

Электронный парамагнитный резонанс и фотолюминесценция в пиролитических пленках нитрида кремния при ионном облучении аргоном и молекулярным азотом

© Е.С. Демидов, Н.А. Добычин, В.В. Карзанов, М.О. Марычев, В.В. Сдобняков[¶]

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603600 Нижний Новгород, Россия

(Получена 27 ноября 2008 г. Принята к печати 8 декабря 2008 г.)

При 293 К исследовались фотолюминесценция и электронный парамагнитный резонанс пиролитических пленок нитрида кремния, облученных ионами аргона или молекулярными ионами азота и отожженных при температурах 500–1100°С. Спектр поглощения свидетельствует о том, что широкая полоса фотолюминесценции в области 400–600 нм связана с электронными переходами между хвостами зон. Облучение ионами аргона с малыми дозами незначительно понижает интенсивность фотолюминесценции, а с большими дозами может после отжига при 800–900°С усиливать ее более чем в 2 раза. Вместе с тем облучение ионами азота приводит к значительному, более чем на порядок, уменьшению интегральной интенсивности фотолюминесценции. Наблюдалась корреляция изменения интенсивности фотолюминесценции и амплитуды спектров электронного парамагнитного резонанса при отжиге пленок нитрида кремния.

PACS: 61.72.Ww, 61.80.Jh, 78.55.Hx

1. Введение

Аморфный нитрид кремния (Si_3N_4) относится к наиболее важным изолирующим материалам микроэлектроники, используется в качестве подзатворного диэлектрика тонкопленочных полевых транзисторов, сохраняющих заряд слоев в системах энергонезависимой памяти металл/нитрид–оксид/кремний или как емкостный диэлектрик в устройствах динамической памяти, технологически применяется для диффузионной экранировки примесей [1–8]. Интерес к тонким слоям нитрида кремния как элемента памяти стимулировал изучение электронных свойств ловушек носителей заряда, которые исследовались с применением техники электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [1–5]. В основном наблюдались два вида парамагнитных центров. Это так называемые *K*-центры, которые интерпретируются как 3-координированный атом кремния с тремя соседними атомами азота, с фактором спектроскопического расщепления $g = 2.003$, шириной линии $\Delta H_{pp} = 12 \text{ Э}$ и являются наиболее важными глубокими ловушками как для электронов, так и для дырок [1–5]. Такая природа центра подтверждена результатами совместного анализа спектров ЭПР и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) [3,4]. Действие *K*-центра как ловушки электронов и дырок объясняется [4,5,8] отрицательной корреляционной энергией электронов на нем, т.е. он относится к так называемым *U*-центрам с метастабильным нейтральным состоянием. Позже были обнаружены так называемые парамагнитные *N*-центры с фактором $g = 2.0057$ и шириной линии $\Delta H_{pp} \approx 10 \text{ Э}$, которые появляются после сравнительно высокотемпературного отжига слоев аморфного нитрида кремния, содержащего водород, и относятся к 2-координированным атомам

азота, появляющимся в результате диссоциации *N–H*-центров. В последние годы тонкие слои нитрида кремния привлекают внимание возможностью создания совместимых с интегральной кремниевой технологией излучателей света [5–11]. Это обусловлено сравнительно высокими по квантовому выходу люминесцентными характеристиками материала в широком интервале длин волн от ближнего ультрафиолетового до ближнего инфракрасного излучения. Отмечается [4,10,11], что нитрид кремния Si_3N_4 с шириной запрещенной зоны $E_g = 5.3 \text{ эВ}$ более предпочтителен для электролюминесцентных приборов по сравнению с широкозонным ($E_g = 8.2 \text{ эВ}$) оксидом кремния SiO_2 , в котором слишком большая высота барьера в контакте с металлом затрудняет эффективную инжекцию электронов и дырок. В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) наблюдалось несколько полос в видимом диапазоне, интенсивность и энергетическое положение которых несколько различались в зависимости от способа осаждения пленок [5,6–8,10,11]. Однако чаще регистрировалась широкая полоса в области длин волн $\lambda = 450–600 \text{ нм}$ при комнатной температуре. Природа этой полосы до сих пор остается невыясненной. Высказывается предположение, что ФЛ связана с нестехиометрическими дефектами в нитриде кремния, в том числе с дефектом типа кремний–кремниевая связь (*Si–Si*) [6]. Изучение влияния термических обработок на свойства пленок аморфного нитрида кремния показало, что вакуумный отжиг при температурах выше 700°С приводит к резкому спаду интенсивности ФЛ, который наблюдался в пленках, синтезированных в присутствии либо водородсодержащего аммиака NH_3 при химическом осаждении из паровой фазы $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3$ [7], либо потока ионов водорода при электронно-лучевом осаждении кремния в потоке ионов азота [11]. Поэтому наблюдаемый спад связывается с удалением водорода

