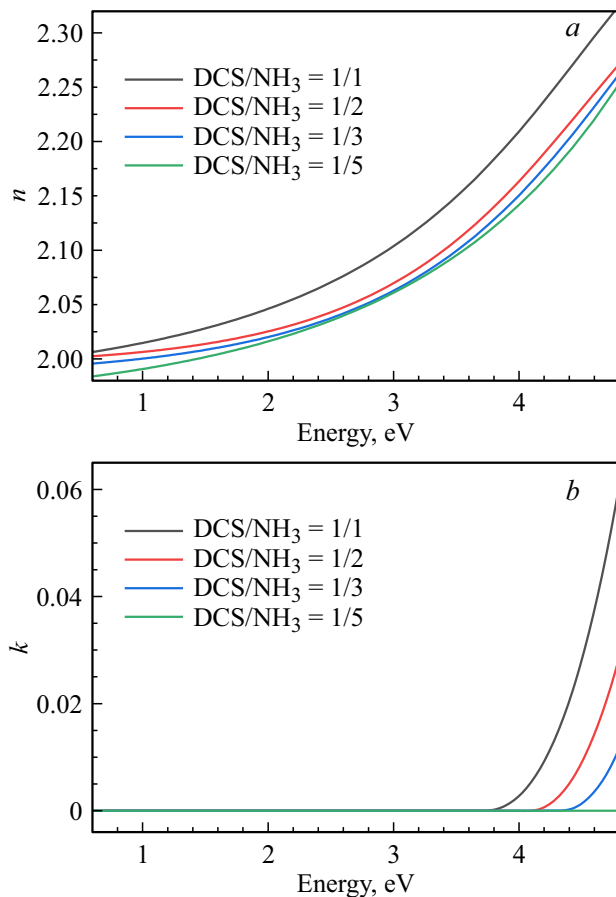


Рис. 2. Спектральные зависимости показателя преломления n (а) и показателя поглощения k (б) плёнок SiN_x , синтезированных при различном отношении DCS/NH_3 .

для всех образцов при значении среднеквадратического отклонения 0.3 nm. Кроме того, можно сказать, что синтезированные плёнки имеют высокую оптическую однородность: разброс значений показателя преломления по площади не превышает 0.006 для всех образцов при значении среднеквадратического отклонения 0.003. Данные этих измерений говорят о высоком качестве полученных плёнок SiN_x .

На рис. 2 приведены спектральные зависимости показателя преломления n и показателя поглощения k измеренных образцов SiN_x от энергии фотона.

Из полученных значений показателей преломления n и поглощения k исследуемых образцов SiN_x видно, что с ростом энергии кванта показатель преломления монотонно возрастает в исследуемом диапазоне энергий кванта. Увеличение соотношения DCS/NH_3 (1/5, 1/3, 1/2 и 1/1) при фиксированной энергии кванта сопровождается увеличением показателя преломления: при энергии кванта He–Ne-лазера соответствующие значения n составляют 2.015, 2.019, 2.024 и 2.045. Вопреки ожиданиям кривые дисперсии $n(E)$ для различных образцов не параллельны друг другу, что обусловлено не полным соответствием математической модели

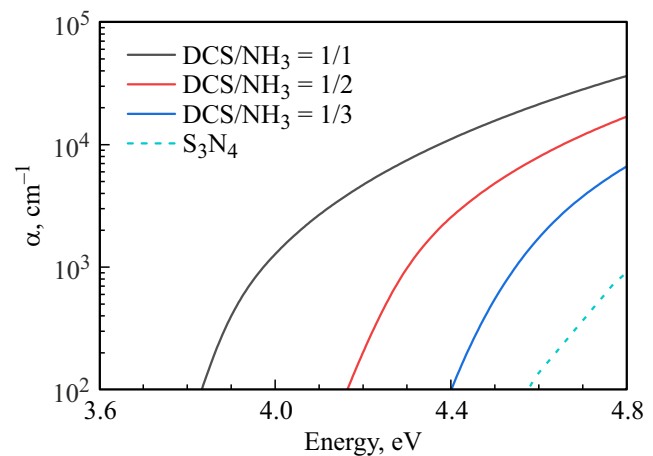


Рис. 3. Зависимости коэффициента поглощения плёнок SiN_x , синтезированных при различном отношении DCS/NH_3 , а также Si_3N_4 от энергии фотона. Данные по Si_3N_4 взяты из [11].

реальным структурам и индивидуальными особенностями самих образцов, таких как наличие подслоя SiO_2 , неоднородность толщины диэлектриков и шероховатости. Спектр показателя поглощения k показывает, что плёнки прозрачны ($k = 0$) вплоть до энергии кванта, отвечающей межзонным переходам, при этом с увеличением соотношения DCS/NH_3 наблюдается сдвиг края собственного поглощения в область меньших энергий кванта. Для образца, синтезированного при соотношении $\text{DCS}/\text{NH}_3 = 1/5$, поглощение в измеряемом диапазоне энергий кванта (до 4.8 eV) отсутствует. Судя по всему, данный образец наиболее близок к стехиометрическому нитриду кремния (для Si_3N_4 $E_g = 4.6$ eV), однако чувствительности используемой аппаратуры не хватает для регистрации оптического поглощения.

