

02

Электролюминесценция слоев Ta₂O₅, полученных методом молекулярного наслаивания

© А.П. Барабан, В.А. Дмитриев, В.Е. Дрозд, Ю.В. Петров, В.А. Прокофьев

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: esssec@gmail.com

Поступила в редакцию 11.10.2019 г.

В окончательной редакции 24.10.2019 г.

Принята к публикации 30.10.2019 г.

Показана возможность использования электролюминесценции для исследования структур Si-Ta₂O₅ и Si-SiO₂-Ta₂O₅ и получения информации об электронном строении слоя Ta₂O₅ и свойствах границы SiO₂-Ta₂O₅. Предложена модель электронного строения слоя Ta₂O₅, полученного методом молекулярного наслаивания, позволяющая объяснить вид спектрального распределения люминесценции независимо от способа ее возбуждения. Показано, что формирование слоя Ta₂O₅ на поверхности термически окисленного кремния сопровождается трансформацией в приповерхностной области SiO₂ и гашением полосы люминесценции в спектральной области 650 nm.

Ключевые слова: электролюминесценция, молекулярное наслаивание, спектральное распределение, электронное строение.

DOI: 10.21883/OS.2020.02.48964.282-19

1. Введение

Двухслойные диэлектрические слои, содержащие слой Ta₂O₅ на поверхности кремния, широко используются в современной твердотельной электронике в качестве подзатворных диэлектриков, элементов памяти, межслойной изоляции и т.д. [1,2]. При этом практически неизученными остаются строение и электронные свойства как самого слоя Ta₂O₅, так и области межфазовой границы диэлектрик-диэлектрик, в которой возможна модификация приповерхностной области диэлектриков при формировании второго диэлектрического слоя. При проведении подобных исследований хорошо зарекомендовали себя методы люминесценции, позволяющие получать информацию о свойствах и электронном строении слоистых структур [3–5].

Цель настоящей работы заключалась в выявлении особенностей электронного строения слоя Ta₂O₅ и области межфазовой границы SiO₂-Ta₂O₅, формируемой в процессе нанесения второго диэлектрического слоя путем использования метода электролюминесценции (ЭЛ) и привлечения результатов [6,7], полученных нами ранее с использованием методов катодолюминесценции (КЛ) и фотолюминесценции (ФЛ).

2. Методика эксперимента

В качестве объектов исследования были использованы структуры Si-Ta₂O₅ и Si-SiO₂-Ta₂O₅. Для синтеза слоев Ta₂O₅ использовался широко известный и апробированный нами ранее при синтезе диэлектрических слоев [8,9] метод молекулярного наслаивания (разновидность метода ALD). Рост пленок Ta₂O₅ осуществлялся либо на мо-

нокристаллических кремниевых пластинах (концентрация акцепторов $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) диаметром 100 mm, либо на пластинах с термическим слоем SiO₂ (окисление в „сухом“ кислороде при 1000°C, толщина окисла 50 nm) с использованием двух реагентов — хлорида тантала (TaCl₅) и воды. Для обеспечения высокой скорости роста синтез структур Si-Ta₂O₅ и структур Si-SiO₂-Ta₂O₅ осуществлялся на вращающуюся кремниевую подложку при температуре в диапазоне 180–250°C, температура испарителя хлорида тантала варьировалась в диапазоне 45–90°C. Толщины диэлектрических слоев определялись на сколе структур путем прямого измерения при помощи сканирующего ионного гелиевого микроскопа Zeiss ORION, а также контролировались методом эллипсометрии на длине волны 632.8 nm.

Спектры ЭЛ регистрировались при положительном потенциале кремниевой подложки в системе электролит-диэлектрик-полупроводник в диапазоне 250–800 nm на автоматизированной установке на базе светосильного монохроматора, выполненного по схеме Черни-Тернера с одной дифракционной решеткой 600 l/mm, в условиях, не приводящих к развитию пробоя и деградации окисного слоя [4]. В качестве электролита использовался водный раствор Na₂SO₄. Все измерения выполнены при температуре 293 K.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Электролюминесценция структур Si-Ta₂O₅

На рис. 1 приведен спектр ЭЛ структур Si-Ta₂O₅ с толщиной пленки диэлектрика 100 nm. Как вид-

