

КОНДЕНСАЦИЯ ЛАНҒАН КҮЙДІҢ ФИЗИКАСЫ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ PHYSICS OF THE CONDENSED MATTER

УДК 548.4:539.211:537

А.Т.Акилбеков, Д.О.Мурзалинов

*Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана
(E-mail: dan_collaps@mail.ru)*

Исследование оптимального метода получения пленок нестехиометрического нитрида кремния с целью максимального выхода фотолюминесценции

В статье раскрыта актуальность создания источника света на основе нитрида кремния. Показаны отличия стехиометрического от нестехиометрического нитрида кремния и зависимость свойств фотолюминесценции от содержания кремния. Оптические свойства пленок исследовались с помощью фотолюминесценции. Дальнейшая термообработка в различных средах показала, что при отжиге при 1100 °С интенсивность фотолюминесценции отсутствует, а в процессе отжига при 800 °С фотолюминесценция возрастает. Отмечено, что наибольший выход фотолюминесценции был обнаружен в среде воздуха, наименьший — в среде азота.

Ключевые слова: нитрид кремния, оксид кремния, люминесценция, нанокластеры, стехиометрический порядок.

Излучательная способность полупроводников связана с электролюминесценцией. Кремний — перспективный полупроводник, но его излучательная способность меньше 0,001 %. В этой связи мы обратились к соединениям с кремнием, которые обладали бы большей светимостью. В нашем случае это оксид или нитрид кремния. Путем сравнения пришли к выводу: величина запрещенной зоны нитрида меньше, чем у оксида (E_g у Si_3N_4 — 4,5 эВ, E_g у SiO_2 — 8 эВ). Таким образом, объектом нашего исследования становится нитрид кремния.

Передавать электрический сигнал можно с помощью металлического провода или светового сигнала. Управление электрическим сигналом с помощью света более эффективно. Поэтому в качестве способа передачи сигнала нами выбран световой сигнал.

Связь фото- и электролюминесценции поясним через понятие в математике «необходимое и достаточное условие». Так, фотолюминесценция — это необходимое условие. Если есть фотолюминесценция, то, скорее всего, будет и электролюминесценция. Но если фотолюминесценции нет, то и электролюминесценции при любых обстоятельствах не будет. В этой связи нас интересует излучательная способность нитрида кремния.

1. Свойства нитрида кремния

Нитрид кремния, химически осажденный при температуре в интервале 700–900 °С, представляет собой аморфный диэлектрик, содержащий до 8 % водорода [1]. Коэффициент преломления нитрида кремния составляет 2,01, а скорость травления в разбавленных растворах плавиковой кислоты — менее 1 нм/мин. Удельное сопротивление пленок нитрида кремния при комнатной температуре составляет примерно 10^{16} Ом·см.

В последнее время возрос интерес к нестехиометрическим пленкам нитрида кремния (SiN_x , $x \leq 4/3$) в связи с перспективами их применения в оптоэлектронных устройствах [2].

Доля избыточного кремния в процентах рассчитывалась по формуле [1]

$$Si_{ex} = Si_{at\%} / (Si_{at\%} + N_{at\%}) - 3/7 = (1+x)^{-1} - 3/7.$$

Значения $Si_{at\%}$ и $N_{at\%}$ были рассчитаны из спектров Резерфордовского обратного рассеяния структур SiN_x . Для Si_3N_4 стехиометрический параметр «x» составляет $\approx 1,33$, что соответствует 42,86 ат.% Si и 57,14 ат.% N. Если известен параметр «x», можно рассчитать избыточную долю кремния в нитридном слое по сравнению со стехиометрическим составом.

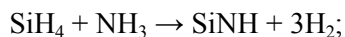
2. Методы осаждения пленок нитрида кремния

Энергия активизации процесса осаждения нитрида кремния составляет примерно 1,8 эВ. Скорость осаждения нитрида кремния обычно нелинейно зависит от концентрации силана [2]. Установлено, что она возрастает с увеличением общего давления в системе или парциального давления дихлорсилана и уменьшается при увеличении концентрации аммиака в реакционной смеси.

