

06.2;07

Электролюминесценция структур Si–SiO₂–Si₃N₄

© А.П. Барабан, Д.В. Егоров, А.Ю. Аскинази, Л.В. Милоглядова

С.-Петербургский государственный университет, НИИ физики

Поступило в Редакцию 21 марта 2002 г.

Методом электролюминесценции (ЭЛ) в системе электролит–диэлектрик–полупроводник исследованы структуры Si–SiO₂–Si₃N₄, полученные нанесением слоя нитрида кремния различной толщины на предварительно термически окисленный в сухом кислороде кремний. Спектры ЭЛ таких структур содержат полосы излучения, типичные для окисного слоя, и интенсивную полосу излучения 2.7 eV, характерную для излучательной релаксации возбужденных силлиеновых центров. Наличие этих центров присуще слоям оксинитрида кремния, что позволило сделать заключение о формировании такого слоя на границе двух диэлектриков в процессе синтеза структур.

Многослойные диэлектрические слои на поверхности полупроводников находят в настоящее время широкое применение в микро- и оптоэлектронике в качестве как пассивных, так и активных элементов. При этом несомненный интерес представляют физико-химические процессы, протекающие в областях межфазовых границ (МФГ), разделяющих диэлектрические слои как в процессе создания структур диэлектрик–полупроводник (ДП), так и в процессе их последующей эксплуатации. Изучение этих процессов является актуальным и для расширения фундаментальных представлений о свойствах МФГ, особенно в случае их формирования в неупорядоченных системах.

Цель настоящей работы заключалась в изучении процесса формирования и свойств МФГ, образующейся в процессе нанесения слоя нитрида кремния на поверхность окисного слоя структуры Si–SiO₂. Для достижения поставленной цели был использован метод электролюминесценции (ЭЛ) в системе электролит–диэлектрик–полупроводник (ЭДП) [1].

Исследовались структуры Si–SiO₂–Si₃N₄, полученные нанесением слоя Si₃N₄ толщиной 80 и 100 nm на предварительно окисленный в сухом кислороде при температуре 1100°C кремний КДБ-10 (100)

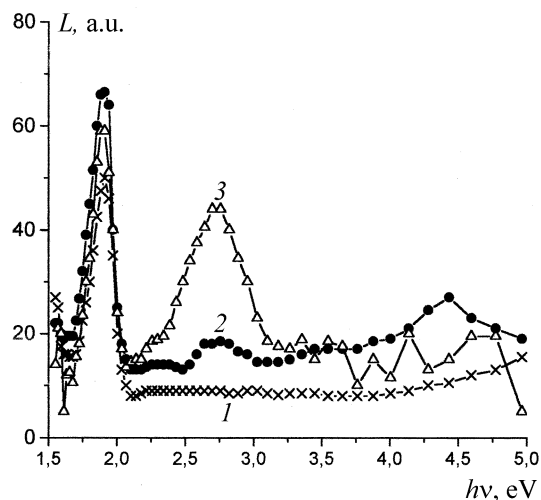


Рис. 1. Спектры ЭЛ структур Si-SiO₂-Si₃N₄: 1 — SiO₂(400 Å)-Si₃N₄(800 Å), 2 — SiO₂(770 Å)-Si₃N₄(800 Å), 3 — SiO₂(1000 Å)-Si₃N₄(1000 Å).

(толщина окисного слоя составляла 40, 77 и 100 nm) в реакторе пониженного давления из смеси силана и аммиака. Толщины диэлектрических слоев определялись эллипсометрически.

Спектры ЭЛ регистрировались при положительном смещении кремниевой подложки в диапазоне 250–800 nm на автоматизированной установке на базе светосильного монохроматора МДР-2 в условиях, не приводящих к развитию процесса ударной ионизации в объеме окисного слоя. В качестве электролита использовался 1 Н водный раствор Na₂SO₂. Все измерения выполнены при температуре 293 К.

На рис. 1 представлены спектры ЭЛ структур Si-SiO₂-Si₃N₄. В общем случае спектральное распределение ЭЛ таких структур представляет собой суперпозицию спектров ЭЛ слоев SiO₂ и Si₃N₄ соответствующих толщин и при идентичных условиях возбуждения (плотности тока и напряженности электрического поля в диэлектрических слоях). При используемых в настоящей работе условиях возбуждения люминесценции спектр ЭЛ слоя SiO₂ в структурах Si-SiO₂ состоит из двух характеристических полос излучения с энергиями кван-

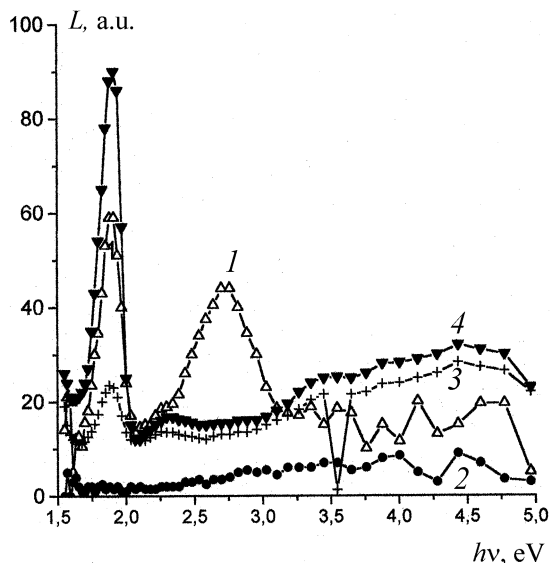


Рис. 2. Спектры ЭЛ структур Si-SiO₂-Si₃N₄(1), Si-Si₃N₄(2), Si-SiO₂-Si₃N₄ после стравливания в плавиковой кислоте слоя Si₃N₄ (3) и исходной Si-SiO₂ (4).