[¶] E-mail: Sdobnyakov@phys.unn.ru

и образованием болтающейся, как в N -центре, связи, действующей как центр безызлучательной рекомбинации. К сожалению, в этих работах не применялась техника спектроскопии ЭПР для проверки корреляции с возникновением при отжигах N -центров. Авторами [11] было показано, что в слоях гидрогенизированного нитрида кремния при вакуумном отжиге при температурах выше 800°C возникают нанокластеры кремния и люминесценция связана с электронными переходами в этих кластерах, а максимум спектра излучения определяется квантовыми размерными эффектами для электронов. Предпринимались, правда, немногочисленные попытки повлиять на ФЛ пленок нитрида кремния путем ионной имплантации химически активных и неактивных элементов. Получены интересные результаты. Авторы [6] исследовали влияние имплантации ионов Ge^+ с энергией $E = 150 \text{ кэВ}$ и ионов Ar^+ с энергией $E = 100 \text{ кэВ}$, дозами $5 \cdot 10^{15} - 4.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ на ФЛ пленок Si_3N_4 толщиной 300 нм , осажденных при 775°C на пластины монокристаллического кремния из газовой смеси $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3$. Было установлено, что имплантация аргона подавляет ФЛ, и это связывается с возникновением радиационных центров безызлучательной рекомбинации. Это подтверждается восстановлением интенсивности ФЛ в результате последующих отжигов при 600°C в атмосфере азота. Введение ионов германия не приводит к формированию нанокластеров германия, наведенная в результате имплантации ионов Ge^+ ФЛ связывается авторами [6] с рекомбинацией на связях атомов кремния и германия. Авторы [7] изучали влияние имплантации ионов Ar^+ с $E = 70 \text{ кэВ}$ в интервале доз $10^{12} - 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ на ФЛ пленок Si_3N_4 толщиной $75 - 100 \text{ нм}$, осажденных при 700°C также на пластины монокристаллического кремния из газовой смеси $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3$. Установлено, что интенсивность ФЛ постепенно спадает с ростом дозы ионов аргона, максимум ФЛ сдвигается в сторону меньших энергий. Также наблюдалось восстановление ФЛ при последующих отжигах. Спад ФЛ авторы связывают с генерацией вакансий, которые не являются центрами ФЛ. В работе [9] для активации ФЛ в области 550 нм применялась имплантация ионов редкоземельного элемента тербия Tb^{3+} . Было обнаружено, как и в аналогичных экспериментах с пленками SiO_2 , после облучения тербием и последующих отжигов в азоте при $800 - 1000^\circ\text{C}$ появление четырех пиков в интервале $470 - 625 \text{ нм}$, обусловленных электронными переходами внутри $4f$ -оболочки, причем после отжига при 1000°C эта ФЛ была много более интенсивной, чем в аналогично приготовленных пленках оксида кремния. Авторы связывают этот факт с переносом энергии от возбужденных дефектов нитрида кремния к ионам тербия, нитрид кремния отличается благоприятным для этого спектром излучения собственных дефектов. Тем не менее следует отметить, что влияние ионного облучения и других радиационных воздействий на люминесцентные свойства нитрида кремния изучены пока слабо.

