

06.3

© 1990

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ 4.3–4.6 эВ В АМОРФНЫХ СЛОЯХ НИТРИДА И ОКСИНИТРИДА КРЕМНИЯ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Ю.Г. Ш а в а л г и н, П.А. П у н д у р

В настоящее время, несмотря на широкое применение аморфных слоев нитрида кремния  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  в изделиях твердотельной электроники, данные о природе локальных состояний в запрещенной зоне  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  носят по большей части предположительный характер [1–3].

Ранее авторами [2] была высказана гипотеза о возможной ответственности дефекта типа  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$  за эффект памяти в  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Нами в ряде работ [3, 4] обсуждалась природа собственных дефектов в  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$ .

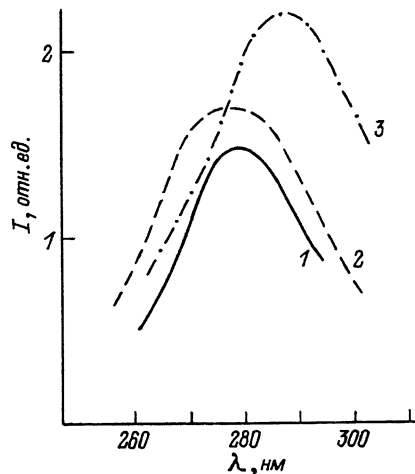
Настоящая работа посвящена изучению катодолюминесценции (КЛ) в слоях  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$  с целью установления природы собственных дефектов, обуславливающих наличие излучательных переходов в этих слоях.

Нами проведены спектрально-кинетические исследования КЛ  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$  переменного состава. Слои  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  на кремнии синтезировались следующими способами: а – аммонолизом тетрахлорида кремния в РПД,  $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3 = 1/10$ ,  $T_{\text{синт}} = 850^\circ\text{C}$  (образец 1); б – аммонолизом моносилана кремния в РПД,  $\text{SiH}_4/\text{NH}_3 = 1/20$ ,  $T_{\text{синт}} = 800^\circ\text{C}$  (образец 2); в – аммонолизом моносилана кремния в РАД,  $\text{SiH}_4/\text{NH}_3 = 1/400$ ,  $T_{\text{синт}} = 850^\circ\text{C}$  (образец 3). Слои  $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$  синтезировались в РПД в реакции  $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 + \text{O}_2$  аналогично [5]. Состав исследованных слоев  $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$  изменялся в диапазоне от  $\text{SiN}_{1.19}\text{O}_{20}$  до  $\text{SiN}_{0.78}\text{O}_{0.82}$  (состав определен, используя измеренный нами эллипсометрически коэффициент преломления  $n$  и данные по исследованию рентгеновских фотоэлектронных спектров  $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$  в [6]).

Спектры КЛ исследовались на установке, описанной в [4]. Кинетику затухания КЛ измеряли, используя методику, предложенную в [7]. ИК спектры  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  измерялись на спектрофотометре типа *SPECORDM 80*.

Проведенные нами исследования показали, что для спектров КЛ слоев  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , синтезированных различными способами, характерна полоса с максимумами в районе 270–290 нм (4.6–4.3 эВ). В дальнейшем для краткости ее будем обозначать А-полосой. Отметим также, что в спектрах электролюминесценции авторы [8], исследовавшие слои  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , полученные аммонолизом силана кремния в РПД, наблюдали полосу ЭЛ с максимумом при 4.5 эВ.

Рис. 1. Спектры КЛ А-полосы в  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . 1 - (образец 1), 2 - (образец 2), 3 - (образец 3). Энергия возбуждающих электронов 3 эВ, ток на образце 20 мкА,  $T = 300$  К.



Наличие А-полосы в спектрах КЛ  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (рис. 1) мы связываем с внутрицентровыми переходами в дефекте типа  $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$  между  $\sigma^*$ -антисвязывающей и  $\sigma$ -связывающей орбиталью этого дефекта.