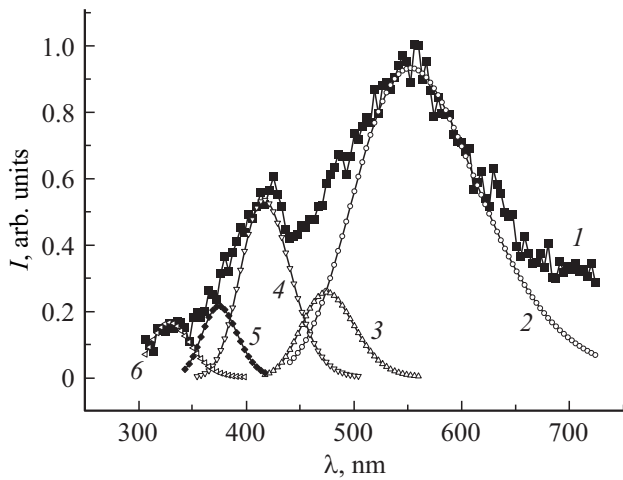


Рис. 1. Спектр ЭЛ (1) и его аппроксимация гауссовыми распределениями (2–6) структур Si-Ta₂O₅ (100 nm).

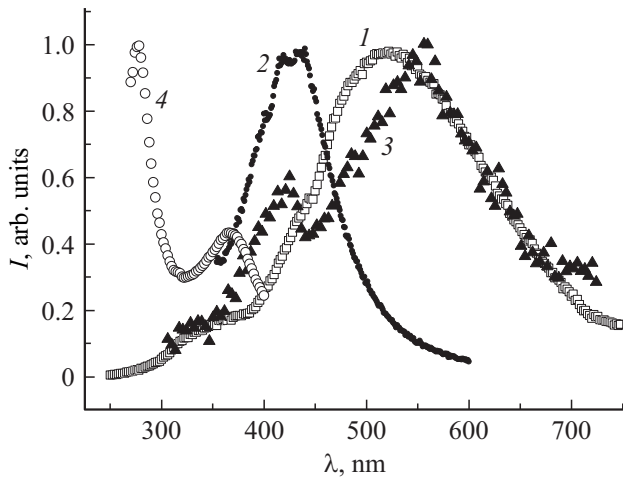


Рис. 2. Спектры КЛ (1), ФЛ (2), ЭЛ (3) и возбуждения ФЛ (4) в области 450 nm структур Si-Ta₂O₅ (100 nm).

но из рисунка, спектр содержит наиболее интенсивную полосу, положение максимума которой около 564 nm (2.2 eV), а также широкое распределение излучения в коротковолновой области спектра, которое позволяет предположить наличие нескольких перекрывающихся полос. Спектр ЭЛ структур Si-Ta₂O₅ аппроксимируется, как показано на рис. 1, набором гауссовых полос с положениями максимумов 2.20 eV (564 nm) (2), 2.60 eV (477 nm) (3), 3.00 eV (413 nm) (4), 3.30 eV (376 nm) (5) и 3.80 eV (326 nm) (6). Погрешность определения положения максимумов составила 0.05 eV. Необходимо отметить, что наличие характеристических полос излучения с максимумами при 380, 430, 475 и 540 nm в спектре ЭЛ слоев Ta₂O₅ было отмечено в работе [10].

На рис. 2 приведено сравнение спектра ЭЛ структур Si-Ta₂O₅ со спектрами КЛ, ФЛ и возбуждения фотолюминесценции, которые были получены нами ранее [6,7].

Наличие полос в спектрах люминесценции структур Si-Ta₂O₅

Полоса люминесценции, Положение максимума, nm (eV)	Наличие полосы в спектре люминесценции		
	ФЛ	КЛ	ЭЛ
564 (2.2)	–	+	+
477 (2.6)	+	+	+
443 (2.8)	+	–	–
413 (3.0)	+	+	+
376 (3.3)	+	+	+
326 (3.8)	–	+	+

Спектр ЭЛ слоев Ta₂O₅ на кремнии содержит тот же набор характеристических полос излучения, что и спектр КЛ слоев Ta₂O₅ на кремнии, описанный нами ранее [7]. Однако в спектре ЭЛ структур Si-Ta₂O₅ существенно меньше относительная интенсивность полосы излучения с максимумом при энергии 2.6 eV (477 nm). Анализ спектральных распределений показал, что в первом приближении все полученные спектры люминесценции структур Si-Ta₂O₅ независимо от способа ее возбуждения могут быть аппроксимированы единым набором гауссовых распределений, приведенным в таблице.