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния ионной имплантации аргона в более широком по сравнению с [6,7] интервале доз и молекулярного азота с последующими термообработками на ФЛ и ЭПР пиролитических пленок нитрида кремния. Выбор ионов химически инертного аргона, как и в [6,7], мотивирован тем, что при их внедрении будут возникать радиационные дефекты со смещенными атомами. Еще совсем не изученное внедрение химически активных ионов азота интересно тем, что эти ионы могут образовывать химические связи в облучаемой пленке и создавать комплексы с дефицитом кремния.

2. Методика эксперимента

Пленки нитрида кремния были получены методом пиролиза из газовой смеси силана SiH_4 и аммиака NH_3 при температуре 900°C . Подложками служили термически окисленные пластины кремния КДБ-12. По данным эллипсометрии на приборе РНЕ-102 толщина пленок оксида составляла 650 нм , показатель преломления $n = 1.4$ близок к величине $n = 1.47$ для кварцевого стекла [12], толщина пленок нитрида кремния составляла 230 нм , их показатель преломления был $n = 2.02$, что близко к табличному значению для стехиометрического Si_3N_4 [13]. Отжиги проводились при температурах $T = 500 - 1100^\circ\text{C}$ с шагом 100°C в стандартной трубчатой печи в потоке сухого азота в течение 30 мин . Имплантация ионов аргона Ar^+ и ионизованных молекул азота N_2^+ проводилась на ускорителе ИЛУ-3. Энергия ионов была $E = 40 \text{ кэВ}$, плотность ионного тока $j \leq 10 \text{ мкА/см}^2$, интервал доз $\Phi = 10^{15} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Использовались ионные пучки молекулярного, а не атомарного азота. Среднепроецированные пробеги для аргона и молекулярного азота составляли ~ 70 и $\sim 80 \text{ нм}$ соответственно, поэтому все внедренные ионы были только в нитридной пленке и не попадали в подложку. Спектры ФЛ регистрировались на автоматизированной установке с аналого-цифровым преобразователем, в качестве приемника использовался фотомножитель R-928 Hamamatsu. Источником возбуждающего излучения служил азотный лазер, длина волны излучения 337 нм . Площадь светового пятна на образце составляла 1 мм^2 . Спектры отражения были получены на автоматизированном спектрофотометре Cary 6000 I. Все оптические измерения в данной серии экспериментов проводились при комнатной температуре. Спектры ЭПР снимались при комнатной температуре на автоматизированном спектрометре фирмы Bruker EMX+. Для улучшения соотношения сигнал/шум применялось многократное сканирование магнитного поля с последующим компьютерным усреднением.

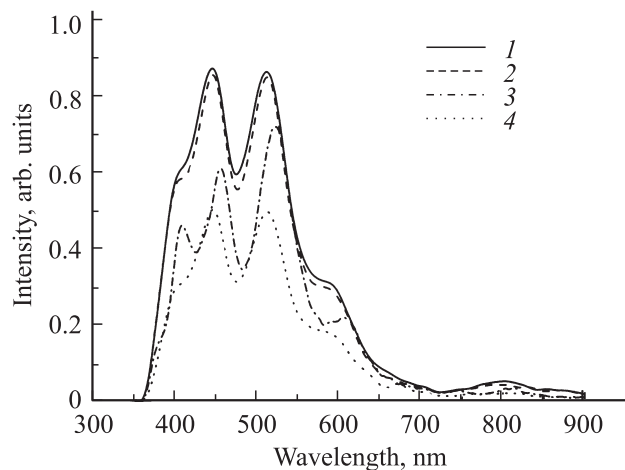


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции пленок нитрида кремния до отжига (1) и после отжига в потоке азота при $T = 900$ (2), 1040 (3) и 1130°C (4). При регистрации спектра 3 образец был повернут относительно оси на $\sim 30^\circ$.

