

# ВИГНЕРОВСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК В АМОРФНОМ НИТРИДЕ КРЕМНИЯ. АНТИФЕРРОМАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК, ОБУСЛОВЛЕННОЕ РЕЗОНАНСНЫМ ОБМЕННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

В.А.Гриценко, А.Д.Милов\*

*Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН  
630090 Новосибирск, Россия*

*\*Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения РАН  
630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 9 сентября 1996 г.

Экспериментально наблюдалось количественное соотношение между концентрацией, сечением захвата ловушек в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и радиусом кулоновского отталкивания, предсказанное для вигнеровской кристаллизации носителей на локализованных состояниях. Отсутствие электронно-парамагнитного резонанса локализованных электронов и дырок в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  интерпретируется на основе модели резонансного обменного взаимодействия электронов за счет туннелирования по локализованным состояниям.

PACS: 71.23.-k, 71.30.+h, 71.45.Gm

В [1] анализируется возможность образования квазипериодической решетки за счет кулоновского отталкивания электронов, локализованных в диэлектрике с высокой плотностью ловушек. В этой же работе предложен новый механизм обменного взаимодействия за счет резонансного туннелирования электронов по незаполненным локализованным состояниям. Такое взаимодействие может приводить к антиферромагнитному спариванию локализованных электронов, в результате чего суммарный спин системы будет равен нулю. Целью настоящей работы является экспериментальное изучение явления локализации электронов и дырок в аморфном нитриде кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) и анализ возможности вигнеровской кристаллизации и резонансного обменного взаимодействия.

Аморфный  $\text{Si}_3\text{N}_4$  является типичным представителем диэлектриков с высокой плотностью локализованных состояний (ловушек) для электронов и дырок. Атом кремния в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  координирован четырьмя атомами азота, атом азота связан с тремя атомами кремния [2]. Условия синтеза нитрида таковы, что в нем всегда имеется избыточный сверхстехиометрический кремний. Кремний в виде Si-Si-связей замещает атомы азота в тетраэдре  $\text{SiN}_\nu\text{Si}_{4-\nu}$  ( $\nu = 0, 1, 2, 3$ ) [3]. В действительности химическая формула нитрида кремния имеет вид  $\text{SiN}_{x < 4/3}$ . В дальнейшем для простоты будем нестехиометрический обогащенный кремнием нитрид кремния обозначать как  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Слои  $\text{Si}_3\text{N}_4$  синтезированы пиролизом смеси  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{NH}_3$  при  $850^\circ\text{C}$  и смеси  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{NH}_3$  при  $750^\circ\text{C}$ . Исследовались МНОП (металл-нитрид-окисел-полупроводник)-структуры с тонким ( $20 \text{ \AA}$ ) окислом [3].

1. Вигнеровская кристаллизация. По методике, разработанной в [4], из кинетики импульсной поляризации МНОП-структур была определена концентрация заполненных ловушек для электронов  $n_i^e$  и дырок  $n_i^h$  и сечение захвата

электронов  $\sigma_i^e$  и дырок  $\sigma_i^h$ . точность использованной методики низка,  $\approx 100\%$  [4].

Для обеих технологий были получены следующие данные:  $n_i^e = n_i^h = (5 \pm 3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ;  $\sigma_i^e = \sigma_i^h = (6 \pm 4) \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$ . В пределах погрешности для обеих технологий для электронов и дырок, локализованных в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , выполняется соотношение

$$n_i^{-1/3}/2 = (\sigma/\pi)^{1/2}. \quad (1)$$

Согласно [1], соотношение (1) выполняется в диэлектрике с высокой плотностью ловушек в условиях, когда концентрация заполненных ловушек  $n_t$  мала ( $n_t \ll N$ ) по сравнению с концентрацией имеющихся ловушек  $N$  из-за кулоновского отталкивания локализованных носителей.

Среднее расстояние  $a$  между заполненными электронными и дырочными ловушками одинаково и составляет  $a^e = a^h = N^{-1/3} = 60 \pm_{10}^{20} \text{ \AA}$ . Средний радиус захвата для электронных и дырочных ловушек одинаков и составляет  $R^e = R^h = (\sigma/\pi)^{1/2} = 45 \pm_{20}^{15} \text{ \AA}$ . Заметим, что величины  $L$  и  $R$  в эксперименте определены независимо.

