А. П. Барабан, В. А. Дмитриев, Ю. В. Петров, К. А. Тимофеева

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В СТРУКТУРАХ КРЕМНИЙ–ДИЭЛЕКТРИК В КРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Рассмотрены особенности электролюминесценции в красной области спектра, возникающей в структурах кремний–диэлектрик при наличии в диэлектрическом слое сильного электрического поля, обеспечивающего инжекцию электронов из полевого электрода. Показана возможность использования характеристик полосы излучения ~1,9 эВ (интенсивность, полуширина, кинетика интенсивности, зависимость интенсивности от плотности возбуждающего тока) в этой области спектра для изучения физико-химических процессов, протекающих в структурах кремний–диэлектрик как в процессе их формирования, так и в результате различных внешних воздействий, сопровождающих их дальнейшее использование.

Ключевые слова: электролюминесценция, структуры кремний–диэлектрик, центры люминесценции, силанольные группы, характеристическая полоса излучения, кинетика интенсивности, полуширина полосы излучения.

A. Baraban, V. Dmitriev, Y. Petrov, K. Timofeeva

ELECTROLUMINESCENCE OF SILICON–INSULATOR STRUCTURES IN RED BRANCHES OF SPECTRA

The electroluminescence in red branches of spectra of silicon–insulator structures under high electric field in insulator layer, which permits the injection of electrons from gate, has been investigated. A method for the investigation of physicalchemical processes in silicon–insulator structures of silicon–insulator structures based on measurement of 1,9-eV emission band characteristics (intensity, halfwidth, intensity kinetic and intensity dependence of electron current) is described.

Key words: the electroluminescence, silicon–insulator structures, 1,9-eV emission band, intensity kinetic, half-width of emission band, high electric field.

Попытки использования особенностей спектрального распределения электролюминесценции (ЭЛ), возникающей в слоистых структурах на основе кремния (в первую очередь структур Si-SiO₂) для изучения физико-химических свойств этих структур и характера протекающих в них электронных процессов были предприняты уже в первых работах [2; 7; 10], посвященных ЭЛ структур Si-SiO₂. После обнаружения в 1990 году Кэнхемом [6] красной фотолюминесценции пористого кремния количество публикаций в данном направлении существенно возросло, что объяснялось стремлением к созданию оптоэлектронных устройств на базе существующей кремниевой технологии. При этом наряду с чисто прикладным направлением существенное внимание уделялось и фундаментальным исследованиям в этой области. Среди этих исследований можно выделить поиск методов, позволяющих относительно быстро и просто отслеживать изменения свойств слоистых структур как в процессе их изготовления, так и в результате воздействий, сопровождающих их последующую эксплуатацию, т. е. осуществлять их диагностику. В данной работе на примере структур кремний–диэлектрик продемонстрирована возможность использования для этой цели электролюминесценции в красной области спектра.

В работе исследовались структуры Si-SiO₂, полученные: 1) термическим окислением монокристаллического кремния КДБ-10 по стандартным технологиям; 2) путем SIMOX-технологии, основанной на имплантации ионов кислорода с энергией 190 КэВ (доза $1,8 \cdot 10^{18}$ см⁻²) в объем кремния при температуре 650 °C, последующего отжига при 1320 °C в течение шести часов и стравливания внешнего слоя кремния ($d_{ox} = 400$ нм); 3) структуры Si-SiO₂-Al₂O₃, полученные нанесением слоя Al₂O₃ толщиной 50 нм на предварительно окисленный во влажном кислороде при температуре 1150 °C кремний КДБ-10 (100) (толщина SiO₂ составляла 100 нм). Синтез слоев Al₂O₃ проводился методом молекулярного наслаивания [4] в реакторе проточного типа при пониженном давлении при температуре 200 °C.