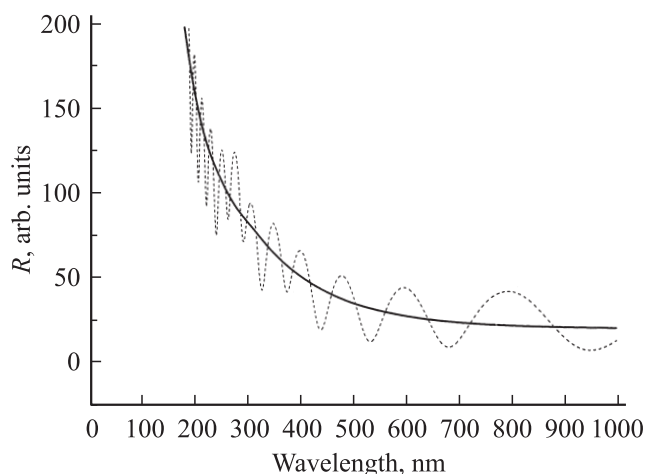


Рис. 2. Спектр отражения пленки нитрида кремния относительно алюминиевого зеркала (штриховая линия). Сплошная линия — спектр, усредненный по интерференционным осцилляциям.

3. Экспериментальные результаты

В исходных пленках нами наблюдалась характерная для аморфного нитрида кремния [5,6–8,10,11] широкая полоса ФЛ в диапазоне 400–600 нм. Этот спектр, искаженный интерференцией, показан на рис. 1 (кривая 1). Тот факт, что наблюдаемые пики связаны не с тонкой структурой ФЛ, а обусловлены интерференцией, подтверждается их смещением при повороте нормали образца относительно оптической оси регистрирующей системы, а также интерференционной картиной спектра отражения R (рис. 2). Положение интерференционных пиков согласуется с оценочными расчетами с учетом вышеприведенных данных для толщины и показателей преломления пленок оксида и нитрида кремния. Как и

в работе [6], при отжигах в интервале от 500 до 900°C спектр ФЛ не менялся, отжиги при больших температурах уменьшали интенсивность ФЛ (рис. 1).

На рис. 2 показан типичный для исследованных пленок спектр отражения. Здесь, как и в спектрах ФЛ, проявляется интерференция света, что уже отмечалось выше. Вид спектра свидетельствует о том, что в нитриде кремния имеются протяженные зонные „хвосты“ плотности электронных состояний, которые сужают оптическую щель материала до ~ 2 эВ. Мы считаем, как и авторы [14], что широкая полоса ФЛ с максимумом около 480 нм является собственной краевой люминесценцией, обусловленной переходами между зонными хвостами плотности состояний в сильно дефектном нитриде кремния. Ослабление ФЛ после отжигов при $T > 1000^\circ\text{C}$, вероятно, связано с упорядочением атомной структуры пленки и, как следствие, снижением плотности дефектных состояний в запрещенной зоне нитрида кремния.

В исходных образцах наблюдалась слабая одиночная линия ЭПР, близкая по форме к гауссовой, с фактором $g = 2.0052 \pm 0.0002$ и шириной $\Delta H_{pp} = (7 \pm 0.5)$ Э. Поскольку сверхтонкая структура не обнаруживалась, данный спектр связан с некими кремниевыми дефектами. В работе [14] наблюдались спектры с близкими параметрами в нитриде кремния при избытке кремния. Вполне возможно, что этим дефектом является азотная вакансия. Интенсивность линии почти не менялась в результате отжигов при 500 и 600°C , после термообработки при 700°C она ослаблялась в ~ 3 раза, а после отжигов при более высоких температурах уже была не видна на фоне шума. Ширина линии ΔH_{pp} и g -фактор в процессе отжигов в пределах погрешности оставались постоянными. Отжиг этих парамагнитных центров не влиял на ФЛ; возможно, что за спектр ответственны дефекты, возникшие на границе раздела с оксидом или на торцевых границах при скрайбировании пластины.