Согласно модели, предложенной в [1], расстояние  $2R_q$  между двумя электронами, локализованными на ловушки, определяется из равенства энергии кулоновского отталкивания и характерной энергии фонона  $E_{ph}$ :

$$e^2/4\pi\epsilon_p\epsilon_0 R_q = E_{ph}. \quad (2)$$

Подставляя в (2)  $E_{ph} \approx KT$  для  $\epsilon_p = 10$  в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [2], получаем  $R_q \approx 55 \text{ \AA}$ . Здесь  $\epsilon_p^{-1} = \epsilon_\infty^{-1} - \epsilon^{-1}$  – поляронная диэлектрическая проницаемость. В (2) не входит параметр, зависящий от знака носителей. Поэтому величина  $R_q$  одинакова для электронов и дырок. В пределах погрешности величина  $R_q$  равна среднему радиусу захвата и половине среднего расстояния между заполненными электронными и дырочными ловушками:

$$(n_i^e)^{-1/3}/2 = (\sigma^e/\pi)^{1/2} = R_q^e, \quad (3)$$

$$(n_i^h)^{-1/3}/2 = (\sigma^h/\pi)^{1/2} = R_q^h. \quad (4)$$

Соотношения (3) и (4) являются количественным критерием образования квазипериодической решетки при захвате носителей в диэлектрике с высокой плотностью ловушек  $N \gg n_t$  [1].

Авторами [5] соотношение (1) для электронов было получено в более точных экспериментах по кинетике поляризации МДП-структур на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при инжекции электронов из верхнего электрода. В этой работе исследовались образцы, в которых  $\text{Si}_3\text{N}_4$  подвергался различным воздействиям, так что концентрация заполненных ловушек  $n_t$  в образце изменялась. Уменьшение  $n_t^e$  сопровождалось уменьшением  $\sigma_i^e$  так, что для всех  $n_t^e$  выполнялось соотношение (1) [5]. Эти эксперименты исключают предположение о том, что в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  имеются ловушки концентрации  $N = (2R_q)^{-3}$ .

Таким образом, в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  концентрация заполненных ловушек и сечение захвата задаются величиной характерного радиуса кулоновского отталкивания. Этот факт свидетельствует в пользу образования квазипериодической трехмерной решетки локализованных электронов и дырок в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

2. Антиферромагнитное упорядочение. В работах [6, 7] была предложена поляронная модель захвата электронов на диамагнитный  $\equiv \text{Si} - \text{Si} \equiv$  дефект

в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Черточка означает химическую связь, включающую два электрона. Наличие Si-Si-дефектов в исследованном  $\text{Si}_3\text{N}_4$  зарегистрировано в прямых экспериментах по КР<sup>1)</sup>. Зарегистрирована линия с частотой  $475\text{ см}^{-1}$ , соответствующая ТО-моду колебаний Si-Si-связи, и линия с частотой  $296\text{ см}^{-1}$ , соответствующая LO-моду [8]. Моделирование Si-Si-дефекта в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  квантовомеханическим методом MINDO/3 показало, что дефект, также как и в  $\text{SiO}_2$ , может захватывать электроны и дырки. Захват электрона или дырки на Si-Si-дефект должен приводить к образованию электронно-парамагнитного резонансного (ЭПР) активного центра.

Для исследования ЭПР в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  были изготовлены специальные кремний-окисел ( $200\text{ \AA}$ )-нитрид( $2100\text{ \AA}$ )-окисел( $500\text{ \AA}$ ) (КОНО)-структуры (рис.1). Поляризация КОНО-структур осуществлялась с помощью плазмы коронного разряда. Сильное электрическое поле в диэлектрике создавалось с помощью заряженных ионов, которые осаждались на поверхность из плазмы, см. рис.1. Инжекция электронов и дырок из кремния осуществлялась туннельным механизмом. Поскольку концентрация ловушек в  $\text{SiO}_2$  мала, подавляющая часть инжектированных носителей захватывалась в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . После поляризации с помощью  $C - V$ -измерений была определена поверхностная плотность заряда, накопленного в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . После этого кремниевая пластина была разрезана на прямоугольники размером  $4 \times 7\text{ мм}^2$ , сошлифована, так, что толщина с  $400\text{ мкм}$  уменьшилась до  $10-15\text{ мкм}$ . Образцы собирались в стопку (количество  $\approx 100$  шт) и производилось изменение ЭПР. Это позволило на два порядка увеличить число локализованных в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  спинов в резонаторе спектрометра по сравнению с тем, если бы измерялся один образец, как это обычно делается.

