

**И. А. Романов<sup>1</sup>, член-корреспондент Ф. Ф. Комаров<sup>2,3</sup>, Л. А. Власукова<sup>1</sup>,  
И. Н. Пархоменко<sup>1</sup>, Н. С. Ковальчук<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко

Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь

<sup>3</sup>Научно-исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Российская Федерация

<sup>4</sup>ОАО «Интеграл», Минск, Республика Беларусь

## ПРОЦЕССЫ ДЕГРАДАЦИИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА И НИТРИДА КРЕМНИЯ

**Аннотация.** Одно-, двух- и трехслойные светоизлучающие композиции  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ,  $\text{SiN}_{1,2}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  и  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  изготовлены на кремниевых подложках *p*-типа методами химического осаждения из газовой фазы и термоокислоразложения кремния. Элементный состав и толщины диэлектрических слоев изучены методами резерфордского обратного рассеяния, растровой электронной микроскопии и спектральной эллипсометрии. Для изучения электролюминесценции (ЭЛ) использовалась система «электролит–диэлектрик–полупроводник», регистрация спектров ЭЛ проводилась в гальваностатическом режиме при положительном смещении кремниевой подложки. На спектрах ЭЛ образца  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  проявляется интенсивная полоса с максимумом 1,9 эВ, спектры ЭЛ образцов  $\text{SiN}_{1,2}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  и  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  характеризуются наличием полос с максимумами при 1,9, 2,3 и 2,7 эВ. Обсуждается природа этих полос. Пропускание через образец  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  заряда в диапазоне 100–500 мКл/см<sup>2</sup> приводит к увеличению интенсивности ЭЛ всех регистрируемых полос. После пропускания через образец с трехслойной диэлектрической пленкой заряда величиной 1 Кл/см<sup>2</sup> интенсивность ЭЛ уменьшается, что объяснено деградацией верхнего слоя оксида кремния. Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что нитрид кремния, нанесенный поверх слоя  $\text{SiO}_2$ , предохраняет слой  $\text{SiO}_2$  от полевой деградации и преждевременного пробоя. Наиболее стабильной электролюминесценцией при воздействии сильного электрического поля характеризуется структура  $\text{SiN}_{1,2}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

**Ключевые слова:** нитрид кремния, оксид кремния, электролюминесценция, светоизлучающие структуры

**Для цитирования.** Процессы деградации электролюминесценции светоизлучающих структур на основе тонких пленок оксида и нитрида кремния / И. А. Романов [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 2. – С. 158–167. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-2-158-167>

**Ivan A. Romanov<sup>1</sup>, Corresponding Member Fadei F. Komarov<sup>2,3</sup>, Liudmila A. Vlasukova<sup>1</sup>,  
Irina N. Parkhomenko<sup>1</sup>, Natalia S. Kovalchuk<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

<sup>2</sup>A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

<sup>3</sup>National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russian Federation

<sup>4</sup>Joint Stock Company “Integral”, Minsk, Republic of Belarus

## PROCESSES OF ELECTROLUMINESCENCE DEGRADATION OF LIGHT-EMITTING STRUCTURES BASED ON THIN SILICON OXIDE AND NITRIDE FILMS

**Abstract.**  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ,  $\text{SiN}_{1,2}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  and  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  structures have been fabricated by chemical vapor deposition and thermal oxidation of silicon. The elemental composition and thicknesses of dielectric layers have been studied using Rutherford backscattering spectroscopy, scanning electron microscopy, and spectral ellipsometry. The electroluminescence (EL) of the samples has been investigated in the “electrolyte–dielectric–semiconductor” system at a positive bias voltage applied to the silicon substrate. An intense band with maxima at 1.9 eV appears on the EL spectra of the  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  sample, while the EL spectra of the  $\text{SiN}_{1,2}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  and  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  samples are characterized by the presence of bands with the maximum values of 1.9, 2.3 and 2.7 eV. The nature of these bands is discussed. Passing a charge in the range of 100–500 mC/cm<sup>2</sup> through the  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  sample, an increase in the EL intensity was recorded in the entire visible range. Passing a charge of 1 C/cm<sup>2</sup> through a sample with a three-layer dielectric film resulted in the EL intensity decrease. It can be explained by the upper oxide layer degradation. It has been shown that silicon nitride deposited on top of the  $\text{SiO}_2$  layer protects the oxide layer from field degradation and premature breakdown. The most stable electroluminescence when exposed to a strong electric field is observed for the structure  $\text{SiN}_{1,2}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

**Keywords:** silicon oxide, silicon nitride, electroluminescence, light emitting structures

**For citation.** Romanov I. A., Komarov F. F., Vlasukova L. A., Parkhomenko I. N., Kovalchuk N. S. Processes of electroluminescence degradation of light-emitting structures based on thin silicon oxide and nitride films. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 2, pp. 158–167 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-2-158-167>

