

02

## Электролюминесценция слоев Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 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-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и получения информации об электронном строении слоя Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и свойствах границы SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Предложена модель электронного строения слоя Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, полученного методом молекулярного наслаивания, позволяющая объяснить вид спектрального распределения люминесценции независимо от способа ее возбуждения. Показано, что формирование слоя Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на поверхности термически окисленного кремния сопровождается трансформацией в приповерхностной области SiO<sub>2</sub> 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 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 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 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и области межфазовой границы SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 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-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Для синтеза слоев Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> использовался широко известный и апробированный нами ранее при синтезе диэлектрических слоев [8,9] метод молекулярного наслаивания (разновидность метода ALD). Рост пленок Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> осуществлялся либо на мо-

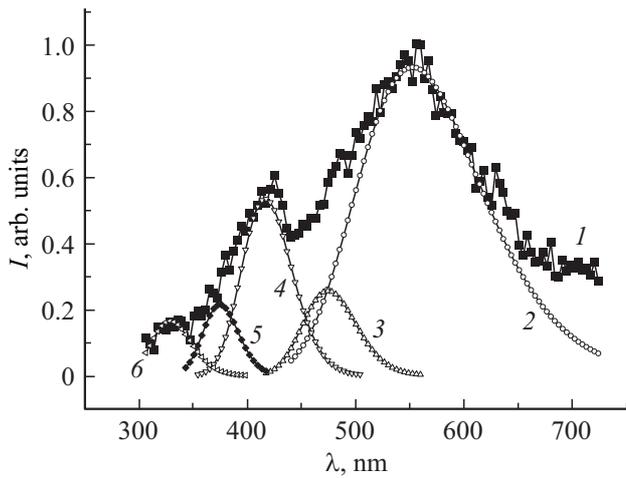
нокристаллических кремниевых пластинах (концентрация акцепторов  $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) диаметром 100 mm, либо на пластинах с термическим слоем SiO<sub>2</sub> (окисление в „сухом“ кислороде при 1000°C, толщина окисла 50 nm) с использованием двух реагентов — хлорида тантала (TaCl<sub>5</sub>) и воды. Для обеспечения высокой скорости роста синтез структур Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и структур Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Все измерения выполнены при температуре 293 K.

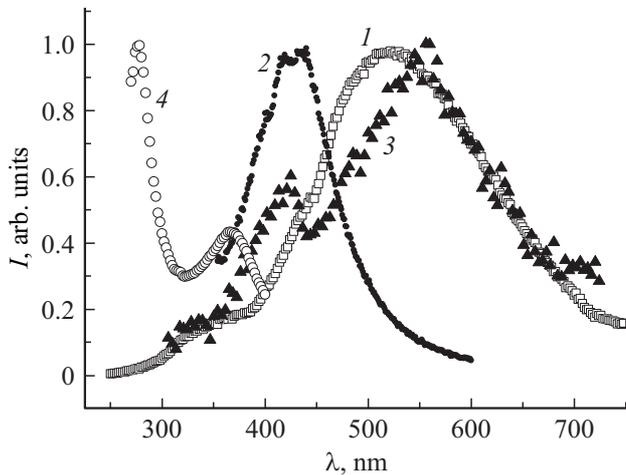
### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### 3.1. Электролюминесценция структур Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

На рис. 1 приведен спектр ЭЛ структур Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с толщиной пленки диэлектрика 100 nm. Как вид-



**Рис. 1.** Спектр ЭЛ (1) и его аппроксимация гауссовыми распределениями (2–6) структур Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (100 nm).



**Рис. 2.** Спектры КЛ (1), ФЛ (2), ЭЛ (3) и возбуждения ФЛ (4) в области 450 nm структур Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (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-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> было отмечено в работе [10].

На рис. 2 приведено сравнение спектра ЭЛ структур Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> со спектрами КЛ, ФЛ и возбуждения фотолюминесценции, которые были получены нами ранее [6,7].

Наличие полос в спектрах люминесценции структур Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

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 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на кремнии содержит тот же набор характеристических полос излучения, что и спектр КЛ слоев Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на кремнии, описанный нами ранее [7]. Однако в спектре ЭЛ структур Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ударное возбуждение центров люминесценции, которое является одним из основных механизмов возбуждения ЭЛ в случае слоев SiO<sub>2</sub> 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 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 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 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 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.