На рис.2 представлены спектры ЭПР на КОНО-структурах с числом локализованных дырок  $6 \cdot 10^{14}$  шт. Наблюдается два сигнала (рис.2a). Широкий сигнал с  $g = 2.0055$  (полуширина  $\Delta G = 5\text{ Гс}$ ) наблюдается в аморфном кремнии и на поверхности кристаллического кремния. Он обусловлен трижды координированным атомом кремния с неспаренным электроном  $\text{Si}_3\text{Si}$ . Этот сигнал ЭПР связан с дефектами, образовавшимися при шлифовании кремния, он имеется на неполяризованном образце (рис.2b). Узкий сигнал ( $\Delta G = 1.4\text{ Гс}$ ) с  $g = 2.00055$  (рис.2c) обусловлен хорошо изученным  $E'$ -центром в  $\text{SiO}_2$  [9]. Центр  $E'$  возникает при захвате дырки на  $\equiv \text{Si} - \text{Si} \equiv$  дефект в  $\text{SiO}_2$  вблизи границы Si-SiO<sub>2</sub> [10]. При захвате дырки на связь  $\equiv \text{Si} - \text{Si} \equiv$  в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  можно ожидать ЭПР сигнала от трижды координированного атома кремния с неспаренным электроном  $\text{N}_3\text{Si}$ . Такой сигнал с  $g \approx 2,003$  наблюдается в нитриде, обогащенном кремнием  $\text{SiN}_{x \pm 1}$  (рис.3a), и после облучения  $\text{Si}_3\text{N}_4$  квантами с  $\hbar\omega > E_g$  (рис.3b).

Таким образом, на исследованных образцах Si-Si-дефект в  $\text{SiO}_2$  захватывает дырки. Захват дырок сопровождается образованием парамагнитных дефектов  $\text{O}_3\text{Si}$ . При этом а  $\text{Si}_3\text{N}_4$  захват дырок не сопровождается появлением сигнала ЭПР. Подобные эксперименты были проведены с локализованными в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  электронами. Сигнал ЭПР также не был зарегистрирован.

В  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с локализованными электронами и дырками отсутствие сигнала ЭПР можно объяснить, предположив, что имеет место спаривание локализованных спинов, такое, что суммарный спин равен нулю. В [11] отсутствие

<sup>1)</sup>Автор благодарит А.И.Талочкина за результаты исследований КР, предоставленные до опубликования.

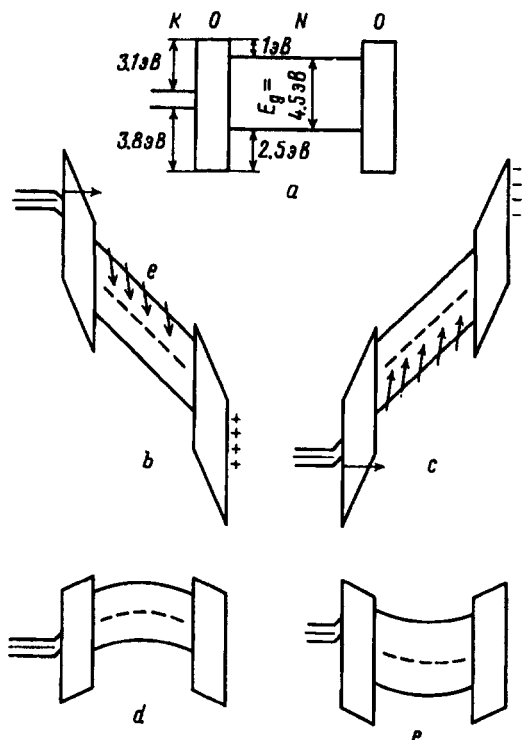


Рис.1. Энергетическая диаграмма КОНО (кремний-окисел-нитрид-окисел)-структур: а) режим плоских зон; б) поляризация в коронном разряде, инжекция электронов из Si; в) структура с локализованными электронами; д) поляризация, инжекция дырок из Si; е) структура с локализованными дырками

ЭПР в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  объясняется на основе предположения о том, что спаривание в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  связано с захватом пары электронов или дырок на трижды координированный атом кремния.