3.1. Облучение ионами Ar^+

Во всех образцах, облученных ионами аргона, наблюдался спектр ЭПР. При малых дозах спектр состоял из одиночной линии с параметрами, близкими к параметрам линии в исходных пленках, но интенсивность была значительно больше — в 10–100 раз в зависимости от дозы. С ростом дозы ширина линии ΔH_{pp} увеличивалась, эффективный g -фактор сдвигался к значению 2.004, она становилась несимметричной. Эти изменения свидетельствуют о том, что при облучении большими дозами наряду с азотными вакансиями формируются еще дефекты типа 3-координированного атома кремния (K -центр, $g = 2.003$) и 2-координированного атома азота (N -центр, спектр из трех линий с расщеплением по магнитному полю ~ 30 Э и $g = 2.0057$) [2]. После термообработки при 500°C линия становилась симметричной и сужалась, ее интенсивность снижалась более чем на порядок,

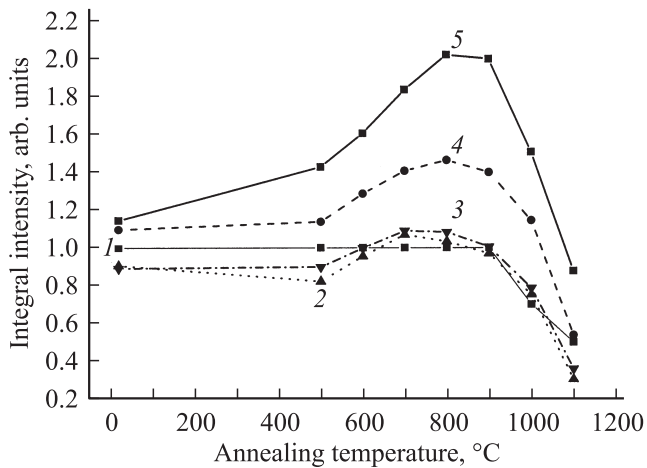


Рис. 3. Интегральные интенсивности ФЛ пленок нитрида кремния, облученных ионами Ag^+ и отожженных при температурах $T = 500\text{--}1100^\circ\text{C}$. Доза облучения Φ , см^{-2} : 1 — 0 (необлученная пленка), 2 — $3 \cdot 10^{15}$, 3 — 10^{16} , 4 — $3 \cdot 10^{16}$, 5 — 10^{17} .

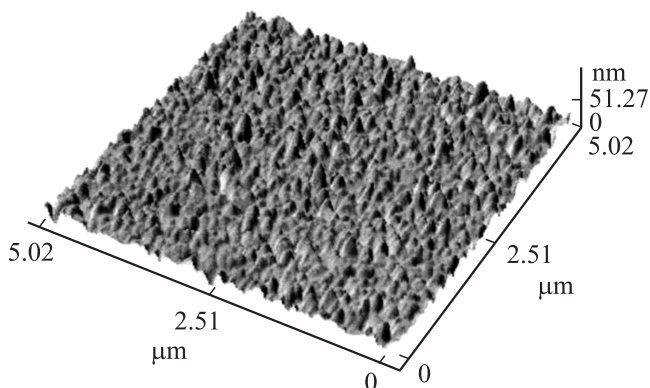


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности пленки нитрида кремния после облучения ионами Ag^+ .

параметры приближались к исходным, т.е. отжиг при 500°C оказывался достаточным для устранения K - и N -центров, образующихся при имплантации. Отжиги при более высоких температурах не меняли g -фактор и ΔH_{pp} , интенсивность заметно снижалась. После отжига при 800°C спектральная линия была неразличима на уровне шумов.

Вид спектра ФЛ после облучения аргоном не изменялся, его интенсивность незначительно уменьшалась. Однако после отжигов интенсивность возрастала, причем в образцах, облученных с $\Phi = 10^{17} \text{см}^{-2}$, после отжига при 800°C оказывалась в ~ 2 раза больше по сравнению с исходными образцами (рис. 3). Последнее кажется неожиданным и отличается от выводов, сделанных в работе [6], где интенсивность ФЛ после внедрения ионов аргона только ослаблялась, а последующие отжиги лишь приближали ее к исходному уровню. Превышение уровня ФЛ в отожженных образцах над исходным мо-

жет быть связано с блистерованием аргона: при дозах $\sim 10^{17} \text{см}^{-2}$ внедренный аргон образует пузырьки (блистеры), термообработка приводит к испарению аргона, отжигу дефектов, а поверхность пленки оказывается неровной из-за „сдувшихся“ блистеров. Это способствует повышению эффективности возбуждающего излучения из-за многократных внутренних отражений. Вывод, что здесь имеет место блистерование, подтверждается результатами АСМ-исследований (рис. 4).

