

СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 

*В. А. Гриценко<sup>a,b,c</sup>, В. Н. Кручинин<sup>a</sup>, И. П. Просвирин<sup>d</sup>,  
Ю. Н. Новиков<sup>a</sup>, А. Чин<sup>e\*</sup>, В. А. Володин<sup>a,b\*\*</sup>*

<sup>a</sup> *Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия*

<sup>b</sup> *Новосибирский государственный университет  
630090, Новосибирск, Россия*

<sup>c</sup> *Новосибирский государственный технический университет  
630073, Новосибирск, Россия*

<sup>d</sup> *Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия*

<sup>e</sup> *National Chiao Tung University, Hsinchu, 300, Taiwan ROC*

Поступила в редакцию 15 февраля 2019 г.,  
после переработки 26 марта 2019 г.  
Принята к публикации 11 апреля 2019 г.

Работа посвящена исследованию атомарной структуры и электронного спектра пленок  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ , выращенных с применением плазмохимического осаждения с варьированием потоков аммиака и моносилана, что позволило изменять стехиометрический параметр  $x$  в широких пределах (от 0.73 до 1.33). Пленки были исследованы с применением комплекса структурных и оптических методик с целью определения стехиометрического параметра  $x$  и его влияния на положение потолка валентной зоны и значение энергетической щели в плотности электронных состояний. Было проведено сравнение экспериментальных и рассчитанных значений параметров электронной структуры  $a\text{-SiN}_x$  и получено достаточно хорошее их совпадение в широких пределах изменения состава (параметра  $x$ ). Полученные экспериментальные данные позволят с лучшей точностью моделировать характеристики электронного транспорта в пленках нестехиометрического нитрида кремния, что важно для создания на их основе мемристоров.

DOI: 10.1134/S0044451019110166

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Аморфный нитрид кремния ( $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) является одним из самых широко применяемых в микро- и нанoeлектронике диэлектриков [1, 2]. Важным его свойством является эффект памяти — способность удерживать в течение 10 лет при температуре до  $85^\circ\text{C}$  захваченные на ловушки в нем электроны и дырки, что используется в устройствах энергонезависимой памяти [3]. Нестехиометрический аморфный нитрид кремния ( $a\text{-SiN}_x$ ,  $0 < x < 4/3$ ), называемый также нитридом, обогащенным избыточным кремнием (silicon rich nitride, SRN), вызыва-

ет большой интерес у исследователей [4–6]. В последнее время предпринимаются попытки создания новых элементов памяти (мемристоров) на основе  $a\text{-SiN}_x$  [7], в том числе и нейронных сетей на массивах  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  мемристоров [8]. Соединение  $a\text{-SiN}_x$  с нанокластерами кремния может применяться в качестве материала в светоизлучающих диодах [9]. Недавно была опубликована работа, в которой авторы заявляли о создании светоизлучающего элемента памяти на основе SRN с кластерами кремния [10].

Известно, что изменение стехиометрического состава (параметра  $x$ ) в  $a\text{-SiN}_x$  позволяет в широких пределах варьировать его оптические и электрические свойства [11–13]. Для выяснения механизмов проводимости, а также механизмов переключения между состояниями с высоким и низким сопротивлением очень важно знать атомарную структуру и электронный спектр  $a\text{-SiN}_x$ . Для этого использу-

\* Albert Chin

\*\* E-mail: volodin@isp.nsc.ru

ют как экспериментальные исследования (в основном рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию — РФЭС), так и квантово-химические расчеты [4]. Для моделирования электронного транспорта в  $a\text{-SiN}_x$  необходимо знать значение щели проводимости в аморфном материале. Так как использование электрофизических методик для определения щели проводимости в  $a\text{-SiN}_x$  весьма затруднительно, можно с помощью оптических методик определить оптическую щель в поглощении, значение которой коррелирует со значением щели в плотности состояний.

Настоящая работа посвящена исследованию атомарной структуры и электронного спектра  $a\text{-SiN}_x$  с привлечением комплекса методик с целью определения щели в его плотности состояний и сравнения экспериментальных и рассчитанных данных.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

### 2.1. Рост пленок $a\text{-SiN}_x : \text{H}$

Исследуемые пленки аморфного гидрогенизированного нитрида кремния ( $a\text{-SiN}_x : \text{H}$ ) с различным стехиометрическим параметром  $x$  были выращены с применением плазмохимического осаждения из смеси аммиака ( $\text{NH}_3$ ) и моносилана ( $\text{SiH}_4$ ) на подложках кремния с ориентацией (001) и подложках из плавленого кварца. Пленка аморфного кремния ( $a\text{-Si} : \text{H}$ ), полученная методом плазмохимического осаждения, и пленка стехиометрического нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), полученная методом химического осаждения из газовой фазы в реакторе пониженного давления, были использованы в качестве реперных образцов (для сравнения). Известно, что состав пленок  $\text{SiN}_x$  ( $0 < x < 4/3$ ) зависит от соотношения потоков  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ . Был изготовлен набор пленок с разными стехиометрическими параметрами  $x$ , условия роста и толщины которых приведены в табл. 1. Температура подложек при осаждении составляла  $150^\circ\text{C}$ . Образец 7 в табл. 1 — пленка  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , выращенная методом химического осаждения при температуре  $750^\circ\text{C}$  и не содержащая водорода, — являлся реперным образцом.

### 2.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Состав и энергетический спектр пленок  $a\text{-SiN}_x : \text{H}$  анализировались на основании данных, полученных методом РФЭС. Измерение спектров пленок  $a\text{-SiN}_x : \text{H}$  проводилось на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия) с

использованием полусферического анализатора РНОIBOS-150-MCD-9 и рентгеновского монохроматора FOCUS-500 (излучение  $\text{AlK}_\alpha$ ,  $h\nu = 1486.74$  эВ, 200 Вт). Шкала энергий связи  $E_b$  была предварительно откалибрована по положению пиков остовных уровней  $\text{Au}4f_{7/2}$  (84.00 эВ) и  $\text{Cu}2p_{3/2}$  (932.67 эВ). Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывался с помощью метода внутреннего стандарта, в качестве которого использовалась линия  $\text{C}1s$  углерода ( $E_b = 284.8$  эВ), входящего в состав углеводородных включений, присутствующих на поверхности образцов. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, минимизировался облучением поверхности образцов медленными электронами с помощью электронной пушки FG-20 ( $I = 0.8$  мА,  $E = 2$  эВ).

Кроме обзорных фотоэлектронных спектров дополнительно были измерены узкие спектральные регионы. Обзорные фотоэлектронные спектры записывались при энергии пропускания анализатора 50 эВ, отдельные спектральные регионы — 20 эВ. Относительное содержание элементов на поверхности образцов и соотношение атомных концентраций определялись по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, откорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности элементов [14].

Для корректного определения интегральной интенсивности фотоэлектронных пиков  $\text{Si}2p$  и  $\text{O}1s$  применялся метод вычитания нелинейного фона по Ширли.