Проанализируем возможность спаривания спинов не на одной ловушке, как это делается в [11], а на соседних заполненных ловушках за счет резонансного обменного взаимодействия [1]. На рис.4 представлена потенциальная диаграмма для пары ближайших электронов, локализованных в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в плоскости, параллельной границе кремний-диэлектрик. Отталкивающий кулоновский потенциал описывает взаимодействие локализованных электронов с третьим, пробным электроном. Притягивающий потенциал описывает полярное взаимодействие локализованного электрона с полярной решеткой, каковой является решетка  $\text{Si}_3\text{N}_4$ :

$$V(z) = -e^2/8\pi\epsilon_p\epsilon_0z. \quad (5)$$

Перекрытие кулоновских полярных потенциалов двух соседних ловушек приводит к понижению барьера, разделяющего ловушки (рис.4). Для двух ближайших ловушек потенциал имеет вид

$$V(z) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_p\epsilon_0} \left( \frac{1}{z} + \frac{1}{N^{-1/3} - z} \right). \quad (6)$$

Отметим, что в [12] экспериментально наблюдалось понижение барьера ловушек в  $\text{SiN}_x$  за счет перекрытия потенциалов по (6). Была оценена концентрация Si-Si-дефектов  $\approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Антриферромагнитное спаривание электронов



Рис.2. Спектры ЭПР КОНО-структур: а) с локализованными дырками; б) исходная неполяризованная структура; в) разностный спектр, полученный вычитанием спектров а и б

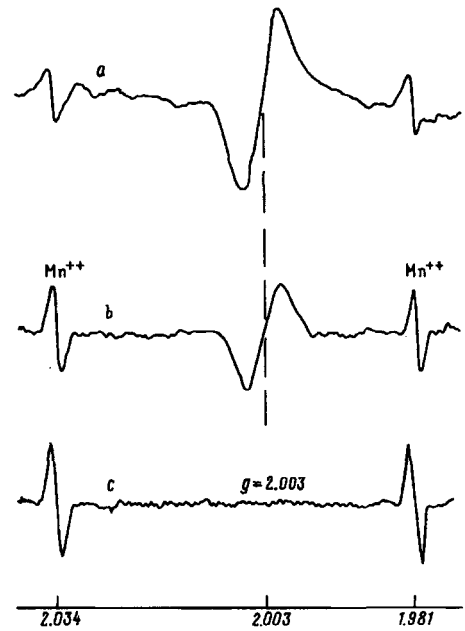


Рис.3. Спектры ЭПР: а) нитрид, обогащенный кремнием  $\text{SiN}_{1,2}$ ; б) стехиометрические  $\text{Si}_3\text{N}_4$  после УФ облучения в течении 2 час нефилтрованным излучением водородной лампы мощностью 400 Вт; в)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  до УФ облучения

на двух соседних ловушках произойдет в случае, если энергия обменного взаимодействия  $E_{ex}$  превысит энергию зеемановского расщепления  $g\mu H$  ( $\mu$  – магнетон Бора,  $H$  – напряженность магнитного поля). Оценим величину магнитного взаимодействия для наглядности в ВКБ-приближении.