Спектры ЭЛ снимались в спектральном диапазоне 250–800 нм в системе электролит–диэлектрик–полупроводник (ЭДП) по методике, детально описанной в работе [3]. Преимуществом такой системы при исследованиях ЭЛ является возможность инжекции электронов и их разогрева в слоях SiO₂ в широкой области полей, что является одним из необходимых условий возбуждения центров ЭЛ [3]. При этом возможность контролируемого стравливания окисного слоя с одновременным измерением спектрального состава ЭЛ позволяет определять пространственное распределение центров ЭЛ в слоях SiO₂.

Как было установлено ранее, структуры Si-SiO₂ обладают собственной ЭЛ (рис. 1), возникающей при наличии сильного электрического поля в окисном слое [2; 7; 10]. Спектральное распределение ЭЛ характеризовалось наличием ряда полос излучения, обязанных своим появлением наличию в окисном слое и в области межфазовой границы (МФГ) кремния с окисным слоем собственных и примесных дефектов [3].

Наиболее изученной к настоящему времени в структурах Si-SiO₂ является полоса ЭЛ в красной области спектра (аппроксимируется гауссовым распределением, максимум 1,87 \pm 0,05 эВ, полуширина 0,1 эВ), которая наблюдалась и в спектрах фотолюминесценции стекол различного состава [5]. Появление данной полосы ЭЛ связывалось с наличием силанольных (Si-OH) групп в окисном слое и происходило, согласно нашей модели, в результате захвата электрона по следующей схеме:

 $O_3 \equiv Si - OH + e \rightarrow [(\equiv Si - O')^{-}]^* + H \rightarrow hv \approx 1.9 \ 3B \rightarrow (\equiv Si - O')^{-} + H \rightarrow O_3 \equiv Si - OH.$

Из приведенной схемы видно, что в процессе возбуждения ЭЛ происходит развал силанольных групп с образованием центра люминесценции — однокоординированного кислорода $[(\equiv Si-O^*)^-]^*$ — в возбужденном состоянии, релаксация которого в основное состояние и сопровождается испусканием кванта света. Детальная структура такого центра люминесценции рассмотрена в работе [5].

На заключительном этапе люминесцентного акта возможны две ситуации: либо образование отрицательно заряженного центра (ранее было показано, что силанольные группы являются эффективными электронными ловушками [9]) с освобождением водорода; либо восстановление силанольного центра за счет захвата освобожденного ранее водорода. Отметим, что экспериментально было обнаружено накопление водорода в области границы Si-SiO₂ при протекании через структуру электронного тока, что характерно для режима



Рис. 1. Спектры ЭЛ структур Si-SiO₂, полученных термическим окислением кремния в «сухом» кислороде при температуре 1100 °С, при различных значениях напряженности электрического поля в окисном слое E_{ox} . Толщина окисного слоя 110 нм: $1 - E_{ox} = 13$ MB/см; $2 - E_{ox} = 13,95$ MB/см; $3 - E_{ox} = 14,1$ MB/см;

 $4 - E_{ox} = 14.9 \text{ MB/cm}$

возбуждения ЭЛ [8]. Предложенная модель возбуждения ЭЛ в этой полосе, тем не менее, предполагала уменьшение концентрации центров люминесценции при протекании через структуру постоянного электронного тока, что и наблюдалось в эксперименте [3]. Силанольные группы в слое термического окисла на кремнии являются наиболее легко трасформируемыми дефектами (слабое звено) и поэтому представляют для нас несомненный интерес в плане поставленной задачи.

Ниже на некоторых примерах мы покажем, что, действительно, отслеживая изменения характеристик ЭЛ в полосе ~1,9 эВ, можно сделать заключение об изменениях, происходящих в диэлектрических слоях в различных ситуациях. При этом информативными будут: интенсивность, позволяющая оценить наличие силанольных групп в окисном слое, и полуширина полосы ЭЛ при заданном токе возбуждения; кинетика интенсивности полосы ЭЛ при заданном токе, которая описывает развал силанольных групп, позволяет оценить скорость ухода водорода; зависимость интенсивности полосы ЭЛ от плотности возбуждающего тока. В последнем случае, как правило, наблюдается линейная зависимость, тангенс угла которой позволяет оценить концентрацию центров люминесценции.