3.2. Облучение ионами N_2^+

Как и в случае облучения пленок ионами аргона, облучение ионами азота приводило к увеличению интенсивности спектра ЭПР. При минимальной дозе параметры спектра совпадали с параметрами линии в исходных образцах, а интенсивность была больше почти на порядок. С ростом дозы интенсивность монотонно возрастала еще примерно на порядок, линия уширялась до 11 Э, становилась несимметричной, а эффективный g -фактор сдвигался к значению 2.0055. Здесь, по-видимому, как и в случае внедрения аргона, возникают центры с оборванными связями кремния и азота, но K -центров появляется меньше, на что указывает сдвиг эффективного g -фактора в сторону больших значений. Это представляется вполне закономерным, поскольку азот в отличие от аргона может встраиваться в матрицу нитрида кремния, создавая комплексы с дефицитом кремния и незавершенными связями азота. При отжигах эти спектры изменялись примерно так же, как и в случае внедренного аргона, и после термообработки при 800°C ЭПР не наблюдался.

Результаты изменения люминесцентных свойств пленок нитрида кремния под действием имплантации азота с различными дозами и последующих отжигов приведены на рис. 5. После внедрения азота вид спектра ФЛ не

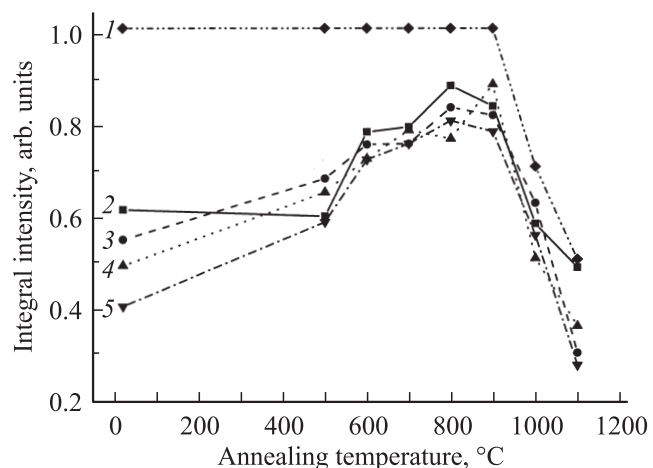


Рис. 5. Интегральные интенсивности ФЛ пленок нитрида кремния, облученных ионами N_2^+ и отожженных при температурах $T = 500\text{--}1100^\circ\text{C}$. Доза облучения Φ , см^{-2} : 1 — 0 (необлученная пленка), 2 — 10^{15} , 3 — $3 \cdot 10^{15}$, 4 — 10^{16} , 5 — $3 \cdot 10^{16}$.

изменялся, но интегральная интенсивность оказывалась ниже по сравнению с исходными пленками, причем ослабление было тем существеннее, чем выше доза. Термические отжиги приводили к увеличению интенсивности ФЛ, но исходный уровень не достигался. На этих образцах блистерования не наблюдалось. Вероятно, имплантация азота приводит к тому, что обогащение материала пленок азотом подавляет оптически активные центры или часть центров безызлучательной рекомбинации, созданных при внедрении, не „залечивается“ при отжигах. Максимум интенсивности ФЛ достигается после отжига при 700, 800°С, когда нет парамагнитных центров, а обработка при более высоких температурах уменьшает квантовый выход люминесценции, как и в случае образцов, облученных аргоном.