**Введение.** Создание эффективных светоизлучающих элементов на основе существующей кремниевой технологии – важный и необходимый этап перехода к кремниевой фотонике. Высокая пропускная способность оптической системы передачи данных является ключевым фактором в решении проблемы ограниченного быстродействия устройств современной кремниевой микроэлектроники. Наиболее перспективными и экономически выгодными материалами для создания интегральных светоизлучающих устройств являются основные диэлектрики микроэлектроники – оксид и нитрид кремния. На протяжении 30 лет разрабатываются различные подходы для улучшения эмиссионных свойств тонких аморфных пленок оксида и нитрида кремния. Наиболее распространенный подход основывается на варьировании стехиометрического состава пленок и формировании в них светоизлучающих кремниевых нанокристаллов [1]. Другой подход связан с введением в диэлектрик примесных атомов (Er, Tb, Nb, Sn, Ge), создающих центры свечения как в оксиде, так и в нитриде кремния [2]. Для изучения влияния режимов формирования диэлектрических пленок на их светоизлучающие свойства в большинстве случаев применяется метод фотолюминесценции. Однако более важным с точки зрения технологического применения светоизлучающих материалов является исследование свечения, инициированного электрическим полем – электролюминесценции (ЭЛ). Метод ЭЛ позволяет установить взаимосвязь электрофизических и люминесцентных свойств диэлектрических слоев. Это объясняется тем, что ЭЛ представляет собой отражение процессов взаимодействия носителей заряда с элементами структуры диэлектрика. Анализ спектров ЭЛ и интенсивности составляющих спектр полос позволяет получить информацию о строении диэлектрических слоев и об особенностях переноса носителей заряда под действием электрического поля [3].

Для исследования ЭЛ светоизлучающих структур на основе оксида и нитрида кремния в качестве прозрачных контактов обычно применяют нанесенные на диэлектрик тонкие пленки оксида индия-олова (ITO), ZnO : Al, SiC или поликремния. В настоящей работе возбуждение электролюминесценции осуществлялось в системе «электролит–диэлектрик–полупроводник» (ЭДП). Применение электролита в качестве катода позволяет реализовать более высокое напряжение пробоя, чем при использовании твердотельных контактов. Кроме того, электролит характеризуется высокой спектральной прозрачностью в исследуемом диапазоне длин волн (360–700 нм). Электролюминесценция структур на основе пленок оксида и нитрида кремния на кремнии в системе ЭДП исследована в [3–6]. В этих работах изучена природа регистрируемых полос ЭЛ, определено влияние методов формирования SiO<sub>2</sub> на интенсивность полос в спектрах ЭЛ. Однако помимо получения эффективного сигнала ЭЛ, приоритетной задачей является обеспечение ее стабильности в процессе эксплуатации будущего прибора. Информация о влиянии величины тока и количества протекшего заряда на интенсивность ЭЛ в литературе представлена только для однослойных пленок оксида кремния на кремнии [3; 4].

В настоящей работе исследовано влияние длительности полевого воздействия на электролюминесценцию и проводимость одно-, двух- и трехслойных композиций оксида и нитрида кремния на кремнии (SiO<sub>2</sub>/Si, SiN<sub>1,2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si и SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>0,9</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si). Целью работы был выбор композиции с наилучшей временной стабильностью электролюминесценции.

**Материалы и методы исследования.** Структуры SiO<sub>2</sub>/Si, SiN<sub>1,3</sub>/Si, SiN<sub>1,2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si и SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>0,9</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si изготовлены на кремниевых подложках *p*-типа марки КДБ-10. Слои оксида кремния для однослойной структуры SiO<sub>2</sub>/Si и двухслойной структуры SiN<sub>1,2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si получены термическим окислением кремния во влажном кислороде при температуре 900 °С. Для структуры SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>0,9</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si верхний и нижний слои диоксида кремния нанесены методом плазменно-ассистированного осаждения (PECVD) из смеси моносилана (SiH<sub>4</sub>) и закиси азота (N<sub>2</sub>O) при температуре 350 °С. Слои нитрида кремния во всех случаях получены методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) в реакторе пониженного давления (40 Па) из смеси дихлорсилана (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

и аммиака ( $\text{NH}_3$ ) при температуре 830 °С. Соотношение парциальных давлений реагирующих газов ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ ) в процессе формирования слоев нитрида кремния для получения структур  $\text{SiN}_{1,3}/\text{Si}$  и  $\text{SiN}_{1,2}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  составляло 1/8, для получения структуры  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2$  – 8/1.