Исключением из этого правила являются структуры, сформированные путем пирогенного окисления. Для этих структур зависимость интенсивности полосы ЭЛ 1,9 эВ от плотности возбуждающего тока оказалась нелинейной и не стационарной, т. е. зависела от условий ее получения. Использование дополнительных внешних воздействий (электрическое поле с напряженностью ~10 MB/см, УФ-облучение, γ-облучение) на термически сформированные структуры приводило к линеаризации данной зависимости и значительно повышало ее стабильность. Полученные результаты свидетельствуют о формировании при использовании данной технологии термодинамически неравновесного окисного слоя, способного перестраиваться под влиянием внешних воздействий, что, в первую очередь, сказывается на поведении силанольных групп, являющихся наиболее трансформируемыми дефектами термически получаемых слоев двуокиси кремния на кремнии.

Спектры ЭЛ структур Si-SiO₂, полученных по SIMOX-технологии, обладают рядом существенных отличий от спектров ЭЛ структур Si-SiO₂ (рис. 2). В спектре ЭЛ присутствовали полосы излучения 2,7 эВ и 4,4 эВ, хорошо аппроксимируемые гауссовым распределением. Другие полосы излучения, в числе и в красной области спектра, отсутствовали.

Такой вид спектра ЭЛ указывал на отсутствие в окисном слое силанольных групп, что естественно для используемого способа формирования окисного слоя, поскольку в этом случае слой SiO₂ формируется в объеме кристаллического кремния без контакта с внешней средой, являющейся источником силанольных групп для стандартных способов термического окисления кремния. Это обстоятельство позволило предположить и отсутствие в данных структурах высокой концентрации электронных ловушек, что и было подтверждено дополнительными экспериментами [1].



Рис. 2. Спектр ЭЛ структур Si-SiO₂, сформированных по технологии SIMOX

Для выявления влияния γ-облучения на физико-химические свойства структур Si-SiO₂ были использованы линейные зависимости интенсивности полосы ЭЛ 1,9 эВ от плотности протекающего через структуру тока. Предварительное γ-облучение структур приводило к уменьшению интенсивности полосы ЭЛ 1,9 эВ. Это в сочетании с уменьшением наклона прямой, характеризующей линейную зависимость интенсивности ЭЛ от протекающего тока (рис. 3), позволило связать наблюдаемые изменения с уменьшением концентрации центров

люминесценции в полосе 1,9 эВ, которое сопровождалось разупорядочением области их локализации (внешняя часть окисного слоя), о чем свидетельствовало увеличение полуширины полосы ЭЛ в результате облучения. При этом во внешней части SiO₂, как показали измерения высокочастотных вольт-фарадных характеристик в сочетании со стравливанием окисного слоя, выполненные до и после процедуры облучения, происходило образование отрицательного заряда. Исходя из полученных результатов, можно заключить, что при у-облучении



Рис. 3. Зависимость интенсивности полосы ЭЛ 1,9 эВ от плотности возбуждающего тока для структур Si-SiO₂ (окисление в сухом кислороде с добавками соляной кислоты, d_{ox}=150 нм):
1 — без облучения и 2 — после γ-облучения с дозой 10⁵ рад (2) и 10⁶ рад (3)

структур Si-SiO₂ одним из основных физико-химических процессов является распад Si-OH групп в окисном слое, который связан с возбуждением электронной подсистемы окисного слоя, приводящим к генерации электронно-дырочных пар, к последующему захвату электронов силанольными группами и, как следствие, к их распаду, образованию отрицательного заряда и уменьшению концентрации электронных ловушек.

