

02; 05; 06.3

© 1991

ВЗАИМОСВЯЗЬ ИЗМЕНЕНИЙ СОСТАВА И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АМОРФНЫХ СЛОЕВ ОКСИНИТРИДА КРЕМНИЯ

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

Интерес к изучению взаимосвязи изменений состава и спектроскопических свойств аморфных слоев оксинитрида кремния вызван прежде всего необходимостью изучения природы происходящих при варьировании состава изменений спектра локальных состояний в этом материале, т.к. последние определяют характеристики приборов твердотельной электроники и оптоэлектроники, при создании которых слои оксинитрида кремния находят все большее применение [1, 2].

В настоящей работе проведены исследования катодолюминесценции (КЛ) аморфных слоев оксинитридов кремния различных составов.

Изучались слои оксинитрида кремния $a-Si_xNyO_z$, содержащие избыточный кремний, которые были получены в реакции $SiH_4 + NH_3 + H_2O$ (режимы синтеза данных образцов приведены в таблице 1, C_p — парциальное давление паров H_2O в реакторе).

Методика измерения спектров КЛ описана в работе [3].

Толщина и коэффициент преломления исследуемых образцов определялись эллипсометрически, используя эллипсометр ЛЭФ-2 ($\lambda = 632.8$ нм).

Спектры катодолюминесценции слоев $a-Si_xNyO_z$ показаны на рис. 1 и 2. Полученные спектры КЛ исследуемых образцов разлагались с помощью ПЭВМ на элементарные полосы, имеющие гауссову форму и максимумы которых лежат при 4.25–4.55 эВ (E_1), 3.15–3.4 эВ (E_2), 2.65–2.7 эВ (E_3) (параметры разложения приведены в таблице, режимы измерения спектров КЛ: $E_B = 1.5$ кэВ, $I = 12$ мкА).

Полученные результаты свидетельствуют о заметном влиянии условий синтеза (варьирование которых приводит к изменению состава слоев $a-Si_xNyO_z$) на люминесцентные характеристики исследуемых образцов, что выражается в изменении спектрального положения полос излучения (E), интенсивности (I) и их полуширины (H).

Остановимся подробнее на природе этих изменений. Ранее нами было показано [4], что в спектрах КЛ $a-Si_3N_4$ и $a-SiNxOy$ присутствует полоса излучения при 4.4–4.6 эВ, которая обусловлена электронными переходами между локальными уровнями, сформированных антисвязывающими и связывающими состояниями дефекта $Si - Si$ и отстоящих, согласно [5–7], от краев разрешенных зон

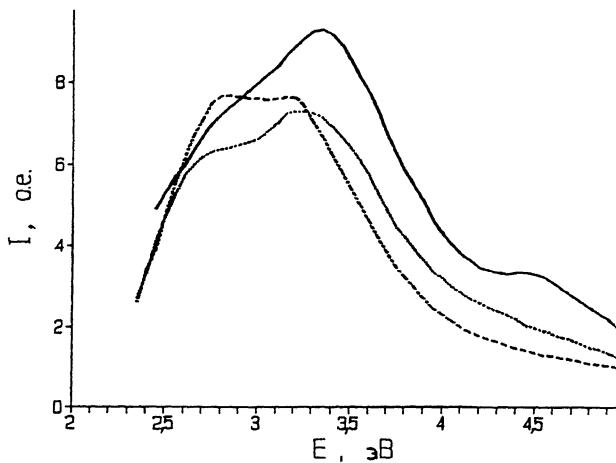


Рис. 1. Спектры КЛ слоев $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$: 1, 2, 3 - образцы $N1$, $N2$, $N3$.