### 2.3. Оптические методики исследования

Оптические свойства пленок  $a\text{-SiN}_x : \text{H}$  в области частот колебаний атомных связей и их структурные свойства были исследованы с применением методов комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасной (ИК) спектроскопии. Спектры КРС регистрировались при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния, для возбуждения использовалась линия  $\text{Ag}^+$ -лазера с длиной волны 514.5 нм. Использовался спектрометр T64000 производства Horiba Jobin Yvon. Спектральное разрешение было не хуже  $2\text{ см}^{-1}$ . Мощность лазерного пучка, доходящего до образца, составляла 2 мВт. Так как поглощение света с длиной волны 514.5 нм в данных пленках невелико, используемый режим измерения не приводил к локальному нагреву образцов в процессе измерения. Для регистрации спектров ИК-поглощения использовался фурье-спектрометр

Таблица 1. Параметры пленок a-SiN<sub>x</sub>:H

№	Соотношение [NH <sub>3</sub> ]/[SiH <sub>4</sub> ]	Параметр <i>x</i> в SiN <sub><i>x</i></sub>	Толщина пленки, нм	Концентрация связей N–H, 10 <sup>22</sup> см <sup>-3</sup>	Концентрация связей Si–H, 10 <sup>22</sup> см <sup>-3</sup>
1	16/1	1.33	154	1.6	< 0.2
2	6/1	1.33	137	1.1	< 0.2
3	3/1	1.27	143	0.8	0.3
4	2/1	1.22	148	0.5	0.5
5	1/1	1.06	164	0.25	0.8
6	0.5/1	0.73	127	0.2	1.6
7	–	1.33	247	–	–

ФТ-801 производства малого научного предприятия «СИМЕКС», Новосибирск, Россия. Спектральный диапазон прибора составляет от 650 до 4000 см<sup>-1</sup>. В зависимости от скорости и амплитуды сканирования спектральное разрешение составляет от 0.5 до 4 см<sup>-1</sup>. В нашем случае мы использовали разрешение 4 см<sup>-1</sup>. В качестве опорного сигнала использовался спектр пропускания без образца (спектр пропускания воздушной атмосферы).

Оптические свойства пленок a-SiN<sub>x</sub>:H в видимой области частотного спектра, а также в областях ближнего ИК- и ультрафиолетового (УФ) диапазонов были исследованы с применением методов спектральной и лазерной эллипсометрии и спектроскопии поглощения. Для эллипсометрического анализа пленок a-SiN<sub>x</sub>:H на непрозрачной подложке кремния использовался спектральный эллипсометр «ЭЛЛИПС-1891-САГ» (ИФП СО РАН) [15]. Измерения спектральных зависимостей эллипсометрических углов  $\Psi(E)$  и  $\Delta(E)$  проводились в диапазоне энергий фотонов 1.12–4.96 эВ. Спектральное разрешение прибора составляло около 0.01 эВ, время записи одного спектра не превышало 20 с, угол падения луча света составлял 70°. Использовалась четырехзонная методика измерений с последующим усреднением по всем четырем зонам. Спектры пропускания и отражения пленок a-SiN<sub>x</sub>:H на прозрачной подложке из плавленого кварца были исследованы с применением спектрофотометра СФ-56 производства «ЛОМО-Спектр» (Санкт-Петербург, Россия) со спектральным разрешением 2 нм, диапазоном измерений от 1100 до 190 нм (от 1.13 до 6.53 эВ). Для регистрации спектров отражения использова-

лась приставка ПС-9 с углом падения 9° (что близко к нормальному падению). В качестве опорного спектра отражения использовался спектр отражения от кремния с естественным окислом 3 нм. Зарегистрированный спектр нормировался на опорный спектр.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Определение химического состава пленок a-SiN<sub>x</sub>:H

Атомарный состав и особенности энергетической структуры исследуемых пленок были определены из анализа данных, полученных методом РФЭС.

Состав ближайшего окружения каждого атома кремния определяется не только стехиометрией, но и структурной моделью. Наиболее часто в литературе для описания строения нестехиометрических соединений используются модели случайных связей (random bonding, RB) и случайных смесей (random mixture, RM) [12]. Идея использования пяти сортов тетраэдров при моделировании Si 2*p*-спектра основана на том, что вклад в химический сдвиг Si 2*p*-состояния дают ближайшие атомы кремния и/или азота. При этом предполагается отсутствие каких-либо точечных дефектов, связей =N–N=, «болтающихся» связей ≡Si•, =N• и водородных связей Si–H, N–H в SiN<sub>x</sub> [16]. Символы «–» и «•» соответствуют ковалентной связи и неспаренному электрону. Модель RB предполагает, что SiN<sub>x</sub> состоит из пяти сортов тетраэдров SiN<sub>ν</sub>Si<sub>4-ν</sub>, где ν = 0, 1, 2, 3, 4. В модели RB вероятность обнаружить тетраэдр SiN<sub>ν</sub>Si<sub>4-ν</sub> (ν = 0, 1, 2, 3, 4) в SiN<sub>x</sub> для

состава  $x$  дается выражением [12] (доля тетраэдров заданного сорта  $W_\nu^{RB}$ )

$$W_\nu^{RB}(\nu, x) = \frac{4!}{\nu!(4-\nu)!} \left(\frac{3x}{4}\right)^\nu \left(1 - \frac{3x}{4}\right)^{4-\nu}. \quad (1)$$

В модели RM предполагается, что  $\text{SiN}_x$  состоит из двух фаз: аморфного кремния (a-Si) и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , т. е. из тетраэдров  $\text{SiSi}_4$  ( $W_0^{RM}$ ) и  $\text{SiN}_4$  ( $W_4^{RM}$ ), доли которых определяются из соотношений

$$W_0^{RM}(x) = 1 - 3x/4, \quad W_4^{RM}(x) = 3x/4.$$

Для моделирования фотоэлектронного спектра  $I(E)$  пики  $W_\nu$ , полученные с помощью моделей RB и RM, определялись функцией Гаусса по формуле

$$I(E) = \sum_\nu W_\nu \exp[-(E - E_\nu)^2/2\sigma_\nu^2], \quad (2)$$

где  $E_\nu$  и  $\sigma_\nu$  — энергия пика и параметр, определяющий ширину пика для данного сорта тетраэдра. Использование функции Гаусса обосновано тем, что основным фактором уширения линий является наличие в аморфных материалах случайных флуктуаций углов и расстояний до ближайшего соседа в тетраэдрах, что приводит к флуктуации энергии химического сдвига. Использование функции Фойгта не приводило к существенным улучшениям в согласии расчетов с экспериментальными данными.

Как известно из анализа литературных экспериментальных данных, обе модели (RB и RM) не отражают структуру реальных пленок не только  $\text{SiN}_x$ , но и практически любых нестехиометрических пленок [12, 13]. Например, реальная структура нестехиометрических оксидов металлов представляет собой промежуточную модель (intermediate model, IM) [17]. В данной модели избыточные атомы кремния не замещают атомы азота в абсолютно случайном узле атомной сетки (как в модели RB), но и не образуют кластеров кремния случайного размера в матрице  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (как в модели RM). В модели IM пленка представляет собой смесь кластеров кремния, областей  $\text{SiN}_y$  ( $0 < y < 4/3$ ) и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Согласно модели IM, в  $\text{SiN}_x$  также имеются пять сортов тетраэдров, как это предсказывает модель RB. Однако функция распределения тетраэдров не описывается теорией RB (формула (1)). В модели IM доля вклада  $W_\nu$  от тетраэдра  $\text{SiN}_\nu\text{Si}_{4-\nu}$  ( $\nu = 0, 1, 2, 3, 4$ ) подбиралась из наилучшего согласия экспериментального спектра со спектром  $I(E)$ , рассчитанным по формуле (2). Согласие оптимизировалось по методу Ньютона.