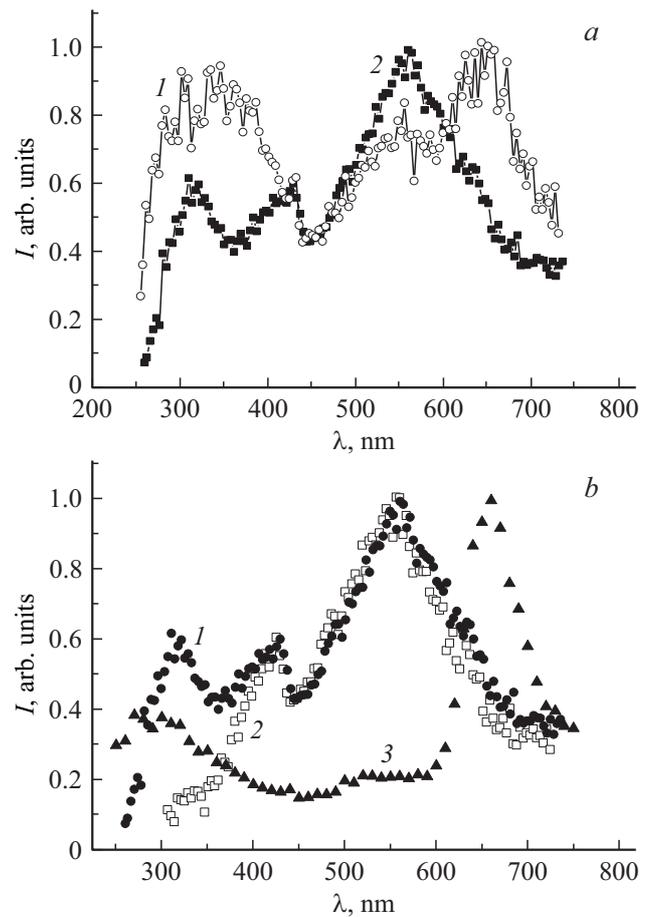
В случае ФЛ возбуждение подразумевает передачу энергии фотона электронам твердого тела. В этом случае изменение квазиимпульса представляется маловероятным, поскольку требует участия фононной подсистемы. Кроме того, в случае возбуждения фононами необходимо учитывать правила отбора в дипольном приближении, 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 не прямых 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-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Спектры ЭЛ для структур Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в условиях, не приводящих к деградации слоя  $Ta_2O_5$ , приведены на рис. 3. Спектр ЭЛ структур Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> представлял собой суперпозицию спектров ЭЛ слоя  $Ta_2O_5$  и слоя SiO<sub>2</sub> 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,

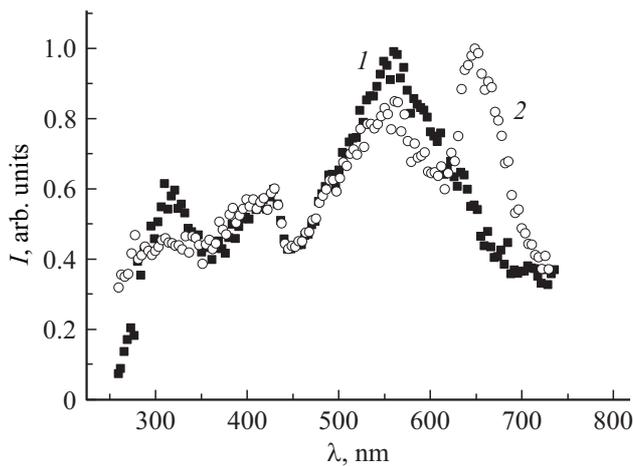


**Рис. 3.** (а) Спектры ЭЛ структур Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с различной толщиной слоя Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 35 (1) и 100 nm (2), полученные в гальваностатическом режиме. (б) Спектры ЭЛ структуры Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (100 nm, кривая 1), структуры Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (100 nm, 2) и структуры Si-SiO<sub>2</sub> (50 nm, 3), полученные в условиях „слабого“ возбуждения: средняя напряженность поля в слое SiO<sub>2</sub> составляла 8 MV/cm.

что интенсивность полосы ЭЛ в области 650 nm уменьшается с увеличением толщины наносимого слоя Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (рис. 3, a).

Для более детального выявления особенностей электролюминесценции слоистого диэлектрика было проведено сравнение нормированного спектра ЭЛ структур Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с нормированным спектром, полученным суммированием спектра ЭЛ структуры Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и спектра ЭЛ структуры Si-SiO<sub>2</sub> (рис. 4). Как видно из рисунка, дополнительных полос в спектре ЭЛ структур Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, отсутствующих в спектрах ЭЛ Si-SiO<sub>2</sub> и Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 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-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (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 SiO<sub>2</sub> силанольных групп [4,11,12]. Отсутствие данной полосы люминесценции в спектрах структур Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (рис. 3, 4) свидетельствует о существенной трансформации внешнего слоя SiO<sub>2</sub>, 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 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, прилегающем к поверхности SiO<sub>2</sub>.

#### 4. Заключение

1. Использование люминесцентных методов позволило получить информацию о наличии локализованных электронных состояний в запрещенной зоне Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 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 SiO<sub>2</sub>. 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.