Остановимся кратко на результатах, полученных нами, а также на данных других авторов, подтверждающих это предположение. Теоретические расчеты локальных состояний для собственных дефектов  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  показывают [1, 9], что состояния, обусловленные  $\sigma$ -связывающими орбиталями дефекта  $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ , лежат в запрещенной зоне  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и отстоят от верха валентной зоны на 0.1–0.5 эВ. Авторами [1] показывается, что  $\sigma^*$ -орбитали дефекта типа  $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$  дают состояния, лежащие в зоне проводимости  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  вблизи дна зоны  $E_C$ . Недавние расчеты плотности электронных состояний в  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  [10], показали, что связь  $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$  дает уровни в запрещенной зоне  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  вблизи верха валентной зоны и дна зоны проводимости, отвечающих соответственно связывающим и антисвязывающим состояниям этого дефекта. Ширина запрещенной зоны в  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  составляет  $E_g \approx 5.1$  эВ [11]. Таким образом, основываясь на выше упомянутых расчетах дефекта  $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ , характерный энергетический зазор между локализованными состояниями, обусловленными  $\sigma^*$  и  $\sigma$ -орбиталями дефекта  $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ , может составлять 4.6–5 эВ, что сопоставимо с энергией квантов света излучаемых при переходах, наблюдаемых в спектрах КЛ  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (рис. 1).

Как видно из рис. 1, А-полоса в РАД-нитриде несколько сдвинута в более длинноволновую область. Этот сдвиг, возможно, связан с ростом содержания водорода в слоях РАД-нитрида (образец 3) по сравнению с РПД-нитридом (образец 1). Согласно [12], концентрация  $\text{Si}-\text{H}$  связей в РАД-нитриде составляет  $1.3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , что на порядок выше концентрации этой же связи в РПД-нитриде. Концентрация  $\text{N}-\text{H}$  связей в РАД-нитриде в два раза больше, чем в РПД-нитриде и составляет  $5.8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . О возможной связи водорода с атомом кремния, принадлежащим дефекту  $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ , упоминалось в работе [13] по данным ИК спектроскопии слоев  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{H}$ . Присутствие водорода в ближайшем окружении дефекта  $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$  может приводить к изменению длины связи  $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ , что в свою очередь отражается на энергетических характеристиках этого дефекта.

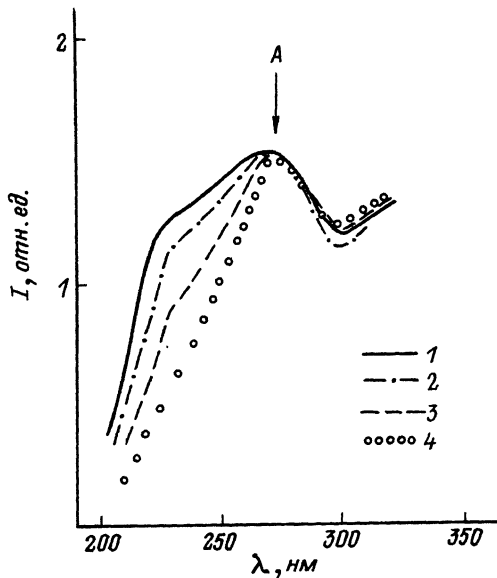
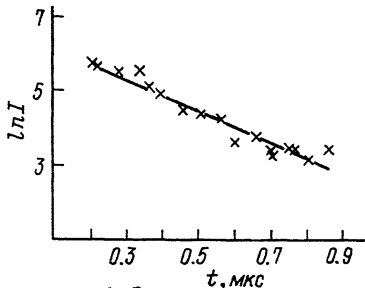


Рис. 2. Спектры КЛ  $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$ . 1 -  $\text{SiN}_{0.78}\text{O}_{0.92}$ , 2 -  $\text{SiN}_{1.06}\text{O}_{0.41}$ , 3 -  $\text{SiN}_{1.19}\text{O}_{0.20}$ , 4 -  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Энергия возбуждающих электронов 2.5 кэВ, ток на образец 30 мкА,  $T = 300$  К.

Интенсивность А-полосы в РАД-нитриде выше, чем в РПД-нитриде (рис. 1), что обусловлено более высокой концентрацией дефектов  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$  в РАД-нитриде. Это подтверждают и данные работы [1], в которой авторы указывают на то, что концентрация дефектов  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$  больше в слоях  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  с более высоким содержанием водорода, и их число может достигать  $10^{21}\text{-}10^{22}\text{см}^{-3}$ .

Высокотемпературная термообработка (т/о)  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (образец 1) в атмосфере Ar при  $T = 900$  °С в течение 1 ч приводит к усилению интенсивности А-полосы примерно в два раза, это свидетельствует о росте концентрации дефектов  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$  под действием т/о. Этот результат согласуется с данными работы [14], в которой авторы, исследуя кинетику выделяемых газов из слоев  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  при высокотемпературных обработках, показывают, что под действием т/о происходит удаление водорода и азота из слоев и наблюдается увеличение концентрации связей  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ . Проведенные нами исследования ИК спектров  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  показали, что упомянутая выше т/о образца 1 приводит к уменьшению поглощения в полосе при  $850\text{ см}^{-1}$ , связанной с валентными колебаниями Si-N связи. Таким образом, естественно предположить, что рост концентрации дефектов типа  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$  под действием т/о обусловлен связыванием некоординированных атомов  $\equiv\text{Si}'$ , образующихся при разрыве Si-N связей.