Сравнение спектров ЭЛ, КЛ и ФЛ показывает, что в спектрах КЛ и ЭЛ присутствует одинаковый набор полос, при этом в спектре ФЛ присутствует полоса 2.8 eV, которой нет в спектрах КЛ и ЭЛ, и отсутствуют полосы 2.2 и 3.8 eV. Наиболее логичным представляется связать наблюдаемые различия в спектрах с различными способами возбуждения люминесценции. Основным механизмом возбуждения в случае КЛ является ударное возбуждение — передача части энергии налетающего электрона электронам твердого тела. При этом также изменяется и квазиимпульс возбуждаемого электрона. Прямые переходы при возбуждении электронами требуют возбуждения фононов для компенсации потерь импульса возбуждающего электрона, поэтому представляются менее вероятными. В случае ЭЛ в слоях Ta₂O₅ ударное возбуждение центров люминесценции, которое является одним из основных механизмов возбуждения ЭЛ в случае слоев SiO₂ на кремнии [4,11], также может наблюдаться при условии, что электрон приобретает в приложенном электрическом поле на длине свободного пробега достаточную для возбуждения энергию. Помимо ударного возбуждения также возможно возбуждение ЭЛ за счет инжекции электронов и дырок в диэлектрический слой и их последующей рекомбинации с участием локализованных электронных состояний в запрещенной зоне Ta₂O₅. Однако совпадение набора полос в спектрах ЭЛ пленок пентоксида тантала на кремнии и на подслое диоксида кремния противоречит такому способу возбуждения, поскольку слой диоксида кремния препятствует инжекции дырок в слой Ta₂O₅. Таким образом, можно заключить, что как в случае КЛ, так и в случае ЭЛ

слоев Ta_2O_5 имеет место ударное возбуждение центров люминесценции электронами.

В случае ФЛ возбуждение подразумевает передачу энергии фотона электронам твердого тела. В этом случае изменение квазиимпульса представляется маловероятным, поскольку требует участия фононной подсистемы. Кроме того, в случае возбуждения фононами необходимо учитывать правила отбора в дипольном приближении, которые не действуют при возбуждении электронами. Исходя из этого можно предположить, что полосы 2.2 и 3.8 eV не возбуждаются в случае ФЛ либо из-за правил отбора, либо их возбуждение требует непрямых переходов. Относительно появления полосы 2.8 eV можно предположить, что ее возбуждение требует прямого перехода, поэтому не реализуется при возбуждении электронами. Наличие высокоэнергетической полосы в спектре возбуждения ФЛ, энергия которой соответствует ширине запрещенной зоны Ta_2O_5 4.4 eV [1,2], позволяет связать наблюдаемые полосы ФЛ с набором электронных состояний, энергетически расположенных в запрещенной зоне Ta_2O_5 . При этом возбуждение центров люминесценции с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны Ta_2O_5 , связывается с оптически стимулированным переходом электронов из валентной зоны Ta_2O_5 на соответствующий энергетический уровень с последующей излучательной релаксацией.

Таким образом, можно считать, что наличие дефектов (центров люминесценции) в окисном слое приводит к формированию набора энергетических уровней в запрещенной зоне пентоксида тантала, которые и проявляются в спектрах люминесценции независимо от способа ее возбуждения.

Рассматривая гипотезы о природе центров люминесценции в слоях Ta_2O_5 , отметим, что связать эти центры люминесценции с наличием в слоях Ta_2O_5 дефектов, связанных с дефицитом кислорода, не представляется возможным, так как отжиг структур при 200°C в атмосфере кислорода приводил к увеличению интенсивности КЛ, сохраняя вид спектрального распределения. Такое воздействие должно способствовать уменьшению концентрации таких дефектов, а его результат указывает на иную природу центров люминесценции, установление которой требует проведения дополнительных исследований.