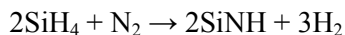
Плазмохимическое осаждение позволяет формировать пленки при очень низкой температуре подложки. Это достигается за счет реакции между газами в тлеющем разряде, который обеспечивает основное количество энергии, необходимой для протекания реакции. Хотя температура электронов в разряде может достигать 10^5 °C, температура образца сохраняется в пределах 100–400 °C.

Нитрид кремния формируется в результате следующих реакций:

реакция силана с аммиаком в аргоновой плазме:



введение силана в азотный разряд:



Пленки, полученные плазмохимическим осаждением, содержат большое количество водорода, концентрация которого зависит от параметров процесса осаждения [2]. Плазмохимический нитрид кремния может содержать 10–35 ат. % водорода, но большинство пленок плазмохимического нитрида, используемых в полупроводниковой технологии, включает 20–25 ат. % водорода. Водород в пленках образует связь с кремнием в виде Si–H и с азотом в виде N–H [2]. Плазмохимический нитрид кремния содержит в виде примеси 0,5–2 ат. % кислорода.

3. Результаты экспериментов

В данной работе объектом исследования являются две серии образцов нестехиометрического нитрида кремния с более низкой концентрацией Si в SiN_x — III-10 и с более высокой концентрацией Si в SiN_x — III-13. Каждая из серий включает по 7 образцов.

На две кремниевые пластины методом PECVD при температуре подложки 350 °C нанесен тонкий слой нитрида кремния, характеристики которого представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Характеристики слоев нитрида кремния, нанесенных методом PECVD на кремневые пластины при температуре подложки 350 °C

Характеристики слоя нитрида кремния	Номер пластины	
	III-10	III-13
Соотношение SiH_4/N_2	1/6	1/3
Толщина, мкм	0,34–0,36	0,3–0,32
Параметр x	1,5–1,41	1,13

Для термообработки использовался печной отжиг в течение 60 минут в трех средах — аргон (Ar), азот (N_2) и на воздухе с использованием двух температур 800 °C и 1100 °C для обеих серий. Для определения нанесенного состава нитрида кремния использовался метод резерфордовского обратного рассеяния налетающих ионов He^+ . Энергия зондирующего пучка составляла 1,3 МэВ.

Оптические свойства образцов исследовались с помощью фотолюминесценции.

4. Анализ результатов обратного резерфордовского рассеяния

Результаты моделирования спектров резерфордовского обратного рассеяния в различных средах для исследуемых образцов представлены в таблицах 2, 3.

Соотношение Si/N для серий 10-III. Исходный образец 42/58

Температура, °С	Среда проведения термообработки		
	Ar	N ₂	Воздух
800	42/58	46/54	42/58
1100	46/54	42/58	44/56

4.1. Резерфордское обратное рассеяние для серий 10-III и 13-III

Полученные результаты связаны с неоднородной плотностью исходного материала по глубине и с наличием пор на поверхности. Наибольшей плотностью обладают термически выращенные стехиометрические материалы.

Соотношение Si/N для серии 13-III. Исходный образец 46/54

Температура, °С	Среда проведения термообработки		
	Ar	Температура	Ar
800	52/48	44/56	44/56
1100	46/54	44/56	44/56

Нами учтено: атомы аргона относятся к группе инертных газов, при термообработке они склонны к формированию нанопузырей. Плотность такого материала уменьшается, а наличие неоднородностей под зондирующим пучком ионов He⁺ вызывает расплывание границ спектров, характерных для SiN_x или Si₃N₄.

5. Фотолюминесценция сформированных нитридных слоев при комнатной температуре в зависимости от условий нанесения и термообработки

Спектры фотолюминесценции для образцов регистрировались при комнатной температуре в спектральном интервале от 300 до 900 нм с использованием дифракционного монохроматора с фокусным расстоянием 0,6 м, охлаждающегося InGaAs детектора и He-Cd лазера, излучающего монохроматический синий свет на длине волны λ = 325 нм, размер щели 0,4, спектральное разрешение 5 Å.