приблизительно на 0.1–0.5 эВ (ширина запрещенной зоны E_g в $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ составляет 4.7–5.1 эВ [1, 6]). В исследованных нами слоях $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$, синтезированных при $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4 = 5$, также наблюдается полоса излучения при 4.5 эВ (рис. 1). По мере уменьшения R от 5 до 1 при синтезе (переход от образцов 1 – 2 – 3) максимум полосы КЛ при 4.5 эВ сдвигается в сторону меньших энергий с одновременным уширением и уменьшением ее интенсивности (см. табл.). В то же время известно [1], что слои нитрида кремния, синтезируемые при $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4 < 10$, обогащаются сверхстехиометрическим кремнием. В нашем случае изменение R от 5 до 1 при синтезе слоев $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ (образцы 1; 2; 3; содержание атомов кислорода в этих образцах, согласно данным по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [8] и эллипсометрических измерений коэффициента преломления, не более 4 ат.%) также приводит к обогащению этих пленок кремнием, на что указывает и рост коэффициента преломления (см. табл.). Это позволяет связать наблюдаемый длинноволновый сдвиг и уширение обсуждаемой полосы КЛ (см. рис. 1, табл.) с уширением локальных уровней, обусловленных состояниями дефекта $\text{Si}-\text{Si}$, в зоны при росте избыточного кремния в пленках. Так как локальные уровни, отвечающие антисвязывающим и связывающим орбиталам дефекта $\text{Si}-\text{Si}$, расположены вблизи краев разрешенных зон, то при их уширении возрастает доля делокализованных состояний этого дефекта по которому возможен пространственный перенос носителей заряда. Соответственно уменьшается доля локализованных состояний, отвечающих дефекту $\text{Si}-\text{Si}$ и обуславливающих электронные переходы с энергией 4.25–4.5 эВ и, как следствие этого, снижение интенсивности данной люминесценции в $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ при

№ образца	1	2	3	4	5	6
$R = NH_3 / SiH_4$	5	3	1	5	3	1
C_{H_2O} , ПА	7	6	4	257	256	254
n	1.93	1.93	1.98	1.76	1.77	1.76
E_1 , эВ	4.5	4.3	4.25	4.55	4.45	4.5
E_2 , эВ	3.35	3.25	3.15	3.4	3.3	3.2
E_3 , эВ	2.65	2.6	2.65	2.7	2.65	2.65
I_1 , о. е.	3.1	2	1.5	3.2	2.5	2.15
I_2 , о. е.	8.85	6.7	7.1	6.65	8.6	6.3
I_3 , о. е.	4.3	3.8	3.4	5.4	6.35	4.25
H_1 , эВ	1.15	1.5	1.55	1.15	1.55	1.55
H_2 , эВ	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	1
H_3 , эВ	0.65	0.55	0.48	0.6	0.65	0.48

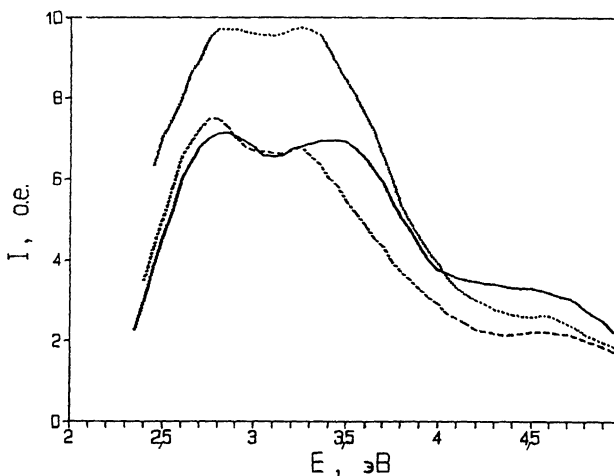


Рис. 2. Спектры КЛ слоев $a-Si_xNyO_z$: 4, 5, 6 - образцы N4, N5, N6 (содержание атомов кислорода в данных образцах не менее 20 ат. % [1]).

при обогащении этих слоев кремнием (см. табл., переход от образца 1 - 2 - 3). Обсуждаемый эффект в слоях $a-Si_xNyO_z$ с более высоким содержанием кислорода (образцы 4, 5, 6) проявляется меньше, т.к. глубина залегания локальных уровней, обусловленных состояниями дефекта $Si-Si$, больше в этих слоях, вследствие увеличения E_g при обогащении пленок кислородом [1, 8].

