

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Ю. Н. Волгин и Ю. И. Уханов

В работе исследованы спектры прозрачности нитрида кремния в области волновых чисел $1500\text{--}200\text{ см}^{-1}$ и получен спектр отражения с полосой остаточных лучей. В некоторых полосах поглощения обнаружена тонкая структура. Показано, что спектры α - и β - Si_3N_4 отличаются, каждой из модификаций приписаны определенные полосы поглощения. На основе анализа экспериментальных данных сделан вывод о роли ближнего порядка в ИК спектрах нитрида кремния, при этом значительная часть полос поглощения и их расщепление идентифицированы на основе местной симметрии T_d основной структурной ячейки нитрида кремния — тетраэдра SiN_4 . Сделан вывод о том, что в статическую диэлектрическую проницаемость аморфных пленок Si_3N_4 вносит вклад неактивное в ИК спектре изолированного тетраэдра колебание $\nu_1(A)$, а сами пленки должны находиться в стеклообразном состоянии.

Нитрид кремния, оксинитриды широко применяются и вызывают неослабевающий интерес [1, 3, 4, 8, 12, 13]. Однако в отличие от SiO_2 изучения ИК спектров модификаций Si_3N_4 , видимо, не проводилось.

В настоящей работе была исследована прозрачность (T) образцов, приготовленных методом прессования порошков Si_3N_4 с CsJ, прозрачность аморфных (по данным рентгенофазового анализа — РФА) пленок Si_3N_4 на кремниевой подложке и коэффициент отражения поликристаллических образцов в области волновых чисел $1500\text{--}200\text{ см}^{-1}$. Состав порошков контролировался с помощью РФА и химического анализа. Спектры регистрировались на спектрофотометрах ДС-403, УР-20 (при 293°K) и по однолучевому методу (при 10°K) и приведены на рисунке.

В спектрах прозрачности порошков можно выделить три области. В пределах $1100\text{--}800\text{ см}^{-1}$ наблюдается основная полоса поглощения с ярко выраженной структурой. В области $800\text{--}600\text{ см}^{-1}$ видны несколько полос слабой интенсивности, в одной из которых (a, b) хорошо проявляется тонкая структура. В области $600\text{--}250\text{ см}^{-1}$ наблюдается ряд полос средней интенсивности, одна из которых (a, δ) также расщеплена. В основной полосе поглощения α - Si_3N_4 отчетливо видны четыре минимума (1—4). В спектре порошка, идентифицированного по данным РФА как смесь модификаций с преобладанием α - Si_3N_4 (b), в основной полосе наблюдается весьма сложная структура. В спектре порошка, близкого (согласно РФА) к β - Si_3N_4 (e), структура становится проще, причем сильно ослабевают интенсивность полосы 4, а в спектре порошка, представляющего по данным РФА β - Si_3N_4 [11] с незначительной примесью неизвестной фазы (z), в основной полосе наблюдается три минимума. Последовательную картину изменений в спектрах можно проследить и в области $650\text{--}250\text{ см}^{-1}$, причем положение полос поглощения при 580 и 445 см^{-1} в спектрах e и z совпадает с положением полос в спектре β - Si_3N_4 , приведенным в работе [7]. В спектре отражения (R) наблюдается полоса остаточных лучей, совпадающая по положению с основной полосой поглощения в порошках, а по числу максимумов структуры — с α - Si_3N_4 . Коррелируют с прозрачностью по числу и по положению полосы R и в области $700\text{--}250\text{ см}^{-1}$. Анализируя наблюдаемые последовательные изменения в спектрах прозрачности порошков, находящиеся в соответствии с данными РФА, можно

заклЮчить, что здесь наблюдаются колебательные спектры модификаций Si_3N_4 . При этом $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ можно приписать (с учетом расщепления) 19, а $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ —9 полос поглощения (см. таблицу). Исследование отражения при низкой температуре и прозрачности порошков в разных матрицах показало, что все полосы, за исключением 5 и 6 в $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, должны быть отнесены к фундаментальным объемным колебаниям. В спектре прозрачности пленки (δ) наблюдается довольно широкая полоса поглощения без структуры, совпадающая с основной полосой в кристаллических образцах, и полоса меньшей интенсивности около 500 см^{-1} . Минимумы прозрачности в этих полосах соответствуют положению полос 4 и 8 в $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Положение, интенсивность и идентификация полос поглощения в ИК спектре нитрида кремния

№ полосы в $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	Положение полос, см^{-1}			Интенсивность		Отнесение полос в $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$
	α	β	пленка	α	β	
1	1045	1040		с.	с.	$\nu_3 (F_2)$
2	985	980		с.	с.	$\nu_3 (F_2)$
3	895	906		с.	с.	$\nu_3 (F_2)$
4	858		~860	с.	с.	$\nu_1 (A)$
5	750			сл.		
6	684	680		ср.—сл.	сл.	$\nu (F)$
6'	676					
6''	668					
6'''	660					
7	605	580		сл.	ср.	
8	493		~500	ср.		$\nu_4 (F_2)$
8''	510	537			сл.	$\nu_2 (E)$
8''	501					$\nu_4 (F_2)$
8'''	488	496				$\nu_4 (F_2)$
9	461	445		сл.—ср.	ср.	
10	403			ср.—сл.		
11	375	376		сл.—ср.	ср.	
12	352			сл.—ср.		
13	305			сл.		