4. Заключение

Исследованы спектры ФЛ и ЭПР при комнатной температуре пленок Si₃N₄, полученных пиролитическим методом, в зависимости от дозы облучения ионами аргона, азота и температуры отжига. Наблюдаемая широкая полоса ФЛ в области 400–600 нм связана с электронными переходами между хвостами зон. Влияние имплантации Ar⁺ на спектр ФЛ зависит от дозы. Внедрение Ar⁺ в малых дозах ($\Phi \leq 10^{16} \text{ см}^{-2}$) незначительно ослабляет интенсивность ФЛ, а в больших дозах ($\Phi \geq 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) может усиливать более чем в 2 раза. Облучение N₂⁺ приводит к значительному, более чем на порядок, ослаблению интегральной интенсивности ФЛ. Это может быть связано с подавлением оптически активных центров при избытке азота или с тем, что возникшие при внедрении азота центры безызлучательной рекомбинации полностью не „залечиваются“ при отжигах.

Работа выполнялась при поддержке гранта РФФИ (проект р-Повольжье-а, 08-02-97044) и программы Рособразования (проект РНП 2.1.1.933).

Список литературы

- [1] D.T. Krick, P.M. Lenahan, J. Kanicki. Phys. Rev. B, **38** (12), 2826 (1988).
- [2] W.L. Warren, P.M. Lenahan, S.E. Curry. Phys. Rev. Lett., **65** (2), 207 (1990).
- [3] W.L. Warren, P.M. Lenahan. Phys. Rev. B, **42** (3), 1773 (1990).
- [4] W.L. Warren, J. Kanicki, J. Robertson, E.N. Poindexter, P.J. McWhorter. J. Appl. Phys., **74** (6), 4034 (1993).
- [5] S.V. Deshpande, E. Gulari. S.W. Brown, S.C. Rand. J. Appl. Phys., **77**, 15 (1995).
- [6] И.Е. Тыщенко, В.А. Володин, Л. Реболе, М. Фельсков, В. Скорупа. ФТП, **33**, 559 (1999).
- [7] Kwang Soo Seol, Tsuyoshi Futami, Takashi Watanabe, Yoshimichi Ohki, Makoto Takiyama. J. Appl. Phys., **85**, 9 (1999).
- [8] G. Pacchioni, D. Erbetta. Phys. Rev. B, **60** (18), 12 617 (1999).

- [9] Zhizhong Yuan, Dongsheng Li, Minghua Wang, Peiliang Chen, Daoren Gong, Lei Wang, Deren Yang. J. Appl. Phys., **100**, 083 106 (2006).
- [10] Rui Huang, Kunji Chen, Peigao Han, Hengping Dong, Xiang Wang, Deyuan Chen, Wei Li, Jun Xu, Zhongyuan Ma, Xinfan Huang. Appl. Phys. Lett., **90**, 093 515 (2007).
- [11] M. Molinari, H. Rinnert, M. Vergnat. J. Appl. Phys., **101**, 123 532 (2007).
- [12] *Таблицы физических величин*. Справочник, под ред. И.К. Кикоина (М., Мир, 1976) с. 635.
- [13] В.И. Белый, Л.Л. Васильева, В.А. Гриценко и др. *Нитрид кремния в электронике*, под ред. А.В. Ржанова (Новосибирск, Наука, 1982).
- [14] D. Jousse, J. Kanicki, J.H. Stathis. Appl. Phys. Lett., **54**, 1043 (1989).

Редактор Л.В. Шаронова

Electron spin resonance and photoluminescence of pyrolytic silicon nitride films at ion irradiation with argon and molecular nitrogen

E.S. Demidov, N.A. Dobychnin, V.V. Karzanov, M.O. Marychev, V.V. Sdobryakov

N.I. Lobachevsky State University of Nizhnii Novgorod, 603600 Niznii Novgorod, Russia

Abstract Photoluminescence and electron spin resonance at 293 K of pyrolytic silicon nitride films irradiated with argon and molecular nitrogen ions and annealed at the temperatures 500–1100°С were investigated. The absorbance spectrum indicated that a broad photoluminescence band at 400–600 nm originated from electron transitions between the band tails. The low-dose argon ion introduction reduced insignificantly the photoluminescence intensity, whereas the high ion doses made it more than 2 times higher. Moreover, irradiation with nitrogen ions produced significant enhancement of the photoluminescence integral intensity to more than one order of magnitude. Correlation between the photoluminescence intensity behavior and the electron spin resonance spectra upon annealing of the silicon nitride films was observed.