Вероятность туннелирования электрона между двумя ближайшими ловушками в случае, когда учитывается потенциал только ближайших ловушек, составляет (рис.4)

$$P = \exp \left( -\frac{2}{\hbar} \int_{z_1}^{z_2} \sqrt{2m \left( E - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_p\epsilon_0} \left( \frac{1}{z} + \frac{1}{N^{-1/3} - z} \right) \right)} dz \right), \quad (7)$$

здесь  $z_1$  и  $z_2$  – точки поворота. Величина  $P$  экспоненциально сильно зависит от концентрации  $N$  и энергии  $E$  ловушки. Для грубой оценки заменим потенциал, разделяющий ловушки в (7), прямоугольным. Для этого следует положить в (7)  $z = N^{-1/3}/2$ ,  $z_1 = 0$ ,  $z_2 = -N^{-1/3}$ . Энергия ловушек в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  по данным разных экспериментов лежит в диапазоне 1.3–2.0 эВ [13, 14], эффективная масса  $m_e \approx 0.4m_e$  [15]. Полагая  $N = 10^{21} \text{ см}^{-3}$  и  $E = 2.0 \text{ эВ}$ , получаем существенно заниженное значение  $P \approx 3 \cdot 10^{-4}$ . Занижение обусло-

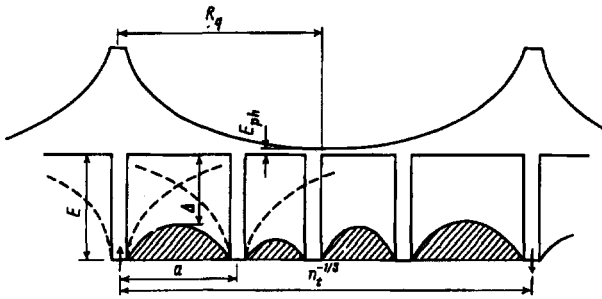


Рис.4. Потенциальная диаграмма, иллюстрирующая спаривание спинов в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  за счет обменного взаимодействия при туннелировании по незаполненным состояниям

влено заменой потенциала прямоугольным. Энергия обменного взаимодействия составляет  $E_{ex} = e^2 P / 4\pi\epsilon_r\epsilon_0 N^{-1/3} \approx 5 \cdot 10^{-5}$  эВ. Эта величина близка к энергии зеemanовского расщепления  $g\mu H \approx 6 \cdot 10^{-5}$  эВ в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $g = 2.003$ ,  $H = 10^4$  Гс).

Таким образом, механизм резонансного обменного взаимодействия объясняет отсутствие ЭПР в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с локализованными электронами и дырками. Прямым однозначным доказательством механизма обменного взаимодействия в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  было бы наблюдение ЭПР в условиях малой концентрации локализованных носителей, такой, при которой обменное взаимодействие мало.

Авторы благодарят Т.И.Недосекину и А.Г.Клименко за приготовление образцов для ЭПР.

1. В.А.Гриценко, Письма в ЖЭТФ **64**, 477 (1996).
2. В.А.Гриценко, *Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП структурах*, Новосибирск, Наука, 1993.
3. V.A.Gritsenko, *Silicon Nitride in Electronics, Material, Science Monograph.*, **34**, Elsevier, North Holland, 1988.
4. P.C.Arnett and B.H.Yun, *Appl. Phys. Lett.* **28**, 94 (1975).
5. А.П.Аганин, В.М.Масловский, А.П.Нагин, *Микроэлектроника* **17**, 348 (1988).
6. В.А.Гриценко, П.А.Пандур, *ФТТ* **28**, 3239 (1986).
7. В.А.Гриценко, Ю.П.Костиков, Л.В.Храмова, *ФТТ* **34**, 8 2424 (1993).
8. G.Yu, G.Chen, and F.Zhang, *Phys. Stat. Sol.* **B152**, 73 (1989).
9. D.E.Griscom, *J.Non-Cryst. Sol.* **73**, 51 (1985).
10. H.S.Withman and P.M.Lenahan, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1007 (1987).
11. W.L.Warren, J.Kanicki, J.R.Robertson et al., *J. Appl. Phys.* **74**, 4034 (1993).
12. В.А.Гриценко, С.П.Синица, в кн. *Свойства структур металл-диэлектрик-полупроводник*, Новосибирск, Наука, 1976.
13. В.А.Гриценко, Е.Е.Меерсон, И.В.Травков, Ю.В.Голтвянский, *Микроэлектроника* **15**, 92 (1987).
14. S.Mansini, *J. Appl. Phys.* **62**, 3278 (1987).
15. В.А.Гриценко, Е.Е.Меерсон, *Микроэлектроника* **17**, 249 (1988).