Примечание. с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая.

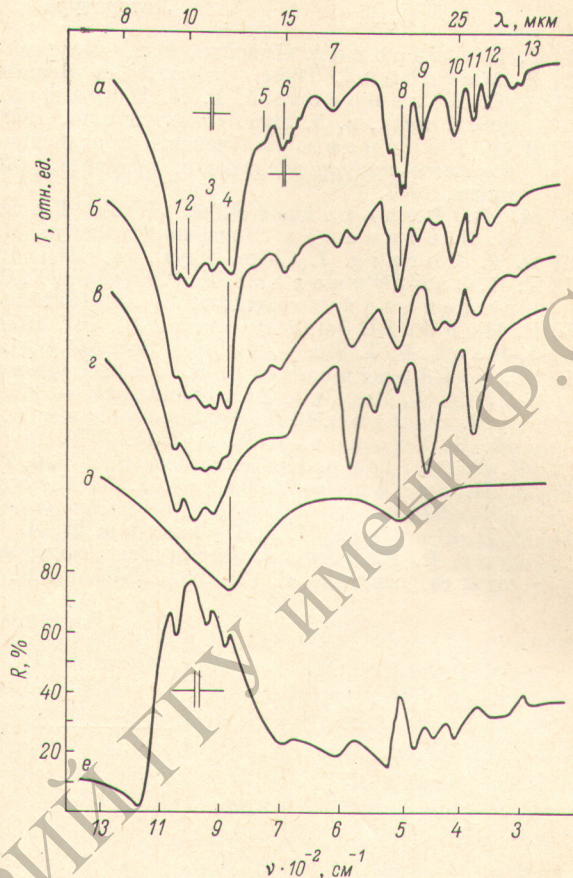
Независимость положения основной полосы поглощения от вида модификации и от агрегатного состояния позволяет сделать заключение о том, что в целом основная полоса и полоса при 500 см^{-1} в α -модификации, а также обе полосы в пленках определяются близким порядком расположения атомов в Si_3N_4 . В работе [2] показано, что элементарная ячейка $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ содержит 28 атомов и состоит из искаженных тетраэдров SiN_4 , параметры которых изменяются в некоторых пределах, но имеют точно определенные значения, повторяющиеся в каждой ячейке. Таким образом, несмотря на искажения тетраэдров, существует сильное кристаллическое поле, которое может расщепить активные в ИК спектре вырожденные колебания изолированного тетраэдра $V_3 (F_2)$ и $V_4 (F_2)$. Колебание $V_3 (F_2)$ валентное [5], поэтому к нему следует отнести особенности, наблюдаемые в основной полосе поглощения (1, 2, 3). Полосу 4 следует отнести к колебанию $V_1 (A)$, неактивному в ИК спектре изолированного тетраэдра, но активному в кристалле $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Такая интерпретация может быть подтверждена анализом спектров б, в, д. В смеси модификаций, близкой к α (спектр б), активные расщепленные по-разному колебания взаимно ослабляют интенсивность поглощения в соответствующих им полосах и интенсивность в полосе, соответствующей колебанию $V_1 (A)$ преобладает. При аморфизации (спектр д) нарушается расположение тетраэдров, а сами тетраэдры искажаются произвольно, что приводит к особенно сильному размытию и ослаблению полос поглощения, соответствующих активным в ИК спектре колебаниям. В то же время условие, необходимое для проявления в ИК спектре колебания $V_1 (A)$, видимо, остается. Это условие

выполняется в α - Si_3N_4 из-за отклонения атомов азота от плоскости трех окружающих их атомов кремния [2], что приводит к возможности пульсации тетраэдров SiN_4 . Таким образом, изменение дипольного момента в пленках в значительной степени должно быть связано с колебанием V_1 (A) и минимум прозрачности в их спектре смещается к 860 см^{-1} . С этой точки зрения можно объяснить разброс значений статической диэлектрической проницаемости (ϵ_0) пленок Si_3N_4 , получаемых разными способами, и смещение минимума прозрачности в зависимости от их дальнейшей обработки [3, 4]. Видимо, происходящие при этом изменения структуры пленок приводят к заметному изменению вклада колебаний V_1 (A) и V_3 (F_2) в ϵ_0 .