Второй из характерных полос, присутствующих в спектрах КЛ $a-Si_xNyO_z$, является полоса излучения при 3.15-3.4 эВ (E_M). Положение максимума данной полосы обнаруживает корреляцию с изменением условий синтеза пленок. Так, при обогащении пленок кремнием достигаемом уменьшением R при синтезе (переход от образцов 1 - 2 - 3, либо 4 - 5 - 6), максимум ее сдвигается в сторону меньших энергий (рис. 1, 2, табл.). Ранее нами было показано [3], что в спектрах люминесценции $a-Si_3N_4$ также присутствует полоса излучения при 3.2-3.6 эВ, которая обусловлена рекомбинацией свободных электронов (дырок) с локализованными дырками (электронами) на ловушках, ответственных за эффект памяти в этом материале. В рамках данной модели энергия максимума данной люминесценции E_M соответствует разнице $E_g - E_t^{e,h}$, где $E_t^{e,h}$ - глубина залегания вышеупомянутых заполненных электронных и дырочных ловушек в $a-Si_3N_4$ ($E_t^{e,h} \cong 1.2-1.5$ эВ [1, 2]). Таким образом, длинноволновый сдвиг максимума данной люминесценции в слоях $a-Si_xNyO_z$ (образцы 1-2-3, 4-5-6) естественно связать с уменьшением разницы $E_g - E_t^{e,h}$ ($E_M \cong E_g - E_t^{e,h}$) вследствие уменьшения E_g при обогащении этих пленок кремнием.

В спектрах КЛ $a-Si_xN_yO_z$ (образцы 1-6) присутствует также полоса КЛ с максимумом при 2.65-2.7 эВ (см. табл.). Интенсивность данной полосы усиливается при обогащении пленок кислородом (переход от образца 1 к образцу 4, 2-5, 3-6). Данная полоса характерна и для спектров КЛ тонких слоев $a-SiO_2$ [9]. Природа центров люминесценции, обуславливающих данную полосу в слоях оксинитрида кремния, возможно близка к природе центров свечения, ответственных за аналогичную полосу излучения в диоксиде кремния. Не исключено также возможное присутствие в слоях $a-Si_xN_yO_z$ микрообластей близких по составу к SiO_2 . Окончательный вывод о природе данной полосы сделать затруднительно, однако, результаты экспериментов указывают, что природа ее генетически связана с появлением в матрице нитрида кремния атомов кислорода.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Нитрид кремния в электронике / Под ред. Ржанова А.В. Новосибирск: Наука, 1982. 200 с.
- [2] Гриценко В.А. В кн.: „Аморфные полупроводники и диэлектрики на основе кремния в электронике“. Сб. сов.-сем.-1989, Одесса. С. 122-132.
- [3] Шавалгин Ю.Г., Чихал Ю.И. В кн.: „Спектроскопия стеклообразующих систем“. Рига, 1988. С. 148-153.
- [4] Шавалгин Ю.Г., Пундур П.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 7. С. 38-42.
- [5] R o b e r t s o n J., P o w e l l M.J. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. N 4. P. 415-418.
- [6] 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 S.A., Y n d u r a i n F. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 18. P. 9683-9692.
- [7] Дидинчук В.А., Петухов А.Г. В кн.: „Аморфные полупроводники и диэлектрики на основе кремния в электронике“. Сб. материалов Сов. - сем. 1989, Одесса. С. 156-164.
- [8] Брытов А.А., Гриценко В.А., Костиков Ю.П., и др. Строение, электронная структура и перенос заряда в оксинитриде кремния. Препринт 5-85, ИФП СО АН СССР. Новосибирск, 1985. 56 с.
- [9] Пундур П.А., Воронкова Г.М., Шавалгин Ю.Г. // МЭ. 1986. Т. 15. В. 6. С. 557-558.

Латвийский
университет
НИИ физики твердого тела,
Рига

Поступило в Редакцию
16 августа 1991 г.