На рисунке 1 приведена спектральная зависимость интенсивности фотолюминесценции от длины волны для двух исходных образцов.

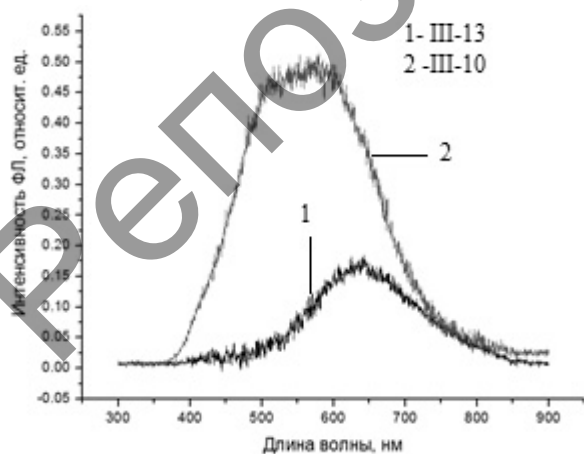


Рисунок 1. Спектры фотолюминесценции двух исходных образцов

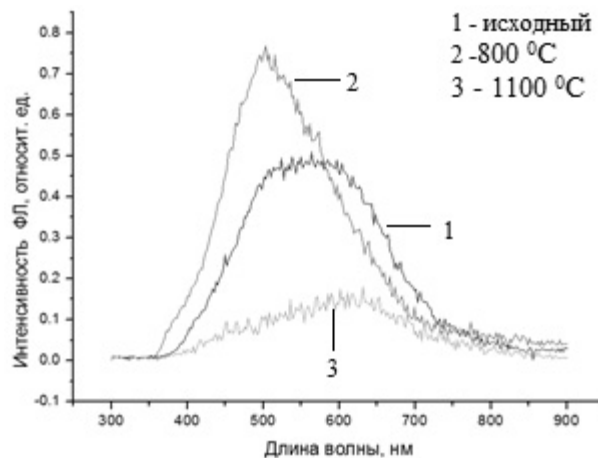


Рисунок 2. Спектры фотолюминесценции исходного образца и после отжига в аргоне для серии III-10

Для серии — III-10 нестехиометрического SiN_x наблюдается широкий пик, который находится на отметке 0,52 относит. ед., в диапазоне 580 нм, это примерно 2,14 эВ. Ширина на полувысоте составляет 460–670 нм (2,7–1,85 эВ). Данный спектр обладает и вторым слабым пиком — на длине волны 410 нм (3,02 эВ), с интенсивностью в 0,255 отн. ед. Пик второго спектра SiN_x серии — III-13 обладает меньшей интенсивностью — 0,17 отн. ед. и находится при 640 нм (1,94 эВ), он смещен относительно первого в длинноволновую область. Данный спектр обладает еще одним слабым пиком — 430 нм (2,88 эВ) со светимостью 0,06 отн. ед. Смещение спектральной линии в длинноволновую область говорит о большем содержании Si в SiN_x серии III-13 по сравнению с серией III-10.

На рисунке 2 можно наглядно увидеть изменение положения спектральных полос серии III-10 в результате отжига в аргоне по сравнению с исходным. При термообработке при 800 °С пик спектра становится более острым, смещается в коротковолновую область до значения в 510 нм (2,43 эВ) с интенсивностью в 0,76 отн. ед., ширина на полувысоте составляет 440–610 нм (2,82–2,03). При температуре в 1100 °С фотолюминесценция значительно гасится и уже составляет 0,18 отн. ед. на 640 нм (1,94 эВ), ширина на полувысоте — 470–700 (2,64–1,77).

При термообработке серии III-13 в аргоне для 1100 °С фотолюминесценция не наблюдалась, а при 800 °С она значительно возрастает и достигает значения 0,46 на 660 нм (1,88 эВ), также четче становится выражен второй пик на 440 нм (2,82 эВ) — 0,05 отн. ед. (рис. 3).