Общая толщина диэлектрических пленок определялась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Hitachi S-4800. Толщины слоев оксида и нитрида кремния двухслойной и трехслойной структур вычислялись из данных, полученных методом спектральной эллипсометрии на установке HORIBA UVISEL 2. Для анализа элементного состава слоев нитрида кремния использовался метод резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов  $\text{He}^+$  с энергией 1,5 МэВ. Спектры электролюминесценции регистрировались в диапазоне 360–700 нм (3,4–1,8 эВ) в системе ЭДП в гальваностатическом режиме при положительном смещении кремниевой подложки. В качестве электролита использовался водный 1М раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Для регистрации спектров ЭЛ использовался монохроматор МДР-23, оснащенный фотоэлектронным умножителем ФЭУ-100. Время записи одного спектра ЭЛ составляло 15 мин. Спектры ЭЛ регистрировались при плотностях протекающего через образцы тока 0,15–0,6  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . В процессе записи спектров ЭЛ проводилось измерение кинетик напряжения на образцах  $U(Q)$ , где  $Q$  – количество протекшего через образец заряда. Все измерения проводились при комнатной температуре.

**Результаты и их обсуждение.** Данные о структуре образцов и толщине диэлектрических пленок, определенные методами РЭМ, РОР и спектральной эллипсометрии, представлены в таблице.

Структура образцов и толщины диэлектрических пленок  
Sample structure and dielectric film thickness

№ образца No of sample	Структура образца Sample structure	Общая толщина диэлектрической пленки, нм Total dielectric film thickness, nm
O1	$\text{SiO}_2/\text{Si}$	129
N1	$\text{SiN}_{1,3}/\text{Si}$	100
M1	$\text{SiN}_{1,2}(81 \text{ нм})/\text{SiO}_2(76 \text{ нм})/\text{Si}$	157
M2	$\text{SiO}_2(31 \text{ нм})/\text{SiN}_{0,9}(67 \text{ нм})/\text{SiO}_2(42 \text{ нм})/\text{Si}$	140
M2-1	$\text{SiN}_{0,9}(67 \text{ нм})/\text{SiO}_2(42 \text{ нм})/\text{Si}$	109

Для композиций со слоями оксида кремния (образцы O1, M1, M2 и M2-1) зарегистрирована интенсивная электролюминесценция. В то же время интенсивность ЭЛ структуры  $\text{SiN}_{1,3}/\text{Si}$  (образец N1) была ниже порога чувствительности измерительной системы.

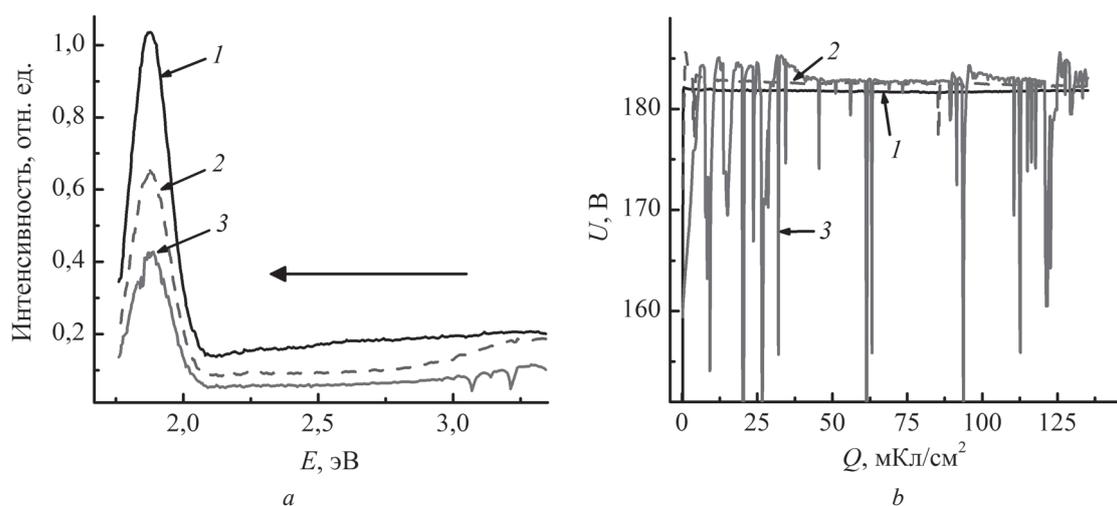
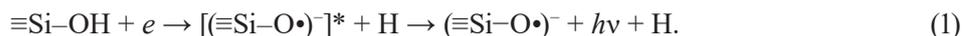