Для определения ширины запрещённой зоны E_g исследуемых образцов были построены графики коэффициента поглощения (α) от энергии кванта (рис. 3). Для сравнения на графике также приведён спектр $\alpha(E)$ для нитрида кремния, взятый из [11]. Значение E_g определялось на уровне $\alpha = 10^2 \text{ cm}^{-1}$, поскольку именно для такой величины интенсивности поглощения значение E_g для Si_3N_4 отвечает известным литературным данным: $E_g = 4.6$ eV [9]. Таким образом, для образца, синтезированного при $\text{DCS}/\text{NH}_3 = 1/1$, $E_g = 3.83$ eV, при $\text{DCS}/\text{NH}_3 = 1/2$ $E_g = 4.17$ eV и при $\text{DCS}/\text{NH}_3 = 1/3$ $E_g = 4.40$ eV.

Для определения величины параметра x исследуемых плёнок была рассчитана атомная и электронная структура SiN_x различного состава и построена зависимость E_g от атомного отношения $x = [\text{N}]/[\text{Si}]$ (рис. 4, а). Как демонстрируют расчётные спектры полной плотности электронных состояний (total density of states, TDOS), с уменьшением x от 1.33 до 0.67 наблюдается монотонное уменьшение E_g SiN_x . Причём данное уменьшение обусловливается преимущественно сдвигом края зоны проводимости в запрещённую зону. Верх валентной зоны

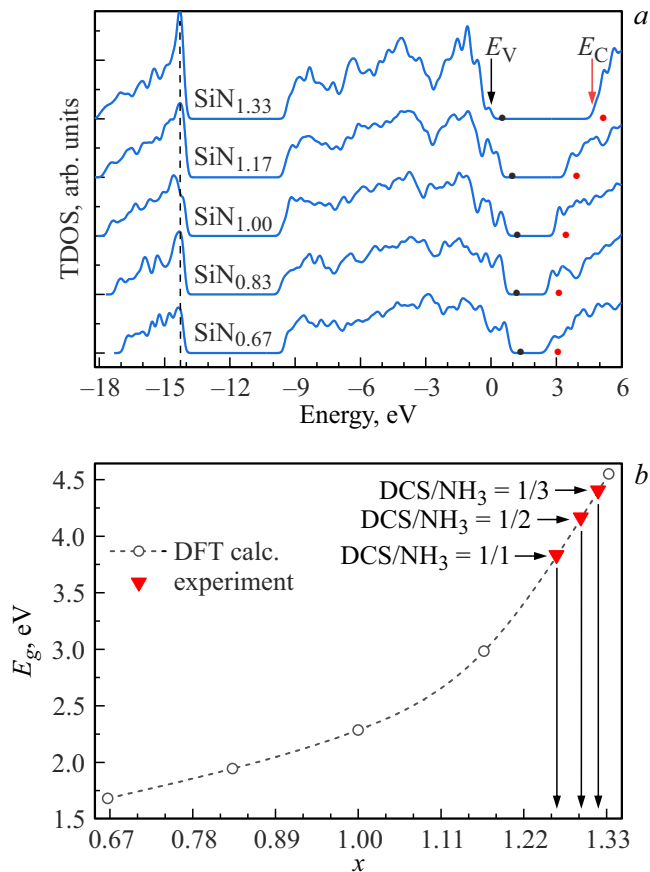


Рис. 4. (а) Спектры полной плотности электронных состояний SiN_x с $0.67 < x < 1.33$. Ноль энергии отвечает положению потолка валентной зоны E_V $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, спектры совмещены по положению пика $\text{N}1s$ -уровня на 14.3 eV ниже E_V и сглажены функцией Гаусса с $\sigma = 0.15 \text{ eV}$. (б) Расчётная зависимость значения ширины запрещённой зоны SiN_x от параметра x с наложенными на неё значениями E_g для исследуемых образцов.

SiN_x формируется главным образом $\text{Si}3p$ -атомными орбиталями, отвечающими связующим σ -орбиталям Si-Si связей, и сдвиг E_V в сторону больших энергий объясняется увеличением энергии этих орбиталей с ростом концентрации вакансий азота (уменьшением параметра x). Сдвиг E_C в область меньших энергий можно объяснить уменьшением энергии антисвязующих σ^* -орбиталей Si-Si связей.

Наложенные на теоретическую зависимость $E_g(x)$ установленные значения ширины запрещённой зоны для исследуемых образцов, синтезированных при отношениях $\text{DCS}/\text{NH}_3 = 1/1, 1/2$ и $1/3$, дают значения параметра $x = 1.26, 1.30$ и 1.32 соответственно (рис. 4, б). Найденные значения параметра x отличаются между собой не более чем на 4%, поэтому различить их стандартным методом химического анализа с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, типичная ошибка которого около 5%, затруднительно. Ошибка предложенного в работе метода определения параметра x обусловлена,

главным образом, произволом выбора модели структуры SiN_x . Однако можно ожидать, что данная ошибка мала, поскольку электронная структура твёрдых тел определяется ближним порядком. Так, в работе [12] при описании структуры SiN_x в модели случайной связи (random bonding, RB) получена практически аналогичная зависимость $E_g(x)$.