При расчете теоретических спектров мы предполагали эквидистантное положение пиков, соответствующих тетраэдрам  $\text{SiN}_\nu\text{Si}_{4-\nu}$ ,  $\nu = 0, 1, 2, 3, 4$

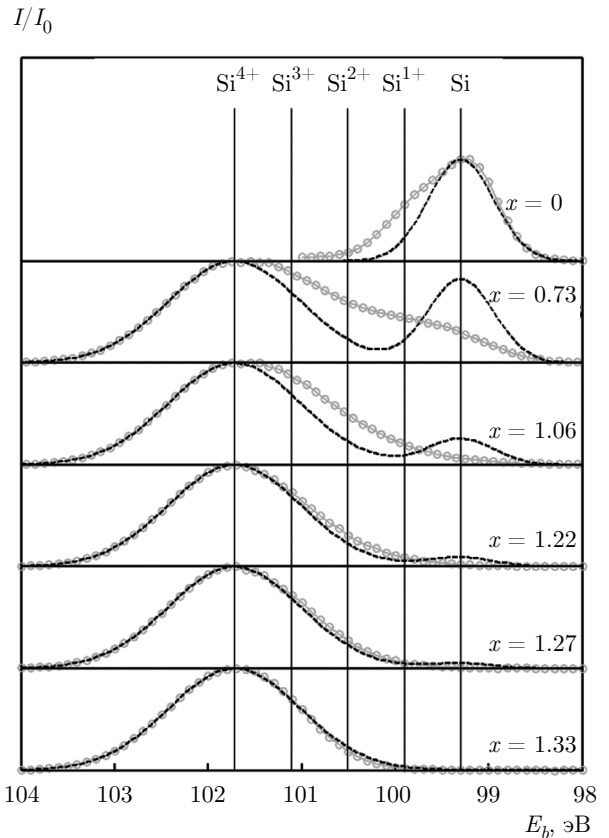
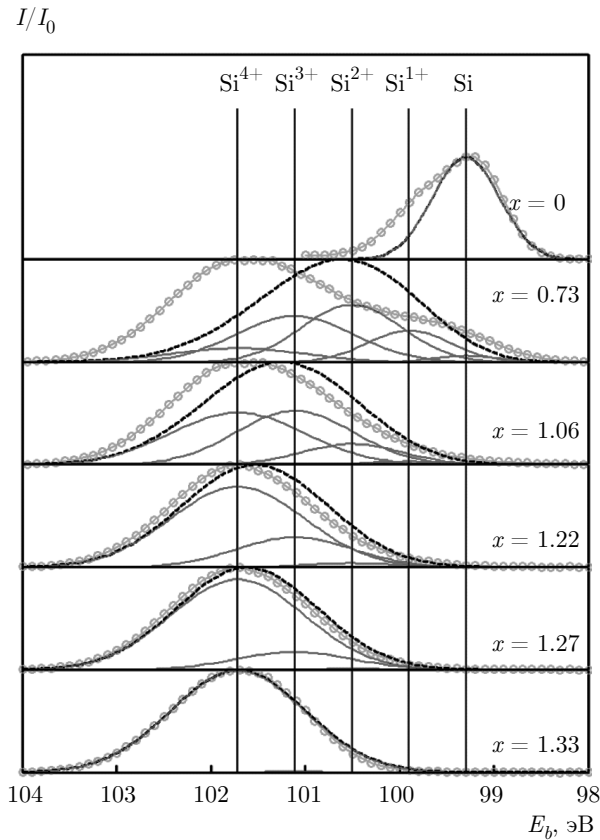


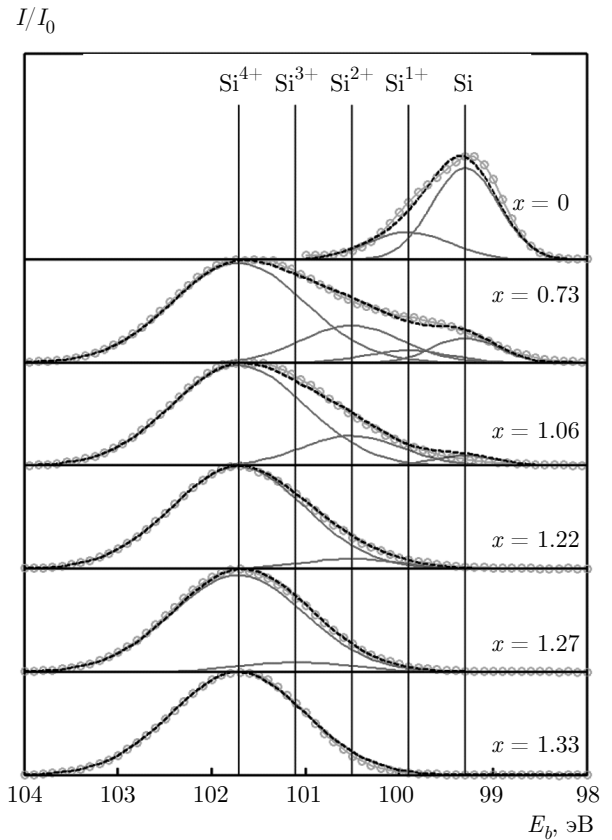
Рис. 1. (В цвете онлайн) Экспериментальные фотоэлектронные спектры Si 2p-уровня в пленках a-SiN<sub>x</sub> (зеленые кружки) и результаты теоретического моделирования с использованием модели RM (штриховые линии)

(одинаковые расстояния по энергии между пиками). На рис. 1–3 пики, обозначенные  $\text{Si}^{\nu+}$ , соответствуют тетраэдрам  $\text{SiN}_\nu\text{Si}_{4-\nu}$ ,  $\nu = 0, 1, 2, 3, 4$ . Использовались полуширины пиков на половине высоты (ПШПВ) как одинаковые для всех пиков, так и линейно возрастающие, полученные экстраполированием ПШПВ пиков от Si и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Пик  $\text{Si}^{4+}$  с энергией  $E_0 = 101.7$  эВ и ПШПВ  $\sigma_0 = 1.2$  эВ принадлежит фазе a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Пик Si с энергией  $E_4 = 99.3$  эВ и ПШПВ  $\sigma_4 = 0.6$  эВ принадлежит фазе a-Si. Положения и ПШПВ пиков  $\text{Si}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{1+}$  определялись линейной интерполяцией величин  $E_0$ ,  $E_4$ ,  $\sigma_0$  и  $\sigma_4$  с использованием числа атомов азота в качестве параметра.

На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные спектры РФЭС для Si 2p в  $\text{SiN}_x$  различного состава: верхняя кривая — это спектр реперного аморфного кремния a-Si, далее вниз спектры образцов 6, 5, 4, 3 и 7 (см. табл. 1). На всех экспериментальных спектрах видны соответствующие пики, которые имеют асимметричные особенности в виде плеч. Примени-



**Рис. 2.** (В цвете онлайн) Экспериментальные фотоэлектронные спектры Si 2*p*-уровня в SiN<sub>*x*</sub> (зеленые кружки) и результаты теоретического моделирования с использованием модели RB (штриховые черные линии). Синими линиями показан вклад от каждого типа тетраэдров



**Рис. 3.** (В цвете онлайн) Экспериментальные фотоэлектронные спектры Si 2*p*-уровня в SiN<sub>*x*</sub> (зеленые кружки) и результаты теоретического моделирования с использованием модели IM (штриховые черные линии). Синими линиями показан вклад от каждого типа тетраэдров

мость RB- и RM-моделей для SiN<sub>*x*</sub> переменного состава проверялась в настоящей работе путем сравнения экспериментальных Si 2*p*-спектров с результатами расчета.

Расчет спектра Si 2*p* с использованием модели RM (рис. 1) предсказывает существование двух пиков, соответствующих двум фазам, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и Si. Расчет переоценивает вклад кремниевой фазы и недооценивает вклады от фазы SiN<sub>*x*</sub>.

Расчет спектра Si 2*p* с использованием модели RB (рис. 2) показал, что спектр SiN<sub>*x*</sub> имеет один уширенный асимметричный пик. Наибольший вклад в рассчитанный спектр дает фаза SiN<sub>*x*</sub>, а вклады от фаз Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и a-Si недооценены. Энергия максимума пика смещается в область больших энергий при увеличении содержания азота в SiN<sub>*x*</sub>.

Таким образом, можно сделать вывод, что обе модели, RM и RB, не описывают экспериментальные результаты, полученные методом РФЭС.

