

- [4] Sage K. // Вычислительные методы в прикладной математике. Новосибирск: Наука, 1982. С. 72–86.
[5] Абрамов Н.Р. и др. // Электричество. 1986. № 11. С. 22–27.
[6] Гутман М.Б. и др. // Электротехника. 1987. № 12. С. 4–8.

Новочеркасский политехнический институт

Поступило в Редакцию
3 декабря 1992 г.

06;07;12
© 1993 г.

Журнал технической физики, т. 63, в. 10, 1993

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЛОЕВ Si_3N_4 НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

А.П.Барабан, В.В.Булавинов, Ю.А.Степанов

Аморфный нитрид кремния (Si_3N_4) широко используется в современной микроэлектронике в качестве активного диэлектрического слоя в МНОП элементах памяти [1]. Это обстоятельство обусловлено наличием в Si_3N_4 глубоких ($\gtrsim 1$ эВ) центров захвата инжектированных в диэлектрик электронов и дырок. Несмотря на значительное количество сведений относительно феноменологических параметров центров захвата (концентрация, глубина залегаения, сечение захвата и т.д.), физико-химическая природа дефектов, выступающих в роли центров захвата в Si_3N_4 , остается невыясненной.

Одним из наиболее эффективных и информативных методов исследования природы собственных и примесных дефектов в широкозонных полупроводниках и диэлектриках является люминесценция, в особенности времяразрешенная. Выполненные за последние годы исследования методами фото-(ФЛ), катодо-(КЛ) и электролюминесценции (ЭЛ) позволили обнаружить ряд характеристических полос свечения Si_3N_4 . Оптическое возбуждение приводило к появлению полос в области 2.5 и 3.2 эВ (по данным [2]) и 1.75, 2.3 и 3.3–3.6 эВ (по данным [3]). Возбуждение электронным пучком инициировало полосы 2.3, 2.8, 3.3–3.6 и 4.3–4.6 эВ [4]; разброс данных был обусловлен вариациями технологии изготовления Si_3N_4 [3,4]. Наконец, полосы ЭЛ структур Si- Si_3N_4 наблюдали при энергиях 1.9, 2.1, 2.4, 2.7, 3.0, 3.3, 3.7 и 4.5 эВ [5].

Низкая интенсивность люминесценции заставила в одних работах использовать специально изготовленные волноводные структуры в сочетании с методом “волновой накачки” [2], в других — высокие энергии электронов и плотности электронных пучков [4] или сквозных токов [5] через Si_3N_4 . В двух последних случаях измерение спектров могло сопровождаться изменениями электрофизических или физико-химических свойств диэлектрика вследствие хорошо известных процессов деградации [1,7]. Кроме того, в указанных работах не проводились измерения кинетики послесвечения полос при малых характеристических временах их затухания $\tau < 10^{-6}$ с.

В настоящей работе методом ФЛ с временным разрешением изучены спектральные зависимости структур Si_3N_4 , полученных по стандартным промышленным технологиям. Спектры с временным разрешением исследовались с помощью стандартной методики с использованием стробоскопического интегратора типа "Вохсаг". Возбуждение осуществлялось импульсным азотным лазером ($\lambda = 337.1$ нм) в интервале мощностей $10^3 - 10^6$ Вт/см² при длительности импульса 4 нс, разрешение по времени составляло 0.5 нс. В качестве спектрального прибора использовался монохроматор ДФС-12.

Исследовались слои Si_3N_4 толщиной 100–400 нм, нанесенные аммонолизом тетрахлорида кремния (при соотношении $\text{NH}_3/\text{SiCl}_4 = 5$) на подложку марки КДБ-4.5 в реакторе пониженного давления (168 Па) при температуре 1023 К.

На рис. 1 представлены спектры ФЛ структур Si-Si₃N₄, измеренные при задержках $\tau = 0$ (что соответствует моменту максимума лазерного импульса) (кривая 1) и 20 нс (кривая 2); для восстановления контура полосы использовался метод Аленцева-Фока [6]. Видно, что коротковолновая полоса λ_1 (2.95 ± 0.05 эВ), которая в момент времени $\tau = 0$ несколько больше по интенсивности полосы λ_2 (2.55 ± 0.05 эВ), затухает значительно быстрее. Измерения кинетики затухания показали, что время релаксации длинноволновой полосы в области максимума $\tau_2 = 1.5$ нс приблизительно в 2 раза больше времени релаксации полосы λ_1 . Следует отметить также заметное (примерно на 70 мэВ) длинноволновое смещение максимумов полос λ_1 и λ_2 при увеличении τ , что указывает на наличие дисперсии времен релаксации в пределах каждой из полос.