Заключение

В настоящей работе методами спектральной и сканирующей эллипсометрии исследованы оптические свойства пиролитического нитрида кремния SiN_x , обогащённого кремнием, синтезированного при четырёх различных отношениях дихлорсилана к аммиаку: $\text{DCS}/\text{NH}_3 = 1/5, 1/3, 1/2$ и $1/1$. Показано, что исследуемые плёнки имеют высокую однородность по площади образца (пластины диаметром 150 mm) как толщины, так и показателя преломления. Разброс значений толщины по площади не превышает 1 nm , а значений показателя преломления не превышает 0.006 . Плёнка, синтезированная при $\text{DCS}/\text{NH}_3 = 1/5$, близка к стехиометрическому Si_3N_4 . Увеличение отношения DCS/NH_3 сопровождается увеличением показателя преломления и сдвигом края оптического поглощения в область меньших энергий. Для плёнок SiN_x , синтезированных при отношении $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3 = 1/1, 1/2$ и $1/3$, получены значения ширины запрещённой зоны $3.83, 4.17$ и 4.40 eV соответственно. Путём моделирования в рамках теории функционала плотности разработана простая структурная модель SiN_x с различным значением параметра x . Первопринципные расчёты показали, что с уменьшением x от 1.33 до 0.67 наблюдается монотонное уменьшение ширины запрещённой зоны SiN_x , причём преимущественно за счёт сдвига края зоны проводимости в запрещённую зону. С помощью построенной теоретической зависимости ширины запрещённой зоны SiN_x от параметра x установлено, что для образцов, синтезированных при $\text{DCS}/\text{NH}_3 = 1/1, 1/2$ и $1/3$, значения параметра x составляют $1.26, 1.30$ и 1.32 соответственно. Таким образом, увеличивая отношение $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$, можно создавать нестехиометрические плёнки SiN_x высокой однородности с контролируемой степенью обогащения кремнием. Это позволяет сделать качественный вывод о применимости плёнок SiN_x , синтезированных пиролизом смеси дихлорсилана и аммиака, для изготовления мемристоров.

Благодарности

Квантово-химическое моделирование выполнено с использованием ресурсов Информационно-вычислительного центра НГУ.

Финансирование работы

Работа поддержана грантом РФФИ № 19-29-03018 (синтез плёнок, спектральная и сканирующая эллипсометрия) и грантом РНФ № 22-19-00369 (квантово-химическое моделирование).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.A. Zidan, J.P. Strachan, W.D. Lu. *Nature Electronics*, **1**, 22 (2018). DOI: 10.1038/s41928-017-0006-8
- [2] В.А. Гриценко, Д.Р. Исламов. *Физика диэлектрических плёнок: Механизмы транспорта заряда и физические основы приборов памяти* (издательство „Параллель“, Новосибирск, 2017).
- [3] X. Jiang, Z. Ma, J. Xu, K. Chen, L. Xu, W. Li, X. Huang, D. Feng. *Sci. Rep.*, **5**, 15762 (2015). DOI: 10.1038/srep15762
- [4] S. Kim, S. Jung, M.H. Kim, Y.C. Chen, Y.F. Chang, K.C. Ryo, S. Cho, J.H. Lee, B.G. Park. *Small*, **19** (14), 1704062 (2018). DOI: 10.1002/sml.201704062
- [5] S.V. Tikhov, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, D.S. Korolev, I.N. Antonov, V.V. Karzanov, O.N. Gorshkov, D.I. Tetelbaum, P. Karakolis, P. Dimitrakis. *Microelectron Engineering*, **187**, 134 (2018). DOI: 10.1016/j.mee.2017.11.002
- [6] A.A. Gismatulin, N.G. Kamaev, V.N. Kruchinin, V.A. Gritsenko, O.M. Orlov, A. Chin. *Sci. Rep.*, **11**, 2417 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-82159-7
- [7] T.J. Yen, A. Chin, V. Gritsenko. *Scientific Reports*, **10** (1), 2807 (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-59838-y
- [8] N.-M. Park, C.-J. Choi, T.-Y. Seong, S.-J. Park. *Phys. Rev. Lett.*, **86** (7), 1355 (2001).
- [9] V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, O.M. Orlov, G.Ya. Krasnikov. *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 062904 (2016). DOI: 10.1063/1.4959830
- [10] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R.A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.Y. Ko, A. Kokalj, E. Kucukbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H.V. Nguyen, A. Oterode-la-Roza, L. Paulatto, S. Ponce, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni. *J. Phys.-Condens. Mater.*, **29** (46), 465901 (2017). DOI: 10.1088/1361-648X/aa8f79
- [11] E.D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, Inc., 1985).
- [12] А.Н. Сорокин, А.А. Карпушин, В.А. Гриценко. *Письма в ЖЭТФ*, **98** (11), 801 (2013). DOI: 10.7868/S0370274X13230136