Полоса поглощения при 500 см^{-1} может быть отнесена к деформационному колебанию V_4 (F_2) (N-Si-N). Наблюдаемая тонкая структура, видимо, связана с ее расщеплением и появлением в ИК спектре колебания V_2 (E), при этом общее число полос находится в соответствии с указанием на то, что колебание типа E при местной симметрии T_d не расщепляется в кристаллах [6].

Полоса при 684 см^{-1} является фундаментальной и также расщеплена. Ее появление можно объяснить изменением дипольного момента при колебании типа F , связанного в основном с движением атомов кремния. Поглощение в основной полосе, видимо, вызывается изменением дипольного момента, связанного в основном с перемещением атомов азота. Возможность такого разделения для модификаций SiO_2 показана в работе [10].

Приведенные экспериментальные данные и их анализ указывают на то, что ближний порядок в α - и β -модификациях нитрида кремния один и тот же, что находится в соответствии с данными структурных исследований [2]. В β - Si_3N_4 следует ожидать значительно меньшего искажения тетраэдров SiN_4 . Очевидно также, что особенностью Si_3N_4 является близкое сходство структуры ближнего порядка его аморфной модификации и кристаллических фаз. При этом по своей природе пленки нитрида кремния должны быть близки к α - Si_3N_4 . Этот вывод подтверждается имеющимися в литературе сведениями о том, что при ионной бомбардировке и отжиге аморфные по данным электронографического анализа пленки Si_3N_4 кристаллизуются с образованием α -модификации [3, 14]. Таким образом, пленки нитрида кремния, видимо, обладают микрокристаллическим строением и в таком случае (а также в соответствии с установленным



Спектры прозрачности ($a-d$) и отражения (e) нитрида кремния.

a — раздробленные монокристаллические нити α - Si_3N_4 ; b — порошок смеси модификаций, близкий к α - Si_3N_4 ; c — порошок смеси модификаций, близкий к β - Si_3N_4 ; z — порошок β - Si_3N_4 ; d — аморфная пленка толщиной $\sim 5000 \text{ \AA}$; e — поликристаллический образец, приготовленный из порошка смеси модификаций, близкой к α - Si_3N_4 прессованием при давлении $\sim 70 \text{ кбар}$ и температуре $\sim 1400^\circ \text{ C}$.

подобием ИК спектров стеклообразных материалов и их кристаллических модификаций) [9] должны находиться в стеклообразном состоянии.

Авторы выражают благодарность И. П. Ипатовой и О. А. Усову за обсуждение результатов и дискуссию, Г. П. Дубровскому, В. С. Нешпору и Б. Н. Шарупину за предоставление порошков Si_3N_4 .

Литература

- [1] Г. В. Самсонов. Нитриды. Изд. «Наукова думка», Киев, 1969.
- [2] R. Marchand. These. Universite de Rennes, 1969.
- [3] А. С. Белановский, Г. Д. Баранов. Пленки нитрида кремния. Обз. по эл. техн., в. 5, инст. «Электроника», 1968.
- [4] И. В. Кокорева. Получение и применение пленок нитрида кремния в производстве полупроводниковых приборов. Обз. по эл. техн. инст. «Электроника», 1968.
- [5] М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул. Изд. «Наука», М., 1972.
- [6] D. F. Hornig. J. Chem. Phys., 16, 1063, 1948.
- [7] Т. Н. Забрускова, И. Я. Гузман, Г. С. Карачников, Э. И. Медведовская. Огнеупоры, 3, 55, 1971.
- [8] E. Hendall. Sol. Stat. Electr., 14, 791, 1971.
- [9] J. Vosk, P. J. Su. J. Am. Cer. Soc., 53, 5, 1970.
- [10] E. R. Lippincott, A. V. Valkenburg, Ch. E. Weir, E. N. Bunting. J. Res. Nat. Bur. Stand., 61, 1, 1958.
- [11] Ю. Н. Волгин, Г. П. Дубровский, А. М. Зыков, В. П. Ковалёв, Ю. И. Уханов. ФТП, 4, 2394, 1970.
- [12] H. R. Philipp. J. Electrochem. Soc., 120, 295, 1973.
- [13] J. H. Sanchez-Lassise, J. R. Georgian. J. Electrochem. Soc., 120, 423, 1973.
- [14] Э. В. Шитова, Н. А. Генкина, Ю. И. Чиперовский, И. В. Павлов, Е. И. Зорин. Матер. Всес. конф. «Физика диэлектриков и перспективы ее развития», 3, 123. Изд. ЛПИ им. М. И. Калинина. Л., 1973.

Поступило в Редакцию 23 января 1974 г.