В модели IM (рис. 3) доля вклада  $W_\nu$  от тетраэдра SiN <sub>$\nu$</sub> Si<sub>4- $\nu$</sub>  ( $\nu = 0, 1, 2, 3, 4$ ) подбиралась из наилучшего согласия экспериментального спектра с рассчитанным спектром  $I(E)$  по формуле (2) (применялся метод Ньютона). Путем подбора вкладов интенсивности в РФЭС от различных тетраэдров получено хорошее согласие с экспериментом (рис. 3). Такая модель предполагает наличие отдельных фаз Si (тетраэдр SiSi<sub>4</sub>) и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (тетраэдр SiN<sub>4</sub>), а также субнитридов, состоящих из тетраэдров SiN<sub>3</sub>Si, SiN<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, SiNSi<sub>3</sub>. IM предполагает локальную (в пространстве) флуктуацию химического состава SiN<sub>*x*</sub>.

На рис. 4 приведены спектры РФЭС валентной зоны исходных пленок SiN<sub>*x*</sub>:H. Положение потолка валентной зоны показано на рисунке вертикальными стрелками. Видно, что с ростом содержания азота в пленках (с увеличением стехиометрического параметра *x*) происходит смещение потолка валентной зоны вглубь по энергии. Далее будет проведено

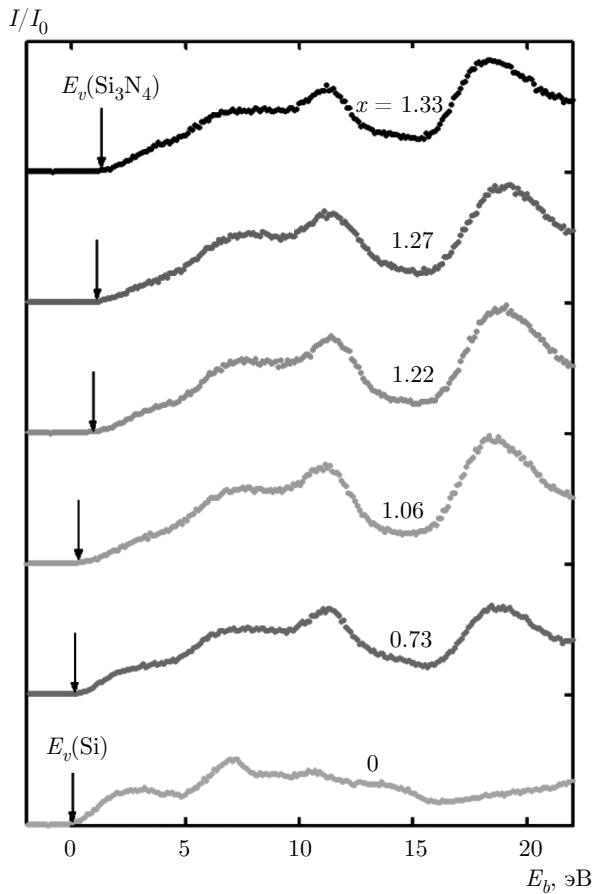


Рис. 4. (В цвете онлайн) Экспериментальные рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной зоны  $\text{SiN}_x$ . Стрелками указано положение потолка валентной зоны

сравнение экспериментально определенного положения потолка валентной зоны и рассчитанного значения [4].

### 3.2. Анализ структуры пленок $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ из спектров комбинационного рассеяния света

Известно, что колебания связей Si–N при возбуждении КРС фотонами видимого диапазона почти не проявляются в неупругом рассеянии света (сечение рассеяния на таких связях крайне мало). Локальные колебания связей Si–Si в аморфных пленках проявляются в спектрах КРС в виде особенностей, обусловленных эффективной плотностью колебательных состояний. На рис. 5 представлены спектры КРС пленок  $\text{a-SiN}_x\text{:H}$  на кремниевой подложке. Поскольку все пленки полупрозрачны, в их спектрах проявлялись особенности, связанные с однофоновым и двухфоновым КРС от подложки монокристаллического кремния. Чтобы избавиться

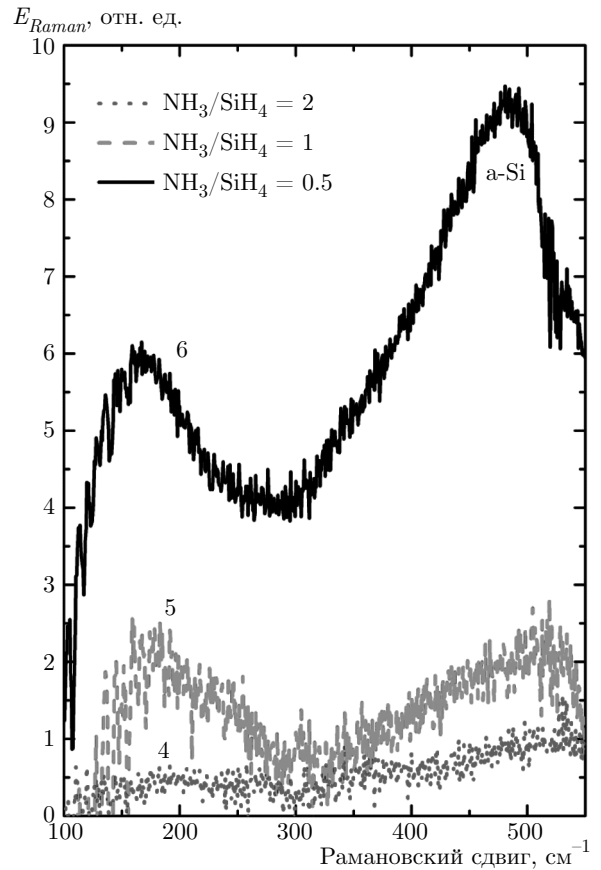


Рис. 5. (В цвете онлайн) Спектры КРС пленок  $\text{a-SiN}_x\text{:H}$  (сигнал от подложки кремния вычтен). Образцы 4, 5 и 6 (см. табл. 1)

от сигнала подложки, из спектров КРС образцов был вычтен спектр монокристаллического кремния, зарегистрированный в точно таких же условиях, что и спектр образца. Этот подход позволяет избавиться от «паразитного» вклада подложки в спектр пленки [18].

На рис. 5 видно, что в образцах с соотношением потоков аммиака к моносилану 1 и 0.5 (образцы 5 и 6, табл. 1) присутствуют особенности, связанные с рассеянием на колебаниях связей Si–Si, — пики  $480\text{ см}^{-1}$  (оптические моды) и  $150\text{ см}^{-1}$  (акустические моды). Для образца 5 сигнал мал, но вполне обнаружим. В спектрах образцов, полученных при соотношении потоков аммиака к моносилану 2 (образец 4 на рис. 5, табл. 1) и более (спектры не приведены здесь), практически не обнаруживается присутствие связей Si–Si. Очевидно, что для таких тонких пленок с малой концентрацией данных связей сигнал от них не превышает шумов. Хотя, согласно моделям RB и RM, связи Si–Si присутствуют даже в почти стехиометрических пленках нитрида крем-

ния, но для того чтобы они проявились в спектрах КРС, необходимо на порядки увеличить их интегральное количество (например, увеличить толщину пленок, как в работе [19]). Согласно данным работы [20], в пленках  $a\text{-SiN}_x$  полученных методом химического осаждения при температуре  $750^\circ\text{C}$  (практически не содержали водорода), по данным КРС также наблюдались кластеры аморфного кремния в образцах с  $x \leq 0.72$ .

Итак, заметное количество кластеров аморфного кремния наблюдается в пленках  $a\text{-SiN}_x:\text{H}$  с параметром  $x = 1.06$  и менее. Это подтверждает данные РФЭС о том, что структурная модель пленок не является моделью RB. Однако тот факт, что в пленках 1–4 (см. табл. 1) заметное количество связей Si–Si не наблюдается, говорит о том, что структура пленок не описывается и моделью RM. Итак, из анализа данных КРС следует, что структура пленок  $a\text{-SiN}_x:\text{H}$  может быть аппроксимирована с применением модели IM. Эту модель атомарного строения также можно описать в терминах структуры «ядро (кремний) — оболочка ( $\text{SiN}_y$  переменного состава,  $y$  меняется от нуля до  $4/3$ ) — матрица ( $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ )», т. е. модель ЯОМ, или core-shell-matrix model, CSM.