3.2. Электролюминесценция структур Si-SiO₂-Ta₂O₅

Спектры ЭЛ для структур Si-SiO₂-Ta₂O₅ в условиях, не приводящих к деградации слоя Ta_2O_5 , приведены на рис. 3. Спектр ЭЛ структур Si-SiO₂-Ta₂O₅ представлял собой суперпозицию спектров ЭЛ слоя Ta_2O_5 и слоя SiO₂ с особенностями, обусловленными нанесением дополнительного слоя Ta_2O_5 : значительное уменьшение интенсивности полосы ЭЛ в области 650 nm (1.9 eV) и поглощение выходящего излучения в коротковолновой области спектра (рис. 3, b). При этом было установлено,

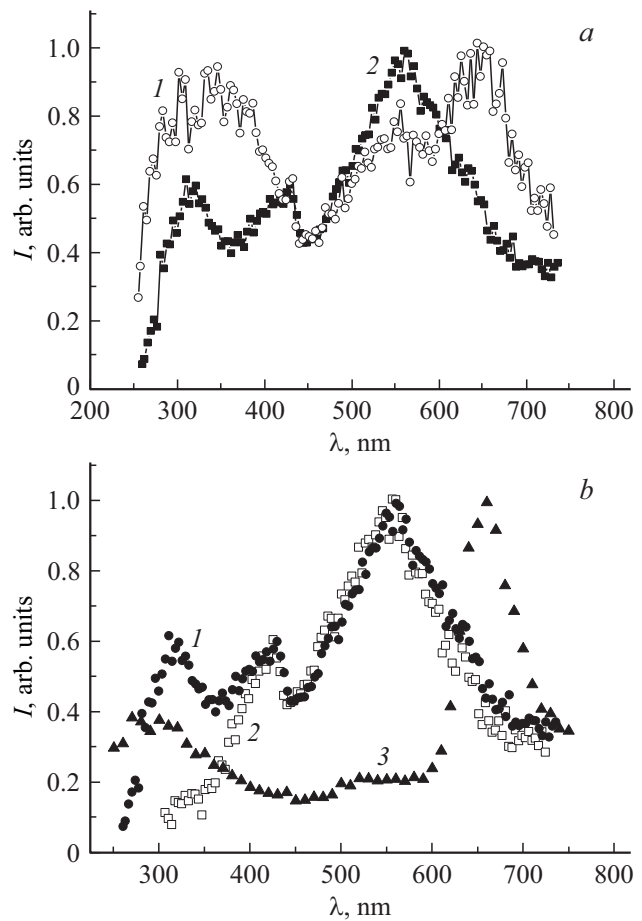


Рис. 3. (а) Спектры ЭЛ структур Si-SiO₂-Ta₂O₅ с различной толщиной слоя Ta₂O₅: 35 (1) и 100 nm (2), полученные в гальваностатическом режиме. (б) Спектры ЭЛ структуры Si-SiO₂-Ta₂O₅ (100 nm, кривая 1), структуры Si-Ta₂O₅ (100 nm, 2) и структуры Si-SiO₂ (50 nm, 3), полученные в условиях „слабого“ возбуждения: средняя напряженность поля в слое SiO₂ составляла 8 MV/cm.

что интенсивность полосы ЭЛ в области 650 nm уменьшается с увеличением толщины наносимого слоя Ta₂O₅ (рис. 3, a).

Для более детального выявления особенностей электролюминесценции слоистого диэлектрика было проведено сравнение нормированного спектра ЭЛ структур Si-SiO₂-Ta₂O₅ с нормированным спектром, полученным суммированием спектра ЭЛ структуры Si-Ta₂O₅ и спектра ЭЛ структуры Si-SiO₂ (рис. 4). Как видно из рисунка, дополнительных полос в спектре ЭЛ структур Si-SiO₂-Ta₂O₅, отсутствующих в спектрах ЭЛ Si-SiO₂ и Si-Ta₂O₅, в данном случае не наблюдалось.

Рассматривая полученные экспериментальные результаты, можно заключить, что в спектрах ЭЛ находят свое отражение процессы, протекающие при формировании двухслойных диэлектриков и прежде всего при формировании межфазовой границы (МФГ) диэлектрик-диэлектрик. Во всех рассмотренных случаях прежде всего можно отметить изменения концентрации и/или