Для отжига в среде азота характерно смещение линии в коротковолновую область, как и в случае аргона, но она более узкая и меньшей интенсивности — 0,58 отн. ед. на 490 нм (2,53 эВ), и виден второй пик на 390 нм (3,18 эВ) с интенсивностью 0,13 отн. ед., ширина на полувысоте составляет 430–620 нм (2,88 — 2 эВ). При 1100 °С интенсивность этой полосы сильно уменьшается, и она составляет 0,154 отн. ед. на 620 нм (2 эВ). Ширина на полувысоте — 500–700 нм (2,48–1,77 эВ) (рис. 4).

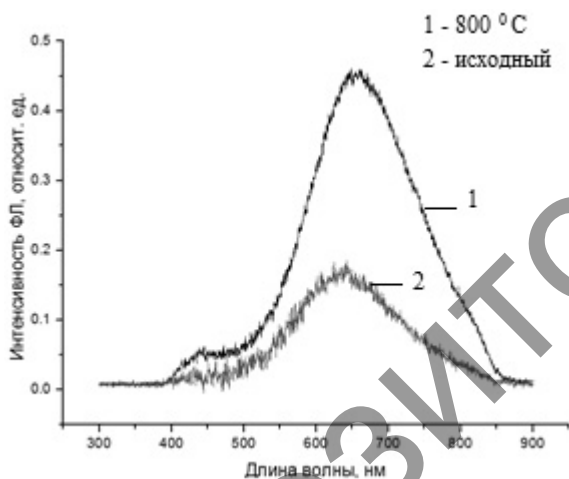


Рисунок 3. Спектры фотолюминесценции исходного образца и после отжига в аргоне для серии III-13

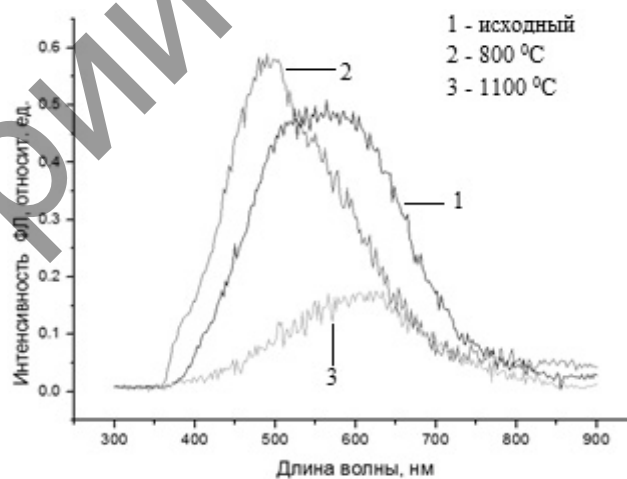


Рисунок 4. Спектры фотолюминесценции исходного образца и после отжига в азоте для серии III-10

При термообработке серии III-13 в азоте для 1100 °С фотолюминесценция не наблюдалась, а для 800 °С она становится значительно ниже, чем была у исходного образца — 1,58 отн. ед. на 670 нм (1,85 эВ), и виден второй пик на 440 нм (2,82 эВ), с интенсивностью 0,032 отн. ед. (рис. 5).

Пик полосы фотолюминесценции составляет 0,7 отн. ед. на 480 нм (2,58 эВ) для отжига на воздухе при 800 °С. Ширина на полувысоте 410–610 нм (3,02–2,03 эВ). Интенсивность пика люминесценции для отжига при 1100 °С равняется примерно 0,16 отн. ед. и соответствует длине волны 600 нм (2,06 эВ). Ширина пика на полувысоте лежит в пределах от 470–700 нм (2,63–1,77 эВ) (рис. 6).

Для образца серии III-13 термообработка на воздухе существенно усиливает интенсивность полосы фотолюминесценции — 0,61 отн. ед. и уширяет полосу — 580–760 нм (2,14–1,63 эВ), пик полосы заметно смещается в длинноволновую область — 660 нм (1,88 эВ) (рис. 7).

