

УДК 621.383:539.1.43

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛЕНОК НИТРИДА КРЕМНИЯ С ИЗБЫТКОМ КРЕМНИЯ И АЗОТА

Д. ф.-м. н. Ф. Ф. Комаров<sup>1</sup>, В. А. Солодуха<sup>2</sup>, к. т. н. Н. С. Ковальчук<sup>2</sup>,  
к. ф.-м. н. Л. А. Власукова<sup>1</sup>, И. Н. Пархоменко<sup>1</sup>, О. В. Мильчанин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет;

<sup>2</sup>Управляющая компания холдинга

«ИНТЕГРАЛ»

Республика Беларусь, г. Минск

7033696@mail.ru

*Пленки SiN<sub>x</sub> с избытком кремния и избытком азота получены методом плазменно-стимулированного газофазного осаждения из смеси силана и аммиака. Исследованы структурные и оптические свойства исходных и отожженных при 900°C пленок. Отжиг обогащенных кремнием слоев нитрида кремния приводит к формированию нанопреципитатов. Показано, что отожженные пленки нитрида кремния, обогащенные как кремнием, так и азотом, характеризуются широкой полосой фотолюминесценции с максимумом в синей области. Обсуждается природа наблюдаемой люминесценции.*

*Ключевые слова:* нитрид кремния, фотолюминесценция, высокотемпературный отжиг, К- и N-центры.

Аморфный нитрид кремния широко применяется в микроэлектронике. Материал характеризуется высокой механической и термической прочностью, инертностью к различным агрессивным средам, эффектом памяти и т. д. В последние годы интенсивно изучаются люминесцентные свойства нитрида кремния с целью создания излучателя света, совместимого с интегральной кремниевой технологией. Природа люминесценции нитрида кремния до сих пор не выяснена. Большинство опубликованных работ посвящено изучению слоев SiN<sub>x</sub> с избытком кремния [1—3]. Цель нашей работы – сравнить структурные и люминесцентные свойства пленок SiN<sub>x</sub>, обогащенных кремнием и азотом.

Нитрид кремния осаждался на подложку Si *n*-типа методом плазменно-стимулированного газофазного осаждения из смеси моносилана (SiH<sub>4</sub>) и аммиака (NH<sub>3</sub>) при температуре 300°C. Состав нитридных слоев варьировался в зависимости от соотношения потоков силана и аммиака в газовой смеси. Показатель преломления и толщина пленок измерялись методом эллипсометрии. Образцы дополнительно отжигались в атмосфере азота при температуре 900°C в печи сопротивления в течение часа. Для анализа распределения атомов Si и N по глубине нитридных слоев использовался метод Резерфордского обратного рассеяния (РОР), структура слоев исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Hitachi H-800 с ускоряющим напряжением 200 кэВ в геометрии “plan-view”. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) возбуждались при комнатной температуре He—Cd-лазером с λ<sub>возб</sub>=325 нм. Дополнительно снимались спектры комбинационного рассеяния света (КРС) на микрорамановском спектрометре Integra Spectra в геометрии обратного рассеяния при λ<sub>возб</sub>=473 нм.

В таблице приведены данные эллипсометрии (показатель преломления и толщина) и стехиометрический параметр *x*, рассчитанный из спектров РОР. Известно, что для стехиометрического состава Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> стехиометрический параметр *x*=1,3. Как видно из таблицы, для исходных образцов характерно отличие состава полученного нитридного слоя от стехиометрического. По данным ПЭМ исходные образцы имеют однородную аморфную структуру. Отжиг приводит к формированию преципитатов кремния, однако в образце № 2, обогащенном азотом, плотность преципитатов существенно меньше. В исходных образцах ФЛ не наблюдается. Отжиг приводит к появлению люминесценции в широкой области спектра от УФ до ближнего ИК-диапазона с максимумом ФЛ в синей области спектра (рис. 1, *a*). Интенсивность ФЛ выше для образца № 2 с избытком азота, в котором плотность преципитатов, по данным ПЭМ, существенно меньше, чем для образца № 1.