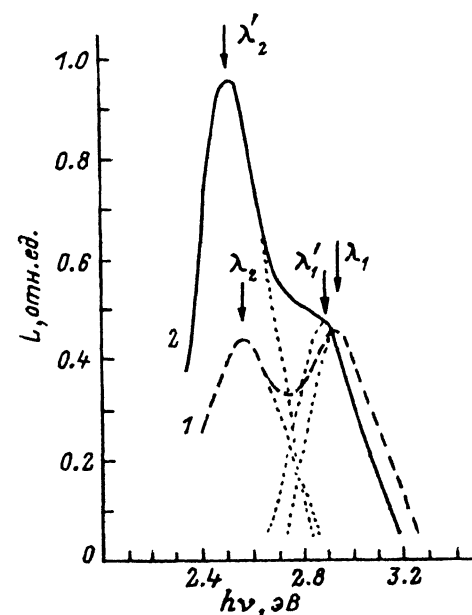


Рис. 1. Зависимость спектров фотолюминесценции структур Si-Si₃N₄ от времени задержки τ .

1 — 0, 2 — 20 нс.

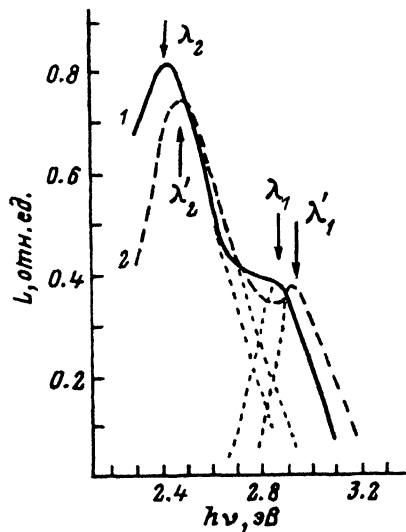


Рис. 2. Зависимость спектров фотолюминесценции структур Si-Si₃N₄ от интенсивности возбуждения.

1 — при мощности 10^3 , 2 — 10^6 Вт/см².

На рис. 2 приведены зависимости спектров ФЛ структур Si-Si₃N₄ от интенсивности лазерного возбуждения. Вид представленного здесь интегрального спектра (т.е. полученного в режиме постоянного тока ФЗУ) существенно изменяется при увеличении интенсивности возбуждения от 10³ до 10⁶ Вт/см² — наблюдается коротковолновое смещение (также примерно на 70 мэВ) максимумов λ₁ и λ₂. Указанные факты свидетельствуют о сложной, неоднородной структуре полос λ₁ и λ₂. Следует отметить, что как форма спектров, представленных на рис. 1 и 2, так и описанные выше закономерности не зависели от изменения температуры в диапазоне 77–330 К.

Наблюдаемые изменения спектральных зависимостей ФЛ от времени задержки и интенсивности возбуждения характерны для процессов излучательной рекомбинации с участием донорно-акцепторных пар (ДАП) в широкозонных полупроводниках. Согласно [8], характеристическое время излучательной рекомбинации электрона, захваченного на донор, с дыркой, захваченной на акцептор, экспоненциально растет с увеличением расстояния r между донором и акцептором, а энергия излучения $E(r)$ определяется соотношением

$$E(r) = E_g - (E_a + E_d) + q^2/\epsilon r,$$

где E_g — ширина запрещенной зоны, E_a и E_d — энергии связи акцептора и донора, q — заряд электрона, ϵ — низкочастотная диэлектрическая постоянная полупроводника.

Степень заполнения пар определяется темпом междузонной генерации носителей заряда при возбуждении и сечением их захвата σ на донор (акцептор), которое, согласно [8], растет с увеличением r . Таким образом, пары с малым r характеризуются меньшей скоростью заполнения при более быстром затухании и больших энергиях излучения.