Нанесение слоя Al_2O_3 (собственная ЭЛ слоя Al_2O_3 на кремнии была примерно на 2,5 порядка ниже интенсивности ЭЛ слоя двуокиси кремния и характеризовалась практически бесструктурным излучением в области 1,6–3,2 эВ) на структуры Si-SiO₂ не приводило к существенному изменению вида спектра ЭЛ, характерного для структур Si-SiO₂, а сопровождалось только уменьшением интенсивности полосы ЭЛ 1,9 эВ. Вместе с тем нанесение слоя Al_2O_3 на поверхность двуокиси кремния приводило к значительным изменениям зависимости интенсивности полосы ЭЛ 1,9 эВ от времени, способствуя ее быстрому гашению после возбуждения ЭЛ (рис. 4).



Рис. 4. Кинетики интенсивности полосы ЭЛ 1,9 eV в спектрах структур Si-SiO₂ и Si-SiO₂-Al₂O₃.

Из полученных результатов можно заключить, что в случае структур Si-SiO₂-Al₂O₃ формирование МФГ диэлектрик–диэлектрик сопровождается существенным изменением свойств приповерхностной области SiO₂, что проявляется в изменении кинетики полосы ЭЛ 1,9 эВ. В этом случае при возбуждении ЭЛ процесс восстановления силанольных групп (являющийся неотъемлемой частью механизма ЭЛ в полосе 1,9 эВ) практически не происходит, что может объясняться захватом водорода на ненасыщенные химические связи на МФГ диэлектрик–диэлектрик и/или его диффузией в слой Al₂O₃ с последующим образованием гидроокисей алюминия Al(OH)₃, AlOOH. Частично процесс диссоциации силанольных групп происходит уже в процессе формирования слоев Al₂O₃, что проявлялось в уменьшении интенсивности полосы 1,9 эВ в структурах Si-SiO₂-Al₂O₃ по сравнению с исходными структурами Si-SiO₂.

Таким образом, показана возможность использования красной ЭЛ структур кремний–диэлектрик для получения информации о характере протекающих в диэлектрических слоях физико-химических процессов и изменении электрофизических свойств структур в результате реализованных ситуаций, т. е. для их диагностики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскинази А. Ю., Барабан А. П., Дмитриев В. А., Милоглядова Л. В. Энергетическое положение электрически активных центров в окисном слое SIMOX-структур // Письма ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 23. С. 23–29.

2. Барабан А. П., Коноров П. П., Кручинин А. А., Тарантов Ю. А. Спектры электролюминесценции в системе кремний—двуокись кремния—электролит // Электрохимия. 1984. Т. XX. № 4. С. 539–542.

3. Барабан А. П., Булавинов В. В., Коноров П. П. Электроника слоев SiO₂ на кремнии. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. — 304 с.

4. Дрозд В. Е., Барабан А. П., Никифорова И. О., Алесковский В. Б., Корольков Д. В. Молекулярное наслаивание — прецизионный метод синтеза диэлектрических пленок для микроэлектроники // Известия вузов: Электроника. 1996. № 1–2. С. 33–37.

5. Силинь А. Р., Трухин А. Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂. — Рига, 1985.

6. Canham L. T. Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57. P. 1046.

7. Di Maria D. J., Kirtley J. R., Pakulis E. J. e. a. Electroluminescence studies in silicon dioxide films containing finy silicon islands // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 56. № 2. P. 401–416.

8. Gale R., Feigl F. J., Magee C. W. Hydrogen migration under avalanche injection of electron in Si MOS capasitors // J. Appl. Phys. 1983. Vol. 54. № 12.

9. Nicollian E. H., Berglund C. N., Schmidt P. F., Andrews J. M. Electrochemical charging of thermal SiO₂ films by injected electron current // J. Appl. Phys. 1971. Vol. 42. № 12.

10. Solomon P., Klein N. Electroluminescence at high fields in silicon dioxide // J. Appl. Phys. 1976. Vol. 47. № 3. P. 1023–1026.