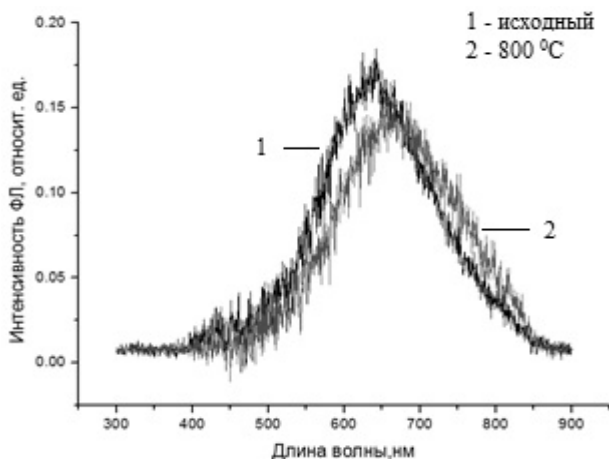


Рисунок 5. Спектры фотолуминесценции исходного образца и после отжига в азоте для серии III-13

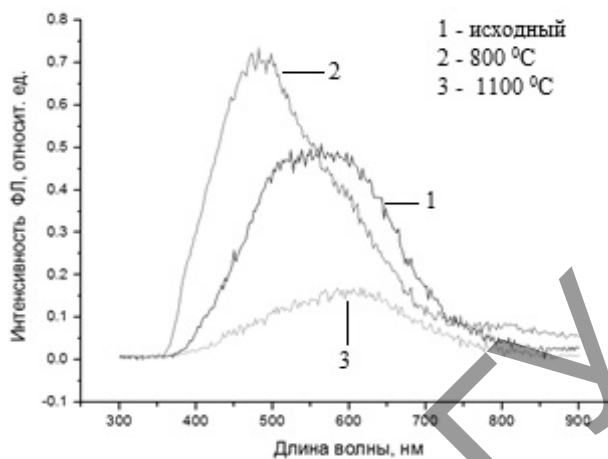


Рисунок 6. Спектры фотолуминесценции исходного образца и после отжига на воздухе для серии III-10

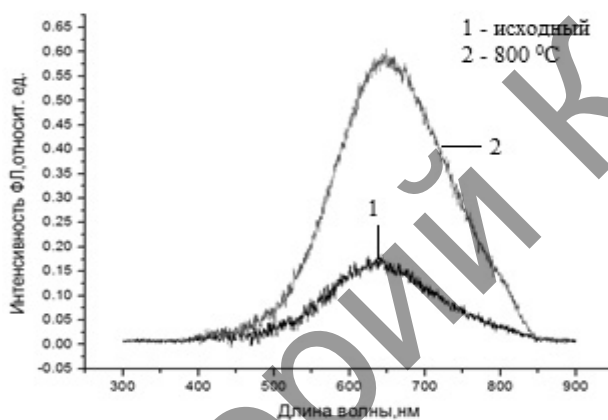


Рисунок 7. Спектры фотолуминесценции исходного образца и после отжига на воздухе для серии III-13

6. Влияние температуры отжига

Для III-10 образцов характерно, что отжиг при 1100 °C в трех средах сильно уменьшает интенсивность фотолуминесценции. Для образцов III-13 она вовсе отсутствует.

Самый большой вклад в увеличение пика интенсивности светимости фотолуминесценции при 800 °C дает обработка в аргоне (Ar) — 0,76 на 510 нм (2,43 эВ), затем в воздухе — 0,74 на 480 нм (2,58 эВ), азоте (N₂) — 0,59 на 490 нм (2,53 эВ). Пик всех трех линий становится более острым и смещается в коротковолновую область по сравнению со спектром исходного образца (рис. 8).