Рис. 3. Кинетика затухания А-полосы в  $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$  при  $T = 300 \text{ K}$ .



Исследования КЛ в слоях  $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$  показали, что для  $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$  также характерна А-полоса с максимумом в районе 270–280 нм (4.6–4.4 эВ) (рис. 2). Отметим также, что нами ранее наблюдалась полоса КЛ в  $\alpha\text{-SiO}_2$  с максимумом в районе 4.6 эВ [15]. Положение максимума А-полосы (рис. 2), а также ее интенсивность, практически не зависят от состава исследуемых слоев. Как известно [6], по мере роста содержания кислорода,  $E_g$  в  $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$  монотонно растет. В нашем случае изменение состава  $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$  соответствовало (согласно измеренному коэффициенту преломления  $n$  и данным [6] по оптическому поглощению в  $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$  переменного состава) росту  $E_g$  в  $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$  по крайней мере на 1 эВ. Это указывает на то, что излучательные переходы, обуславливающие наличие А-полосы, не зависят от краев разрешенных зон, что подтверждает внутрицентральной характер этих переходов. На внутрицентральной характер переходов указывает и проведенные нами кинетические исследования А-полосы, которые показали, что кинетика затухания А-полосы в районе 4.6–4.3 эВ носит экспоненциальный характер с  $\tau \approx 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ с}$  (рис. 3).

Таким образом, полученные нами результаты и анализ литературных данных доказывают, что излучательные переходы, обуславливающие полосу КЛ при 4.6–4.3 эВ в слоях  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$ ,  $\alpha\text{-SiO}_2$ , носят внутрицентральной характер и, возможно, связаны с дефектом  $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ , который является одним из характерных дефектов структуры в этих материалах.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] R o b e r t s o n J., R o w e l l M. // J. Appl. Phys. 1984. V. 44. N 4. P. 415–417.
- [2] Гриценко В.А., Пундур П.А. // ФТТ. 1983. Т. 25. В. 5. С. 1560–1562.
- [3] P u n d u r P. A., S h a v a l g i n J. G., G r i t s e n k o V. A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. V. 94. P. k107–k112.
- [4] Пундур П.А., Шавалгин Ю.Г. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. 1985. № 2. С. 58–61.
- [5] Гиновкер А.С., Гриценко В.А., Диковская И.Д. и др. // ЭТ. Сер. Материалы. 1978. Вып. 7. С. 53–58.
- [6] Бригов И.А., Гриценко В.А., Костиков Ю.П. и др. Состав, строение, электронная структура и перенос заря-

да в аморфном оксинитриде кремния. Препринт ИФП СО АН СССР. Новосибирск, 1985. 55 с.

- [7] J a n s o n J.L., R a c h k o J.A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1979. V. 53. P. 121-126.
- [8] Барабан А.П., Климов И.В., Коноров П.П. // ФТТ. 1987. Т. 29. Вып. 11. С. 3459-3461.
- [9] M a r t i n-M o r e n o l., M a r t i n e z E., V e r g e s J.A., Y n d u r a i n F. // Phys. Rev. B. V. 35. N 18. P. 9683-9692.
- [10] Дидинчук В.А., Петухов А.Г., Радчик А.В. Тез. докл. IX Всесоюз. симп. „Электронные процессы на поверхности и в тонких слоях полупроводников“. Ч. 1. Новосибирск, 1988. С. 143.
- [11] B a u e r J. // Phys. Stat. Sol. (a). 1979. V. 39. P. 411-420.
- [12] V a s i l e v V.V., M i k h a i l o v s k i i L.P., S v i t a s h e v K.K. // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. V. 95. N 1. P. k37-k42.
- [13] Лусовскую Г. // Sol. St. Comm. 1979. V. 29. P. 571-576.
- [14] Храмова Л.В., Чусова Т.П., Гриценко В.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. мат. 1987. Т. 23. № 1. С. 73-76.
- [15] Пундур П.А., Воронкова Г.М., Шавалгин Ю.Г. // МЭ. 1986. Т. 15. В. 6. С. 557-558.

Поступило в Редакцию  
25 июля 1989 г.