### 3.3. Анализ химических связей из спектров ИК-поглощения

Активные в процессе КРС неполярные связи Si–Si не активны в процессе поглощения, зато в нем активны связи Si–N, Si–H и N–H, что позволяет получить информацию о структуре пленок  $a\text{-SiN}_x:\text{H}$  с использованием метода ИК-поглощения. На рис. 6 приведены спектры ИК-поглощения пленок  $a\text{-SiN}_x:\text{H}$ , а также подложки кремния. По вертикальной оси отложена оптическая плотность  $A$  (натуральный логарифм от  $1/T$ , где  $T$  — пропускание). В спектрах пленок, выращенных при соотношении потоков аммиака к моносилану 2 и больше, видны пики поглощения на  $3340\text{ см}^{-1}$ . Это поглощение на валентных колебаниях связей азот–водород. В спектре пленок, выращенных при соотношении потоков аммиака к моносилану 1 и 0.5, интенсивность этого пика очень мала. Это означает, что концентрация водорода, связанного с азотом, уменьшается при росте концентрации избыточного кремния.

Можно определить концентрацию водорода в связях N–H из анализа спектров ИК-поглощения. Известно, что коэффициент поглощения  $\alpha$  равен произведению концентрации  $N$  связей и молекулярного коэффициента поглощения  $\sigma$  (по сути, это се-

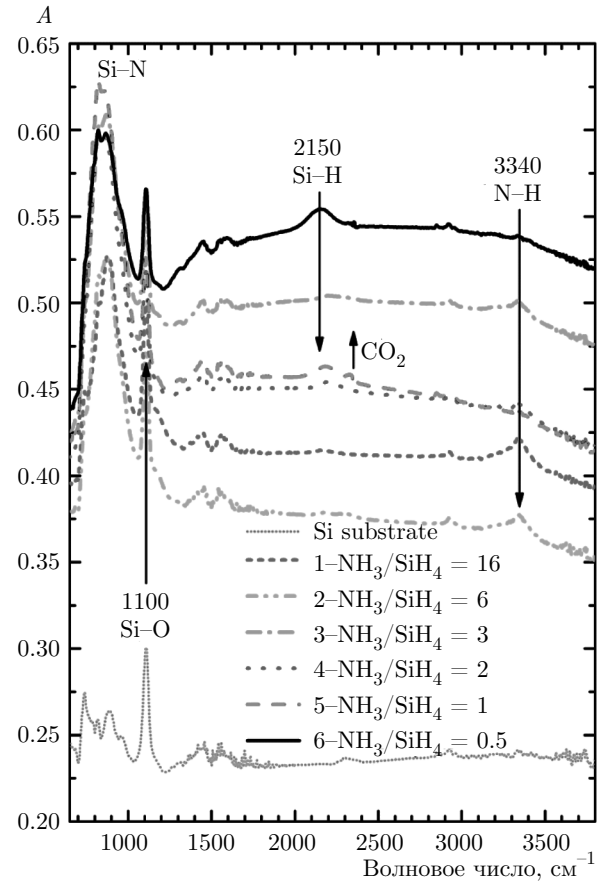


Рис. 6. (В цвете онлайн) Спектры ИК-поглощения пленок  $a\text{-SiN}_x:\text{H}$  (образцы 1–6, см. табл. 1), а также подложки кремния

чение поглощения, измеряемое в квадратных сантиметрах). Тогда

$$N = \alpha/\sigma. \quad (3)$$

Например, на рис. 6 видно, что поглощение (оптическая плотность  $A$ ) на валентных колебаниях связей N–H для образца 1 (см. табл. 1) равна 0.02. Из закона Бугера–Ламберта–Бера (без учета интерференции)  $\alpha = A/d$ , где  $d$  — толщина пленки, которая для данного образца составляет 154 нм. Таким образом, коэффициент поглощения  $\alpha$  равен  $1300\text{ см}^{-3}$ . По различным литературным данным молекулярный коэффициент поглощения (сечение поглощения)  $\sigma$  для валентных колебаний связей N–H равен  $8 \cdot 10^{-20}\text{ см}^2$  [21] либо  $4.8 \cdot 10^{-20}\text{ см}^2$  [22]. Итак, с помощью выражения  $N = A/d\sigma$  были оценены концентрации связей N–H в исследуемых пленках. Данные приведены в табл. 1, использованное значение молекулярного коэффициента поглощения для связей N–H составляло  $8 \cdot 10^{-20}\text{ см}^2$  [1, 21].

На рис. 6 также видно, что в спектрах образцов, содержащих избыточный кремний, присутствует пик с положением  $2150 \text{ см}^{-1}$ . Это пик от поглощения на валентных колебаниях связей кремний–водород. В отличие от связей N–H, зависимость интенсивности этого пика от соотношения аммиак/моносилан обратная. В образцах нитрида кремния почти стехиометрического состава интенсивность очень мала, но она растет с ростом концентрации избыточного кремния. Концентрация водорода в связях Si–H также была вычислена по изложенной выше методике и приведена в табл. 1. По литературным данным молекулярный коэффициент поглощения  $\sigma$  для валентных колебаний связей Si–H равен  $5.7 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$  [22]. Пики, отвечающие колебаниям связей N–H и Si–H, уширены. По-видимому, они состоят из нескольких компонентов (симметричные и антисимметричные колебания), таким образом, водород предположительно содержится не только в виде единичных связей, а также в виде связей N–H<sub>2</sub> и Si–H<sub>2</sub>.

Наблюдаемый во всех спектрах около  $1100 \text{ см}^{-1}$  пик соответствует поглощению на валентных колебаниях связей кремний–кислород в подложке кремния. Эти связи дают также пики от 400 до  $800 \text{ см}^{-1}$  от крутильных (twisting), веерных (wagging), маятниковых (rocking) и ножничных (scissoring) мод. Кроме того, в спектре монокристаллического кремния присутствуют пики от многофононного решеточного поглощения в самом кремнии (особенности в районе  $607\text{--}614 \text{ см}^{-1}$ ). В некоторых спектрах проявляется также «паразитный» пик с положением  $2350\text{--}2400 \text{ см}^{-1}$ , связанный с поглощением в углекислом газе (в процессе измерения его концентрация слегка изменялась, в результате он не полностью удалялся при делении спектра от образцов на реперный спектр воздуха).

Обратимся к пику поглощения на колебаниях связей Si–N на рис. 6. В спектрах всех пленок присутствуют пики от валентных колебаний данных связей. Была проведена аппроксимация спектров кривыми Гаусса и были определены положения пиков. Положения пиков поглощения на валентных колебаниях связей Si–N сдвигаются от  $880$  до  $860 \text{ см}^{-1}$  в зависимости от стехиометрии. Этот эффект был известен ранее (см. работу [23] и ссылки в ней). Общая зависимость — частота колебаний уменьшается при уменьшении стехиометрического параметра  $x$  в пленках  $\alpha\text{-SiN}_x$ . Это и наблюдается в нашем эксперименте и еще раз подтверждает, что структуру пленок нельзя рассматривать только в рамках модели RM (в которой стехиометрия матрицы, окружа-

ющей включения кремния, неизменна — параметр  $x$  матрицы равен  $4/3$ ).

Интенсивность пика поглощения на колебаниях связей Si–H на порядок и более превышает интенсивность пиков поглощения на колебаниях связей Si–N и N–H. Исходя из соотношения молекулярных коэффициентов поглощений (для связей Si–N он оценен как  $16 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$  [1]), количество связей Si–N примерно в  $5\text{--}10$  раз превышает количество связей Si–H и N–H, т. е. концентрация последних может достигать 20% от концентрации всех связей. Следует отметить, что при определении стехиометрического параметра  $x$  из анализа данных РФЭС мы пренебрегали наличием связей Si–H и N–H. Это могло вносить небольшую ошибку в определении параметра  $x$ .