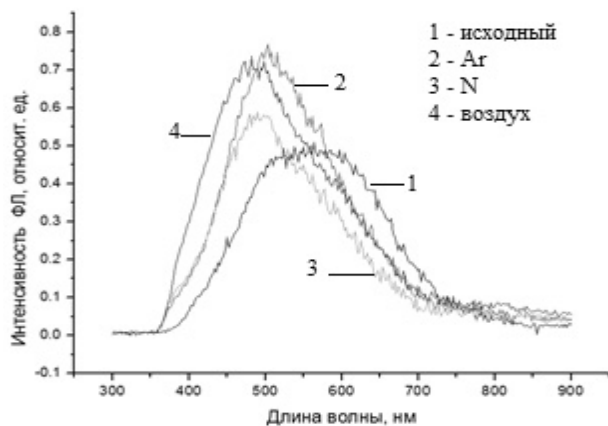


Рисунок 8. Спектры фотолуминесценции для серии III-10 при 800 °C

Для серии — Ш-13 при 800 °С значительный вклад в интенсивность пика фотолюминесценции вносит отжиг на воздухе — 0,59 отн. ед. на 660 нм (1,88 эВ) и в аргоне — 0,46 отн. ед. на 660 нм (1,88 эВ). В аргоне хорошо проявляется второй пик — 0,05 отн. ед. на 440 нм (2,82 эВ). А в азоте интенсивность полосы люминесценции становится меньше исходной, что иллюстрирует рисунок 9.

На рисунке 10 приведены спектры для обеих серий образцов при отжигах при 800 °С.

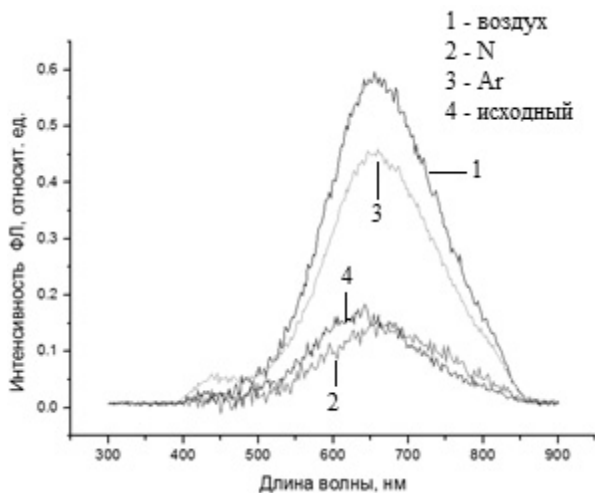


Рисунок 9. Спектры фотолюминесценции для серии Ш-13, отжиг при 800 °С

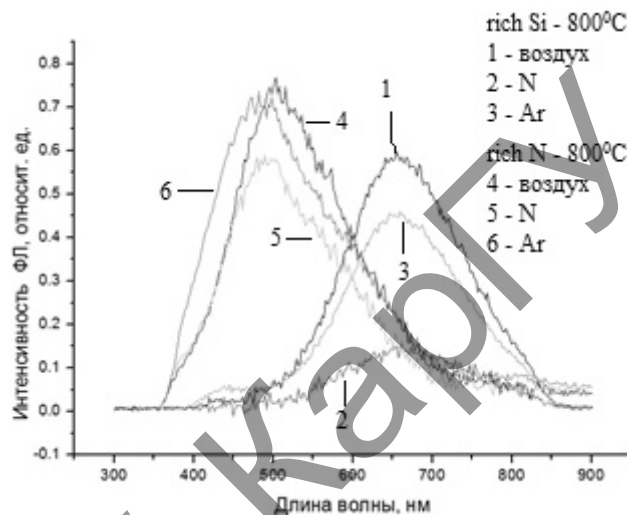


Рисунок 10. Спектры обеих серий при отжигах при 800 °С

7. Обсуждение результатов

Проведем сравнительный анализ спектров ФЛ образцов, отожженных в атмосферах аргона и азота. Известно, что в пленке нитрида кремния с избытком кремния содержится большое количество атомов кремния с оборванной связью (трехкоординированный атом кремния с неспаренным электроном), так называемых К-центров. В случае нитрида кремния с избытком азота существуют дефекты, обусловленные наличием атомов азота с оборванной связью — N-центры [3]. К- и N-центры играют важную роль в процессах излучательной рекомбинации в аморфном нитриде кремния. Усиление сигнала ФЛ после отжига можно объяснить увеличением количества таких дефектов за счет разрыва связей Si–H и N–H. Исследования показали, что в слоях нитрида кремния, выращенных методом плазмохимического осаждения из смеси SiH₄ и N₂ при низких температурах, может содержаться большое количество водорода.