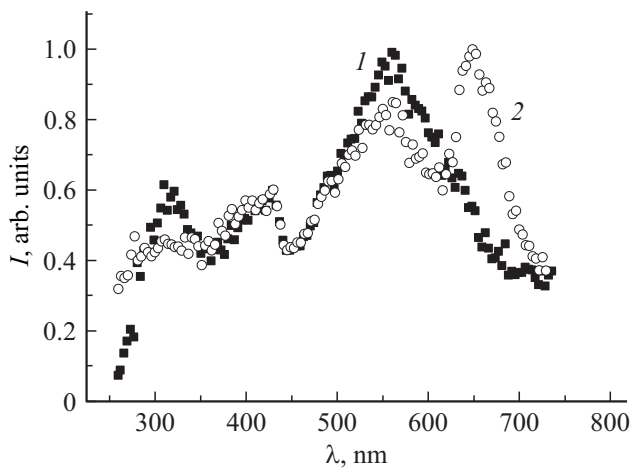


Рис. 4. Спектры ЭЛ структуры Si-SiO₂-Ta₂O₅ (100 nm, кривая 1) и смоделированный спектр (2).

свойств центров люминесценции 1.9 eV. Ранее была установлена связь центров ЭЛ 1.9 eV с наличием во внешнем слое SiO₂ силанольных групп [4,11,12]. Отсутствие данной полосы люминесценции в спектрах структур Si-SiO₂-Ta₂O₅ (рис. 3, 4) свидетельствует о существенной трансформации внешнего слоя SiO₂, связанной с почти полной диссоциацией силанольных групп. Тантал является гидридообразующим металлом и естественно предположить, что образующийся в процессе диссоциации водород расходуется на образование гидрида тантала (или гидроксида) в области МФГ диэлектрик-диэлектрик и/или в слое Ta₂O₅, прилегающем к поверхности SiO₂.

4. Заключение

1. Использование люминесцентных методов позволило получить информацию о наличии локализованных электронных состояний в запрещенной зоне Ta₂O₅, позволяющую эффективно интерпретировать результаты люминесцентных и электрофизических измерений.

2. Формирование двухслойных диэлектриков сопровождается образованием МФГ диэлектрик-диэлектрик со своими характерными особенностями. Неотъемлемым процессом формирования этой МФГ является диссоциация силанольных групп в приповерхностном слое SiO₂. В результате на границе диэлектриков формируется переходный слой, обладающий своими характерными свойствами, отличными от свойств входящих в структуру диэлектрических слоев, и способный в ряде случаев существенно влиять на электрофизические свойства структур полупроводник-слоистый диэлектрик.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ „Междисциплинарный центр по направлению нанотехнологии“ и „Инновационные технологии композитных наноматериалов“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Robertson J, Wallace R. // Mater. Sci. and Engin. 2015. R 88. P. 1.
- [2] Перевалов Т.В., Гриценко В.А. // УФН. 2010. Т. 180. № 6. С. 587.
- [3] Константинова-Шлезингер М.А. Люминесцентный анализ. М.: Физ.-мат. литература, 1961. 400 с.
- [4] Барабан А.П., Дмитриев В.А., Петров Ю.В. Электролюминесценция в твердотельных слоистых структурах на основе кремния. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2009. 195 с.
- [5] Yacobi B.G., Holt D.B. Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids. NY: Plenum Press, 1990. 292 p.
- [6] Baraban A.P., Dmitriev V.A., Prokofiev V.A., Drozd V.E., Filatova E.O. // Techn. Phys. Lett. 2016. V. 42. N 4. P. 341.
- [7] Baraban A.P., Dmitriev V.A., Drozd V.E., Prokofiev V.A., Samarin S.N., Filatova E.O. // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. P. 055307-5.
- [8] Drozd V.E., Baraban A.P., Nikiforova I.O. // Appl. Surf. Sci. 1994. V. 83. P. 583.
- [9] Барабан А.П., Селиванов А.А., Дмитриев В.А., Дрозд А.В., Дрозд В.Е. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 6. С. 13; Baraban A.P., Selivanov A.A., Dmitriev V.A., Drozd A.V., Drozd V.E. // Techn. Phys. Lett. 2019. V. 45. N 3. P. 255.
- [10] Sekido Y. // Electronics and Communications in Japan. Part 2. 1994. V. 77. N 6. P. 54.
- [11] Baraban A.P., Samarin S.N., Prokofiev V.A., Dmitriev V.A., Selivanov A.A., Petrov Y.V. // J. Luminesc. 2019. V. 205. P. 102.
- [12] Baraban A.P., Dmitriev V.A., Petrov Y.V., Timofeeva K.A. // Semiconductors. 2013. V. 47. N 13. P. 1711.