### 3.4. Определение оптической щели из анализа спектров пропускания и отражения и данных спектральной эллипсометрии

В спектрах пропускания и отражения пленок, выращенных на подложках из кварца, наблюдались особенности, связанные с интерференцией в спектральной области, в которой поглощения практически нет. Из анализа минимумов и максимумов пропускания и отражения были определены толщины пленок, которые очень хорошо совпали с данными, полученными из эллипсометрии (см. табл. 1). Однако наличие интерференции не позволяло точно определить край поглощения в пленках. Для того чтобы определить поглощение в пленках, был применен подход, описанный в работе [24]. Измеренные спектры пропускания и отражения суммировались. В этом случае можно оценить коэффициент поглощения как

$$\alpha = (1 - R - T)/d,$$

здесь  $R$  — отражение,  $T$  — пропускание,  $d$  — толщина пленки.

Результаты сложения спектров  $R$  и  $T$  представлены на рис. 7. Подложка кварца в исследуемом диапазоне ( $200\text{--}1100 \text{ нм}$ ) прозрачна и не оказывает влияния на поглощение. Видно, что полученные результаты содержат шумы, разрывы на краях рабочих диапазонов, а также не везде полностью скомпенсирована интерференция. Это связано с небольшим отклонением угла падения от нормального падения и с небольшой неоднородностью пленок. Тем не менее виден сдвиг края поглощения в длинноволновую область спектра (red-shift) с уменьшением отношения потока аммиака к моносилану в процессе

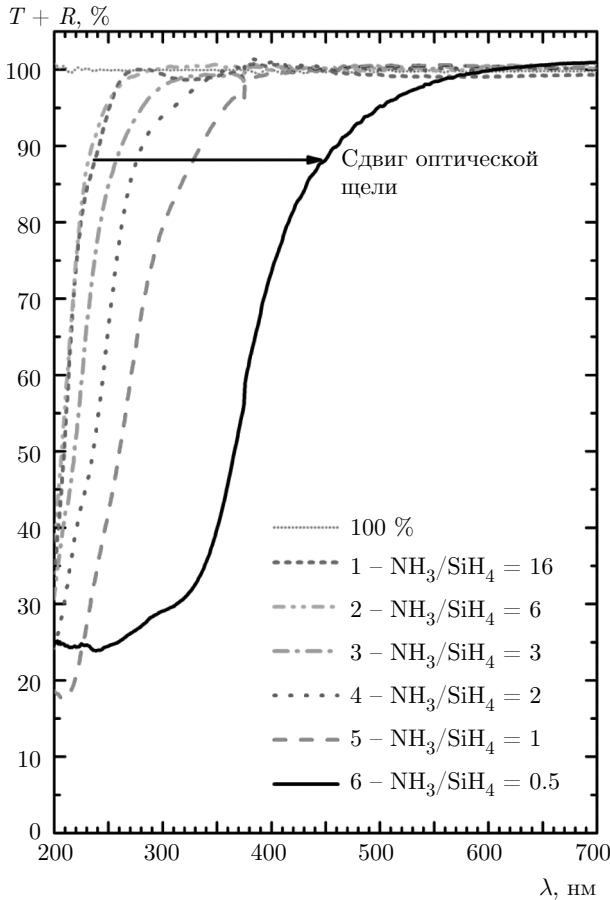


Рис. 7. (В цвете онлайн) Сумма спектров пропускания и отражения исходных образцов  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$  (образцы 1–6, см. табл. 1), а также линия пропускания 100 %

роста и, соответственно, с увеличением содержания кремния.

Из представленных данных видно, что спектроскопия поглощения довольно чувствительна к стехиометрическому составу, особенно в случае небольшого количества избыточного кремния, когда из анализа данных спектроскопии КРС не видно связей кремний–кремний (см. рис. 5). Заметный сдвиг края поглощения наблюдается уже для образца 3 (рис. 7), в котором по данным спектроскопии КРС не было обнаружено кластеров аморфного кремния. Спектроскопия КРС обнаруживает избыточный кремний только тогда, когда он образует заметные кластеры, и плохо обнаруживает отдельные связи Si–Si. Чтобы увидеть вклад от этих отдельных связей, пленки должны быть очень толстыми, как в работе [19]. Итак, на рис. 7 видно, что наличие избыточного кремния в пленках  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$  приводит к длинноволновому сдвигу края поглощения, а значит, уменьшает значение щели в плотности состоя-

ний.

Данные спектральной эллипсометрии подтвердили данные спектроскопии пропускания и отражения. Записанные спектры  $\Psi(E)_{exp}$  и  $\Delta(E)_{exp}$  эллипсометрических углов использовались далее для решения обратной задачи эллипсометрии и подгонки расчетных спектральных зависимостей  $\Psi(E)_{calc}$  и  $\Delta(E)_{calc}$  эллипсометрических углов к экспериментальным в соответствии с основным уравнением эллипсометрии:

$$\operatorname{tg} \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}, \quad (4)$$

где  $R_p$  и  $R_s$  — комплексные коэффициенты отражения света для волн, поляризованных в плоскости падения и перпендикулярно к ней, зависящие от оптических постоянных и толщин слоев. Подгонка спектральных зависимостей поляризационных углов во всем спектральном диапазоне для  $m$  точек спектра осуществлялась при помощи минимизации функции ошибки:

$$\sigma^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left[ (\Psi_{exp} - \Psi_{calc})^2 + (\Delta_{exp} - \Delta_{calc})^2 \right]. \quad (5)$$

Для эллипсометрических расчетов в работе использовалась оптическая модель однослойной отражающей системы. Предполагалось, что пленки  $a\text{-SiN}_x$  изотропны и не имеют градиентов оптических характеристик и толщины. Толщины пленок, приведенные в табл. 1, также определялись в предположении однородности пленок. Точность определения толщин методом эллипсометрии может достигать долей нанометров, но это в том случае, когда показатель преломления  $n$  известен с большой точностью. В нашем случае он также находился с помощью используемых моделей, поэтому погрешность в определении толщин составляла несколько нанометров. Расчеты показали, что с уменьшением  $x$  в пленках  $a\text{-SiN}_x$  происходят появление и дальнейшее усиление поглощения света. С учетом этого факта расчет толщины пленок и зависимостей  $n(E)$ ,  $\alpha(E)$  проводился следующим образом.

а) Прозрачные пленки (образцы 1, 2 и 7 стехиометрического  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ , см. табл. 1).

Толщина и дисперсионная зависимость  $n(E)$  для прозрачных пленок находились одновременно во всем спектральном диапазоне, при этом зависимость  $n(E)$  рассчитывалась на основе полиномиальной функции Коши [25, 26]:

$$n(E) = a + bE^2 + cE^4, \quad (6)$$

где  $a, b, c$  — подгоночные коэффициенты.

б) Полупрозрачные пленки (образцы 3, 4, см. табл. 1).

Исследуемый диапазон  $E$  (1.13–4.96 эВ) разбивался на два диапазона: при низких энергиях  $E = 1.13$ –3.44 эВ зависимости  $n(E)$  аппроксимировались с помощью функции Коши (6), тогда как в диапазоне высоких энергий величины  $n$  и  $\alpha$  находились в каждой точке спектра независимо; при этом для нахождения толщины непрозрачных пленок использовались отдельные многоугловые измерения на эллипсометре ЛЭФ-3М при углах падения луча света на образец, равных  $50^\circ, 60^\circ, 70^\circ$  ( $E = 1.96$  эВ).