В пленке нитрида кремния с ростом температуры отжига, наряду с формированием дефектов за счет разрыва связей Si–H и N–H, начинается конкурирующий процесс образования связей Si–N [4]. Этот процесс может протекать по-разному, в зависимости от окружающей атмосферы. Так, в случае образца с избытком азота К- и N-центры (формируемые после ухода водорода и разрыва связей Si–H и N–H) при отжиге в аргоне могут взаимодействовать между собой с образованием связи Si–N. При отжиге в азоте связь Si–N может образоваться в результате взаимодействия К-центра с атомом азота, поступившим в пленку в результате диффузии из атмосферы отжига, без участия N-центра.

Для образца с избытком азота и, следовательно, с большим количеством N-центров предпочтительной атмосферой отжига для получения более интенсивной люминесценции является азотная среда.

По аналогии для образца с избытком кремния К-центры будут отжигаться наиболее интенсивно также в среде азота. Однако в этом случае К-центры играют ключевую роль в процессах рекомбинации и уменьшение их количества в нитридной пленке нежелательно. Следовательно, для образца с избытком кремния предпочтительная среда отжига — аргон. Таким образом, интенсивность ФЛ образца с избытком кремния выше после отжига в аргоне, а для образца с избытком азота — после отжига в азоте.

Перейдем к обсуждению пленок нитрида кремния, отожженных на воздухе. Максимальная интенсивность ФЛ регистрируется, если отжиг проводится на воздухе. Известно, что нитрид кремния характеризуется высоким сопротивлением к окислению на воздухе. Окисление нитрида кремния

на воздухе происходит при температуре 1000 °С и выше. Исследования в данной области показали, что с помощью метода ИК-спектроскопии зарегистрировано образование Si–O-связей в аморфном нитриде кремния при отжиге в кислороде уже при температуре 100 °С. Причем Si–O-связи являются центрами излучательной рекомбинации. В нашем случае отжиг на воздухе, возможно, также приводит к образованию Si–O-связей. С привлечением описанного в [4] механизма можно объяснить увеличение ФЛ и в нашем эксперименте. Также при отжиге на воздухе существует вероятность образования люминесцентно-активных центров Si–O–N за счет формирования связей Si–O с последующим присоединением к ним азота. Образование таких центров в пленках SiO_x, отожженных на воздухе, может приводить к значительному росту интенсивности ФЛ.

Разное содержание Si для нестехиометрического SiN_x влияет на спектральное положение полосы фотолюминесценции. Чем больше Si, тем сильнее происходит сдвиг пика фотолюминесценции в длинноволновую область. Это обусловлено уменьшением ширины запрещенной зоны.

Проанализировав литературу, связанную с процессами нанесения пленок нитрида кремния, мы отобрали два режима для описываемых образцов. На основании этих результатов можно спрогнозировать будущую, более оптимальную процедуру процессов нанесения с целью увеличения выхода фотолюминесценции.

В ходе выполнения исследований разработаны процессы формирования светоизлучающих структур на кремнии методом PECVD, определено влияние среды и температуры термообработки на эффективность излучения фотолюминесценции сформированных слоев.

В процессе отжига при 1100 °С интенсивность значительно снижается, а для исходных образцов с более высоким содержанием кремния — полностью отсутствует. Наблюдается смещение спектра в длинноволновую область. В процессе отжига при 800 °С фотолюминесценция возрастает.