тов ~ 1.9 и 2.3 eV и ЭЛ в УФ-области спектра ($h\nu > 3$ eV) (рис. 2) [1]. Интенсивность ЭЛ слоя Si₃N₄ в структурах Si-Si₃N₄ на порядок слабее, и ее спектральные особенности неразличимы (рис. 2). В нашем случае спектр ЭЛ структур Si-SiO₂-Si₃N₄ содержит полосы излучения, характерные для слоя SiO₂, и четко выраженную полосу ~ 2.7 eV, интенсивность которой возрастает с увеличением толщины как слоя SiO₂, так и слоя Si₃N₄ и сверхлинейно зависит от плотности тока, протекающего через структуру. Последнее обстоятельство указывает на связь механизма возбуждения данной полосы с процессами разогрева электронов в окисном слое. Необходимо также отметить уменьшение интенсивности полосы ЭЛ 1.9 eV при увеличении интенсивности полосы излучения 2.7 eV.

Стравливание слоя нитрида кремния в структурах Si-SiO₂-Si₃N₄ приводит к полному исчезновению полосы 2.7 eV и позволяет зарегистрировать спектр ЭЛ, характерный для слоя SiO₂ (рис. 2, образец 3).

Сравнение данного спектра со спектром ЭЛ структур Si-SiO₂, сформированных в тех же условиях, что и при изготовлении слоистого диэлектрика (образец 4, рис. 2), указывает на сходство рассматриваемых спектров, а также позволяет отметить значительное уменьшение интенсивности полосы ЭЛ 1.9 eV в спектре образца 3.

Ранее была установлена связь полосы ЭЛ 1.9 eV с наличием во внешнем слое SiO₂ силанольных групп [1]. Концентрация их тем больше, чем больше толщина слоя SiO₂ (а следовательно, больше разупорядоченность внешнего окисного слоя) [1], что проявляется в нашем случае в большей интенсивности полосы ЭЛ 1.9 eV в спектре образца 2 по сравнению с образцом 1 (рис. 1).

Люминесценция в полосе 2.7 eV характерна для излучательной релаксации возбужденных (энергия возбуждения ~ 5 eV) силиленовых центров (O₂ = Si :) [2], наличие которых типично для слоев оксинитрида кремния (SiN_xO_y) [4]. Это позволяет предположить, что нанесение слоя нитрида кремния на поверхность окисного слоя сопровождается формированием в области МФГ SiO₂-Si₃N₄ переходного слоя оксинитрида кремния, толщина (и, следовательно, концентрация силиленовых центров) которого увеличивается с ростом толщины окисного слоя и слоя нитрида кремния. При используемом режиме возбуждения ЭЛ для слоев нитрида кремния характерно наличие электрического поля с напряженностью 6–9 MV/cm, что приводит к разогреву в нем электронов, согласно [3], до энергий, превышающих 5 eV и достаточных для возбуждения силиленовых центров в области МФГ SiO₂-Si₃N₄. Уменьшение интенсивности полосы ЭЛ 1.9 eV (при переходе от образца 2 к образцу 3 на рис. 1) указывает на то, что формирование слоя оксинитрида кремния сопровождается трансформацией внешнего слоя SiO₂ в первую очередь за счет силанольных групп. Увеличение толщины окисного слоя, как было отмечено ранее, сопровождается увеличением концентрации Si-OH групп в его внешней части. Это приводит к увеличению толщины слоя оксинитрида кремния и/или концентрации силиленовых центров в области МФГ SiO₂/Si₃N₄ при последующем выращивании слоя нитрида кремния и проявляется в росте интенсивности полосы ЭЛ 2.7 eV (рис. 1). К этому же результату приводит увеличение толщины формируемого слоя нитрида кремния, т. е. времени пребывания окисного слоя в активной среде, что повышает вероятность увеличения концентрации силиленовых центров и также приводит к росту интенсивности полосы ЭЛ 2.7 eV. Вышеперечисленное

указывает на то, что формирование переходного слоя (оксинитрида кремния) происходит непосредственно в процессе синтеза структур и не связано с протеканием тока при измерении спектров ЭЛ. Последнее обстоятельство подтверждается независимостью интенсивности полосы ЭЛ 2.7 eV от количества протекшего через структуру заряда.

Таким образом, анализ спектров ЭЛ показал, что формирование структур Si-SiO₂-Si₃N₄ сопровождается образованием слоя оксинитрида кремния на границе двух диэлектриков, которое происходит, по видимому, преимущественно за счет трансформации силанольных групп во внешнем слое SiO₂.

Работа поддержана РФФИ, грант 01-03-32771.

Список литературы

- [1] *Барабан А.П., Булавинов В.В., Коноров П.П.* Электроника слоев SiO₂ на кремнии. Л.: Изд. ЛГУ, 1988. 304 с.
- [2] *Skujia L.N., Streltisky A.N., Pakovich A.B.* // Solid State Commun. 1984. V. 50. N 12. P. 1069–1072.
- [3] *Di Maria D.Y., Abernathey Y.R.* // J. Appl. Phys. V. 60. N 5. P. 1727–1729.
- [4] *Гриценко В.А.* Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП структурах. Новосибирск: Наука, 1993. 280 с.