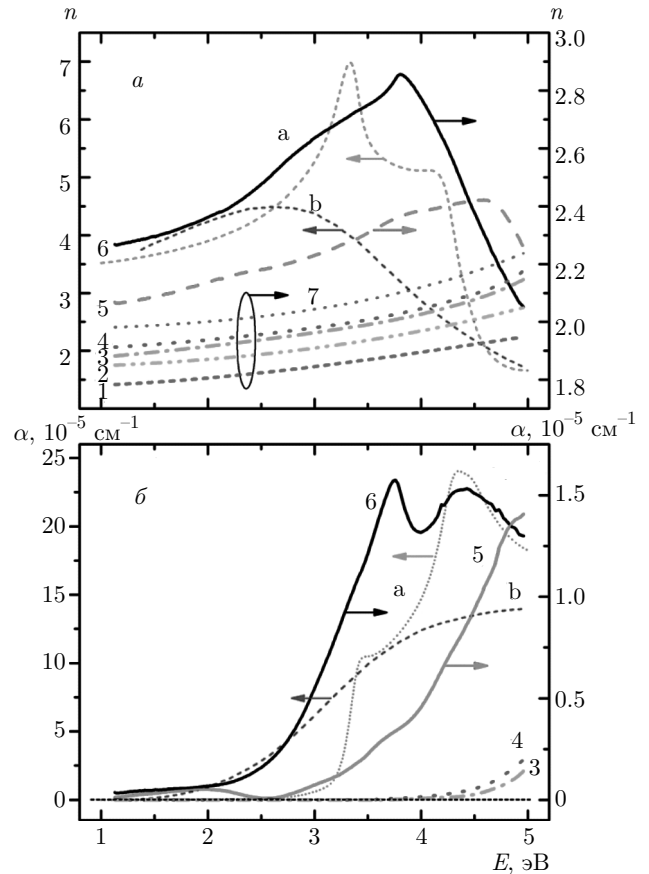
в) Непрозрачные пленки (образцы 5, 6, см. табл. 1).

Значения  $n$  и  $\alpha$  находились в каждой точке спектра независимо во всем диапазоне  $E = 1.13$ –4.96 эВ. Используемые для расчетов оптические характеристики кремния взяты из работы [27].

На рис. 8 представлены спектральные зависимости показателя преломления  $n(E)$  и коэффициента поглощения  $\alpha(E)$  пленок  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$  переменного состава. Для удобства сравнения на рисунке также приведены соответствующие зависимости для кристаллического (а) и аморфного (б) кремния [27], а также для стехиометрического нитрида кремния  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Из спектральных зависимостей показателя преломления видно, что для пленки 4 его значение слегка больше, чем значение для стехиометрического нитрида кремния. Это связано с заметным количеством избыточного кремния в этой пленке. Для образцов 5 и 6 значение показателя преломления еще больше, но не превышает значения для кристаллического (кривая а) и аморфного (кривая б) кремния (значения  $n(E)$  для кривых а и б относятся к левой шкале). Напомним, что в образцах 5 и 6, согласно данным КРС, содержатся кластеры аморфного кремния.

Обратимся к рис. 8б. Видно, что при обогащении пленок кремнием (уменьшение  $x$ , см. табл. 1) появляется заметное поглощение света (коэффициент  $\alpha$  уже не равен нулю, образец 4, рис. 8). При дальнейшем уменьшении  $x$  поглощение в пленке увеличивается, а край поглощения сдвигается в сторону более низких энергий (образцы 5, 6). Для образцов 5 и 6 характер кривой поглощения  $\alpha(E)$  близок к таковому для аморфного кремния (кривая б, рис. 8), хотя абсолютные значения  $\alpha$  в этом случае почти на порядок ниже.

Край фундаментального поглощения для образцов 3 и 4 при обогащении их кремнием сдвигается от 4.2 до 3.5 эВ. Спектральная зависимость коэффи-



**Рис. 8.** (В цвете онлайн) Зависимости показателя преломления  $n$  (а) и коэффициента поглощения  $\alpha$  (б) от энергии фотона  $E$  для исходных слоев  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$  (образцы 1–6, см. табл. 1). Также на рисунке приведены спектры для  $c\text{-Si}$  (а),  $a\text{-Si}$  (б) и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (образец 7, см. табл. 1)

циента поглощения пленок с большим содержанием кремния довольно сложная. Для образца 6 коэффициент поглощения имеет максимумы при энергиях 3.2, 3.7 и 4.3 эВ. На спектральной зависимости коэффициента поглощения кристаллического кремния имеются хорошо известные особенности (максимумы) при энергиях 3.2 и 4.3 эВ. Эти особенности обусловлены сингулярностями Ван-Хова, связанными с прямыми переходами  $\Gamma'_{2,3} \rightarrow \Gamma'_{1,3}$  и  $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1$  в зоне Бриллюэна кремния [27]. Это указывает на то, что в оптических свойствах  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$  проявляются особенности, характерные для монокристаллического кремния. Кроме того, в  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$  наблюдается оптическое поглощение при энергиях 1.1–2.5 эВ, не характерное для  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , но характерное для кремния. Из данных КРС (см. рис. 5) видно, что пленки 5 и 6 содержат аморфные кластеры кремния, а не кристаллические.

Таким образом, немонотонная зависимость коэффициента поглощения в образце 6 (рис. 8) не вполне ясна. Этот вопрос требует дополнительных исследований. Следует обратить внимание на то, что коэффициент поглощения в пленках 5 и 6 заметно меньше, чем для кристаллического (кривая а) и аморфного (кривая б) кремния — значения  $\alpha(E)$  для кривых а и б показаны на левой шкале.

В табл. 2 приведены оптические параметры пленок для длины волны  $\lambda = 633$  нм ( $E = 1.96$  эВ), а также параметры, использованные в модели Коши (формула (6)).

#### 4. АНАЛИЗ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА $a\text{-SiN}_x$ : Н, РАСЧЕТЫ И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

На рис. 9 приведены расчеты положений потолка валентной зоны, дна зоны проводимости и энергетической щели для  $a\text{-SiN}_x$ . Расчеты выполнены в работе [4], применялся метод сильной связи; при этом считалось, что структура  $a\text{-SiN}_x$  соответствует модели RB. Положение потолка валентной зоны было определено из спектров РФЭС по данным, приведенным на рис. 4, и показано на рис. 9а пунктирной линией и квадратами. На рис. 9б приведены рассчитанные значения щели в плотности состояний, а также экспериментальные значения оптической щели (значения которой коррелируют с величиной энергетической щели в плотности состояний).

Оптическая щель была определена из данных спектроскопии пропускания и спектральной эллипсометрии. Анализ показал, что определение оптической щели по методу Тауца [28, 29] приводило к противоречивым результатам. По-видимому, это связано с тем, что плотность состояний не растет как квадратный корень из разности энергии электрона и соответствующего края в плотности состояний ( $E_g$  — разность положений дна зоны проводимости и потолка валентной зоны). В нашем случае промежуточной модели структуры (IM) плотность состояний не описывается такой корневой функцией. Поэтому в качестве значения оптической щели бралась энергия фотона, при которой коэффициент поглощения превышал  $10000 \text{ см}^{-1}$ . Коэффициент поглощения (а значит, значение оптической щели) вычислялся двумя способами: из данных спектроскопии пропускания и отражения, а также из данных спектральной эллипсометрии.