Параметры исходных структур  $\text{SiN}_x/\text{Si}$ 

№ образца	Показатель преломления $n$	Толщина, нм	Параметр « $x$ »
1	1,97	98,6	1,0
2	1,92	93,2	1,5

Следовательно, можно сделать вывод, что не только кремниевые кластеры, но и сама матрица нитрида кремния обладает люминесцентными свойствами. Вероятно, центрами свечения являются нестехиометрические дефекты, представляющие собой трехкоординированный атом кремния с тремя соседними атомами азота (К-центр) и двухкоординированный атом азота (N-центр). Такие центры могут образовываться в результате диссоциации Si-H и N-H связей. На спектрах КРС исходных образцов присутствует полоса, связанная с колебанием Si-H связи (рис. 1, б). На спектрах отожженных образцов эта полоса не проявилась. Таким образом, данные спектроскопии КРС подтверждают дегидрогенизацию нитридных слоев после отжига, в результате которой, возможно, формируются К- и N-центры.

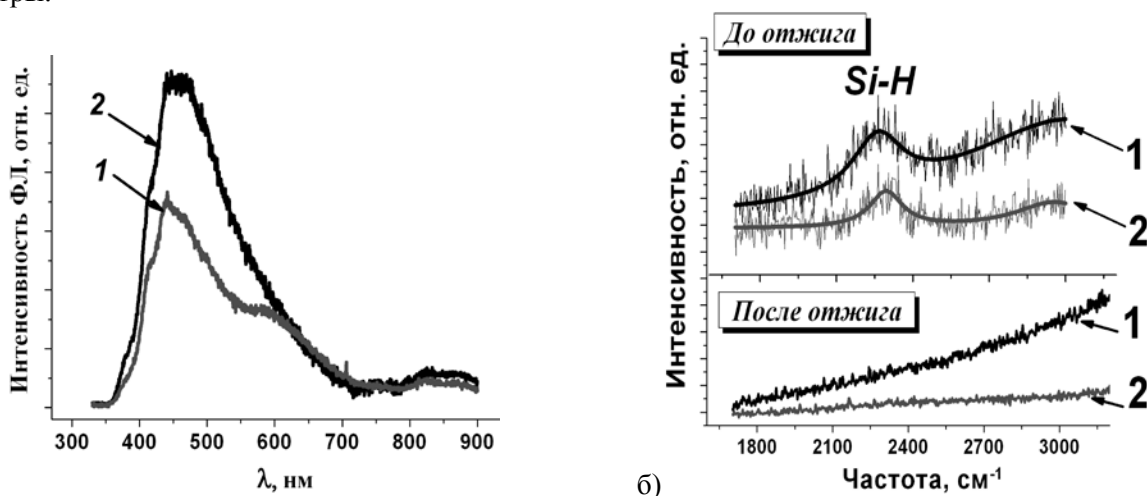


Рис. 1. Спектры ФЛ (а) и спектры КРС (б) исходных и отожженных пленок  $\text{SiN}_x$  с избытком кремния (кривая 1) и избытком азота (кривая 2)

Установлено, что пленки нитрида кремния с избытком кремния ( $x=1$ ) и азота ( $x=1,5$ ), отожженные при  $900^\circ\text{C}$ , характеризуются широкой полосой ФЛ с максимумом в синей области. Из сравнительного анализа структурных и оптических свойств исследуемых образцов можно сделать вывод, что ФЛ главным образом связана с формированием дефектов в нитриде кремния в процессе высокотемпературного отжига.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. O. Debieu, R.P. Nalini, J. Cardin, X. Portier, J. Perriere, F. Gourbilleau. Structural and optical characterization of pure Si-rich nitride thin films // *Nanoscale Research Letters*.— 2013.— Vol. 8.— P.13.
2. R.K. Bommali, S.P. Sigh, S. Rai, P. Mishra, B.R. Sekhar. Excitation dependent photoluminescence study of Si-rich a- $\text{SiN}_x\text{:H}$  thin films // *Journal of Applied Physics*.— 2012.— Vol. 112.— P.123518.
3. M. Wang, D. Li, Z. Yuan, D. Yang, D. Que. Photoluminescence of Si-rich silicon nitride: Defect-related states and silicon nanoclusters // *Applied Physics Letters*.— 2007.— Vol. 90.— P.131903.

F. F. Komarov, V. A. Soloduha, N. S. Kovalchuk, L. A. Vlasukova, I. N. Parkhomenko, O. V. Milchanin  
**Photoluminescence of silicon-rich and nitrogen-rich silicon nitride films.**

The Si-rich and N-rich silicon nitride films were deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition. Structural properties and photoluminescence (PL) of as-deposited and annealed at  $900^\circ\text{C}$   $\text{SiN}_x$  films were investigated. Strong wide PL band with maximum in blue range are observed from annealed Si-rich and N-rich  $\text{SiN}_x$  films. The nature of observed PL is discussed.

Keywords: *silicon nitride, photoluminescence, high-temperature annealing, K- and N-centers*