Разное содержание кремния в исходных нитридных слоях определяет спектральное положение основной полосы фотолюминесценции. Большему содержанию кремния соответствует сдвиг максимума полосы ФЛ от 580 нм до 640 нм. По нашему мнению, излучательная рекомбинация электронов и дырок в этом случае происходит между состояниями (энергетическими уровнями) в хвостах энергетических зон.

Зарегистрированные полосы в коротковолновой области можно связать с формированием нанокластеров Si, поскольку увеличение температуры термообработки приводит к увеличению размеров нанокластеров, что, в свою очередь, приводит к красному сдвигу полос фотолюминесценции.

Список литературы

- 1 Шипатов Э.Т. Обратное рассеяние быстрых ионов. Теория, эксперимент, практика. — Ростов: Изд-во Рост. ун-та, 1988. — 160 с.
- 2 Гриценко В.А. Строение и электронная структура аморфных диэлектриков вкремниевых МДП-структурах. — Новосибирск: Наука, 1993. — 278 с.
- 3 Голишников А.А., Путьра М.Г. Лабораторный практикум по дисциплине «Плазменные технологии в нанoeлектронике». — М.: МИЭТ, 2011. — 172 с.
- 4 Власукова Л.А., Комаров Ф.Ф., Пархоменко И.Н., Мильчанин О.В., Леонтьев А.В., Мудрый А.В., Тогамбаева А.К. Оптические свойства пленок нитрида кремния, полученных плазмохимическим осаждением из газовой фазы // Прикладная спектроскопия. — 2013. — Т. 80, № 1. — С. 92–96.

А.Т.Акилбеков, Д.О.Мурзалинов

Фотолюминесценция өнімділігін барынша арттыру мақсатында стехиометриялық емес нитрид кремний таспаларын өндіру үшін оңтайлы әдісті зерттеу

Мақалада кремний нитриді негізіндегі жарық көздерін жасаудың өзектілігі баяндалған. Сонымен қатар стехиометриялық және стехиометриялық емес кремний нитридтерінің айырмашылығы мен фотолюминесценциялық қасиеттерінің кремний мөлшеріне тәуелділігі көрсетілген. Таспалардың оптикалық қасиеттері фотолюминесценция әдісімен зерттелді. Әр түрлі орталарда термиялық өңдеу нәтижесі бойынша 1100 °С температурада күйдіру кезінде фотолюминесценция толығымен жойылатындығы, ал 800 °С температурада фотолюминесценция артатыны анықталды. Фотолюминесценцияның шығымы ауада ең көп мәнге, ал азотта ең аз мәнге ие болатыны байқалды.

A.T.Akylbekov, D.O.Murzalinov

**Investigation of the optimal method for producing films
non-stoichiometric silicon nitride in order
to maximize yield of photoluminescence**

The article deals the relevance of the light source based on silicon nitride. Results from the difference between the stoichiometric non-stoichiometric silicon nitride are presented, and the dependence of the photoluminescence properties from silicon content. The optical properties of the thin films were investigated using photoluminescence. Further heat treatment in various environments indicated that annealing at 1100 °C photoluminescence intensity is absent, and during the annealing photoluminescence increases with 800 °C. The highest yield of photoluminescence was observed in air, the least — in a nitrogen environment.

References

- 1 Shipatov E.T. *The inverse scattering of fast ions. Theory, experiment, practice*, Rostov: Rostov University Publ., 1988, 160 p.
- 2 Gritsenko V.A. *The structure and electronic structure of amorphous dielectrics in silicon MIS structures*, Novosibirsk: Nauka, 1993, 278 p.
- 3 Golishnikov A.A., Putrya M.G. *Laboratory workshop on the subject «Plasma technology in nanoelectronics»*, Moscow: MIET, 2011, 172 p.
- 4 Vlasukova L.A., Komarov F.F., Parhomenko I.N., Milchanin O.V., Leontiev A.V., Mudriy A.V., Togambaeva A.K. *Applied spectroscopy*, 2013, 80, 1, p. 92–96.