Наши экспериментальные данные для значений оптической щели качественно совпадают с расчи-

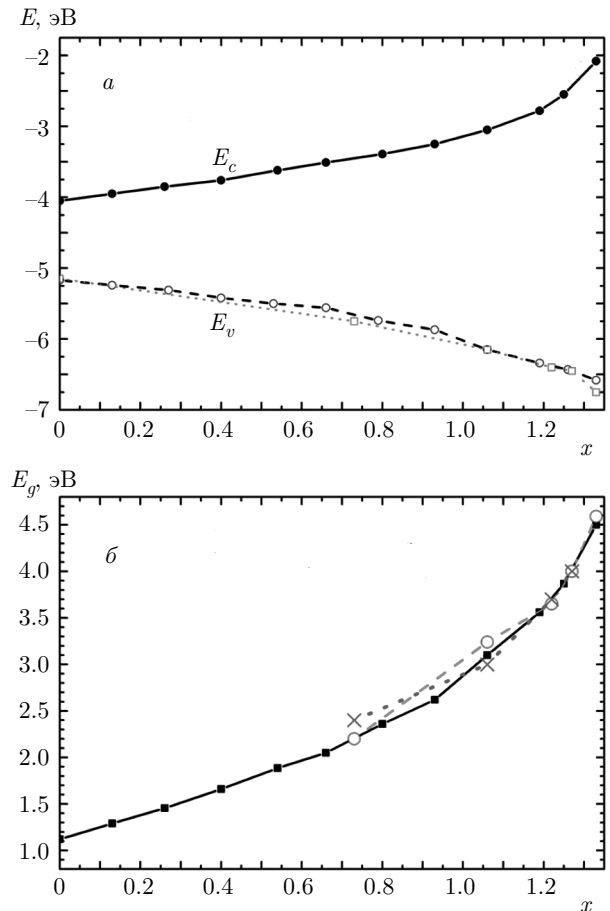


Рис. 9. (В цвете онлайн) Рассчитанные и экспериментальные данные для энергетической структуры  $a\text{-SiN}_x$ : а — положение дна зоны проводимости и потолка валентной зоны (черные сплошная и штриховая линии и кружки — расчеты, красные пунктирная линия и квадраты — данные РФЭС); б — ширина провала в плотности состояний (черные сплошная линия и квадраты — расчеты, красные кружки — значение оптической щели из данных спектроскопии пропускания и отражения, кресты — значение оптической щели из данных спектральной эллипсометрии)

танными с использованием подхода молекулярной динамики данными по спектральной зависимости коэффициента поглощения в кластерах  $\text{Si}_n\text{N}_m$  [30].

На рис. 9 видны некоторые различия между рассчитанными и экспериментальными значениями параметров энергетической структуры нестехиометрического нитрида кремния. Некоторые различия обусловлены различием реальной структуры пленок  $a\text{-SiN}_x$  (IM) и структуры, используемой в расчетах (модель RB). Как было отмечено выше, наличие водорода в пленках не учитывалось ни в расчетах энергетической структуры, ни в определении стехиометрического параметра  $x$  из данных

Таблица 2. Оптические свойства пленок  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 

№	Оптические параметры для энергии фотона $E = 1.96$ эВ		Параметры из расчета по модели Коши			
	$n$	$\alpha, 10^{-5} \text{ см}^{-1}$	$a$	$b, \times 10^2$	$c, \times 10^4$	$\Delta E, \text{ эВ}$
1	1.805	—	1.772	0.867	−0.618	1.13–4.96
2	1.869	—	1.842	0.699	0.601	1.13–4.96
3	1.936	—	1.899	1.064	−2.483	3.44–4.96
4	1.985	—	1.949	0.968	−0.567	3.44–4.96
5	2.132	0.0536	—	—	—	—
6	2.355	0.0655	—	—	—	—
7	2.0	—	1.973	0.612	1.882	1.13–4.96

РФЭС. Тем не менее рассчитанные значения достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными как для положения потолка валентной зоны (рис. 9а), так и для оптической щели (рис. 9б).

## 5. ВЫВОДЫ

Полученные с применением комплекса методик экспериментальные данные о строении и энергетической структуре  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$  были аппроксимированы рассчитанными данными. На основании сравнительных анализов экспериментов и расчетов можно сделать вывод, что реальная структура  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$  описывается не моделью RM или RB, а промежуточной моделью. Модель расчетов на основе сильной связи достаточно адекватно описывает зависимость положения потолка валентной зоны и значения щели в плотности состояний от стехиометрического параметра  $x$  в широком диапазоне значений данного параметра. Это позволяет с лучшей точностью моделировать характеристики электронного транспорта в пленках нестехиометрического нитрида кремния.

**Финансирование.** Исследование поддержано совместными грантами Российского научного фонда (проект № 18-49-08001) и Министерства науки и технологий, Тайвань – MOST (проект № 107-2923-E-009-001-MY3). Синтез нитрида кремния выполнен в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 19-29-03018).

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Нитрид кремния в электронике*, под ред. А. В. Ржанова, Наука, Новосибирск (1982).
2. Y. Roizin and V. Gritsenko, *Dielectric Films for Advanced Microelectronics*, ed. by M. R. Baklanov, M. Green, and K. Maex, Wiley and Sons, New York (2007).
3. В. А. Гриценко, Д. Р. Исламов, *Физика диэлектрических пленок. Механизмы транспорта заряда и физические основы приборов памяти*, Изд-во ИФП СО РАН, Новосибирск (2017).
4. А. Н. Сорокин, А. А. Карпушин, В. А. Гриценко, Письма в ЖЭТФ **98**, 801 (2013).
5. V. A. Volodin, *Silicon Nitride: Synthesis, Properties and Applications – Optical and Vibration Properties of Silicon Rich Nitride*, ed. by E. J. Hierra and J. A. Salazar, Nova Sci. Publ., New York (2012).
6. E. A. Davis, N. Piggins, and S. D. Bayliss, J. Phys. C **20**, 4415 (1987).
7. Sungjun Kim, Sunghun Jung, Min-Hwi Kim et al., Small **14**, 1704062 (2018).
8. Sungjun Kim, Hyungjin Kim, Sungmin Hwang et al., ACS Appl. Mater. Interfaces **9**, 40420 (2017).
9. Nae-Man Park, Tae-Soo Kim, and Seong-Ju Park, Appl. Phys. Lett. **78**, 2575 (2001).
10. T. Anutgan, M. Anutgan, I. Atilgan, and B. Katircioglu, Appl. Phys. Lett. **111**, 053502 (2017).
11. R. Karcher, L. Ley, and R. L. Johnson, Phys. Rev. B **30**, 1896 (1984).

12. В. А. Гриценко, УФН **178**, 727 (2008).
13. В. А. Гриценко, УФН **182**, 531 (2012).
14. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* ed. by J. Chastain, Perkin-Elmer, Eden Prairie, Minnesota (1992).
15. В. Н. Кручинин, В. А. Володин, Т. В. Перевалов и др., Опт. и спектр. **124**, 777 (2018).
16. V. A. Gritsenko, J. B. Xu, I. H. Wilson et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 1054 (1998).
17. V. A. Gritsenko, V. A. Volodin, T. V. Perevalov et al., Nanotechnology **29**, 425202 (2018).
18. V. A. Volodin, A. G. Cherkov, A. Kh. Antonenko et al., Mater. Res. Express **4**, 075010 (2017).
19. В. А. Володин, В. А. Гриценко, А. Chin, Письма в ЖТФ **44**, 37 (2018).
20. В. А. Гриценко, Д. В. Гриценко, Ю. Н. Новиков и др., ЖЭТФ **125**, 868 (2004).
21. H. J. Stein and H. A. R. Wegener, J. Electrochem. Soc. **124**, 908 (1977).
22. W. A. Lanford, and M. J. Rand, J. Appl. Phys. **49**, 2473 (1978).
23. Т. Т. Корчагина, Д. В. Марин, В. А. Володин и др., ФТП **43**, 1557 (2009).
24. D. M. Zhigunov, G. N. Kamaev, P. K. Kashkarov, and V. A. Volodin, Appl. Phys. Lett. **113**, 023101 (2018).
25. H. Tompkins and E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*, William Andrew Publ., Springer (2005).
26. В. А. Швец, В. Н. Кручинин, В. А. Гриценко, Опт. и спектр. **123**, 728 (2017).
27. S. Adachi, *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Numerical Data and Graphical Information*, Springer Science & Business Media (1999).
28. J. Таус, Materials Research Bulletin **3**, 37 (1968).
29. E. A. Davis and N. F. Mott, Phil. Mag. A **22**, 903 (1970).
30. M. Ippolito and S. Meloni, Phys. Rev. B **83**, 165209 (2011).