В рамках этих представлений наблюдаемый на рис. 1 сдвиг спектра в длинноволновую область при увеличении r может быть объяснен постепенным уменьшением вклада в спектр более высокоэнергетичных короткоживущих состояний от ДАП с малыми r . Коротковолновое смещение максимумов интегрального спектра ФЛ при увеличении интенсивности возбуждения, согласно [8], может быть связано с насыщением низкоэнергетичных состояний. В то же время вид последних спектров при $r = 0$ (на рисунке не представлены) практически не изменяется с увеличением интенсивности от 10³ до 10⁶ Вт/см², т.е. в спектрах доминирует излучение высокоэнергетичных состояний, не испытывающих насыщения, что свидетельствует об их относительно большей концентрации.

Отмеченное выше отсутствие сколько-нибудь заметного измерения формы спектров при понижении температуры от 300 до 77 К подтверждает предположение о том, что полосы λ₁ и λ₂ обусловлены переходами между глубокими состояниями в Si₃N₄. Наличие характерных общих черт у полос λ₁ и λ₂, а также близость параметров, определяющих смещение их максимумов при увеличении интенсивности возбуждения или времени задержки, позволяют предположить, что одно из состояний, между которыми происходит излучательный переход, является общим для обеих полос.

В Si₃N₄ в качестве ДАП могут выступать кулоновские ловушки для электронов и дырок, степень заполнения которых изменяется в результате междузонной генерации электронно-дырочных пар за счет поглощения

света на хвостах состояний у разрешенных зон диэлектрика; оценка темпа генерации с учетом коэффициента поглощения $\alpha \approx 10^2$ (для данной технологии изготовления Si_3N_4 [1] и энергии квантов $h\nu = 3.68$ эВ) при мощности облучения 10^3-10^6 Вт/см² дает значение $10^{19}-10^{22}$ с⁻¹ · см⁻². Рекомбинационное излучение, если исходить из значения ширины запрещенной зоны Si_3N_4 $E_g = 4.5-5.1$ эВ и энергии связи доноров (акцепторов) $E_d \approx E_a \approx 1.0-1.2$ эВ [1], должно наблюдаться при энергиях 2.5-3.0 эВ, что хорошо согласуется с областью, в которой наблюдается ФЛ Si_3N_4 .

Если предположить, что коротковолновая полоса λ_1 (2.95 эВ) связана с рекомбинационным излучательным переходом между центрами захвата электронов и дырок, то отстоящая от нее на 0.4 эВ вторая полоса (λ_2) должна быть обусловлена присутствием в Si_3N_4 более глубокого состояния, отстоящего от разрешенной зоны примерно на 1.6 эВ. На основании полученных в настоящей работе и ранее [7] данных можно утверждать, что в запрещенной зоне Si_3N_4 присутствуют по крайней мере четыре типа локализованных состояний: кулоновские электронные и дырочные ловушки глубиной ≈ 1.2 эВ, ловушки глубиной ≈ 1.6 эВ и нейтральные ловушки в середине запрещенной зоны Si_3N_4 глубиной ≈ 2.5 эВ. Отметим, что введение дополнительного уровня глубиной ≈ 1.6 эВ позволяет объяснить наличие в спектрах ЭЛ структур Si_3N_4 большого количества полос [5]; этот факт не находит объяснения в работах двух-[1] или трехуровневой [7] моделей локализованных состояний в запрещенной зоне Si_3N_4 .

Список литературы

- [1] Нитрид кремния в микроэлектронике / Под. ред. А.В.Ржанова. Новосибирск: Наука, 1982. 200 с.
- [2] Васильев В.В., Мизайловский И.П., Сеиташев К.К. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 4. С. 836-839.
- [3] Пундур П.А., Шавалгин Ю.Г. // ЖПС. 1989. Т. 51. № 5. С. 843-844.
- [4] Pundur P.A., Shavalgin J.G., Gritsenko V.A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. Vol. 94. N 2. P. 107-112.
- [5] Барабан А.П., Климов И.В., Коморов П.П. // ФТТ. 1987. Т. 29. Вып. 11. С. 3459-3462.
- [6] Фок М.В. // Тр. ФИАН. 1972. Т. 59. С. 3-24.
- [7] Булавинов В.В., Тарантов Ю.А., Барабан А.П. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. Вып. 4. С. 235-238.
- [8] Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustinjak W.M. // Phys. Rev. 1965. Vol. 140. N 1A. P. 202-220.

С.-Петербургский университет

Поступило в Редакцию
24 сентября 1992 г.