Рис. 1. Спектры электролюминесценции (а) и кинетики напряжения (б) образца  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , измеренные при плотности тока 0,15  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Обозначения 1–3 – порядковый номер измерения

Fig. 1. Electroluminescence spectra (a) and voltage kinetics (b) of the  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  sample taken at a current density of 0.15  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Legend 1–3 – serial number of measurement

Спектры ЭЛ образца О1 представлены на рис. 1, *a*. Стрелкой указано направление измерения спектров. Кинетики напряжения на образце, измеренные в процессе записи спектров, приведены на рис. 1, *b*. Для получения интенсивной ЭЛ измерение проводилось при пропускании через образец постоянного тока 0,15 мА/см<sup>2</sup>. Повышение плотности тока до значений выше 0,2 мА/см<sup>2</sup> приводило к необратимому пробою оксида кремния.

Спектры ЭЛ образца SiO<sub>2</sub>/Si характеризуются интенсивной полосой с максимумом при 1,9 эВ и фоновым свечением в диапазоне 2–3,5 эВ. Ранее была установлена связь полосы ЭЛ при 1,9 эВ с наличием в слое SiO<sub>2</sub> силанольных групп (SiOH) [3]. Захват инжектированных в слой SiO<sub>2</sub> электронов проводимости силанольными группами приводит к их диссоциации по следующей схеме [4]:



Из (1) следует, что в процессе возбуждения люминесценции силанольные группы разрушаются с образованием центра люминесценции – однокоординированного кислорода ( $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ ) в возбужденном состоянии. Его релаксация до основного состояния сопровождается излучением фотона [4].

Из рис. 1, *a* видно, что длительное воздействие сильного электрического поля на образец SiO<sub>2</sub>/Si приводит к уменьшению интенсивности сигнала ЭЛ во всем измеряемом диапазоне энергий, при этом напряжение на образце при первом и втором измерениях находится на квазистационарном уровне 182 В. После пропускания через образец заряда 270 мКл/см<sup>2</sup> интенсивность полосы с максимумом при 1,9 эВ уменьшается в 2,8 раза. На зависимости  $U(Q)$ , полученной в процессе третьего измерения, наблюдаются резкие единичные скачки напряжения, обусловленные самозалечивающимися пробоями диэлектрика [3]. Пропускание через образец О1 заряда 500 мКл/см<sup>2</sup> приводит к необратимому пробою диэлектрического слоя. Существует корреляция между концентрацией  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  групп и интенсивностью полосы ЭЛ с максимумом 1,9 эВ. В соответствии с данными [3] каждый акт взаимодействия электронов с Si–OH группами приводит к их диссоциации и дальнейшей рекомбинации и, следовательно, интенсивность полосы 1,9 эВ прямо пропорциональна концентрации силанольных групп и плотности тока, протекающего через оксидный слой. Таким образом, в нашем эксперименте уменьшение интенсивности полосы ЭЛ с максимумом 1,9 эВ по мере пропускания заряда через образец SiO<sub>2</sub>/Si можно объяснить уменьшением концентрации силанольных групп в пленке SiO<sub>2</sub> [3].

Спектры ЭЛ образца М1 (SiN<sub>1,2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si) и кинетики напряжения на образце представлены на рис. 2. В отличие от образца О1 измерение спектров ЭЛ образца М1 проводилось при более высокой плотности тока (0,5 мА/см<sup>2</sup>), не приводящей к пробою диэлектрика. Спектры ЭЛ образца М1 аппроксимированы четырьмя гауссианами с максимумами при 1,9, 2,3, и 2,7 эВ. Полоса с энергией 2,3 эВ, вероятно, обусловлена внутрицентровыми переходами в атомах трехкоординированного кремния (O<sub>3</sub>≡Si•) [5]. Полосу ЭЛ с максимумом при 2,7 эВ в структурах SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si авторы работы [6] связали с излучательной релаксацией силиленовых центров (O<sub>2</sub>=Si:) в переходном слое оксинитрида кремния. Наличие центров дефицита кислорода (ЦДК) типа O<sub>2</sub>=Si: и O<sub>3</sub>≡Si–Si≡O<sub>3</sub> характерно для оксида кремния, содержащего избыточные атомы кремния, а также для оксинитрида кремния. Формирование переходного слоя оксинитрида кремния с избытком кремния на границе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> в образцах Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si с термическим оксидом подтверждено методами электронного парамагнитного резонанса и оже-спектроскопии [7]. По-видимому, в нашем эксперименте полоса с максимумом при 2,7 эВ в спектре ЭЛ образца М1 обусловлена излучательной релаксацией ЦДК в оксинитридном слое, сформированном на границе SiN<sub>1,2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Поскольку, как отмечалось выше, для однослойного образца с нитридом кремния (образец N1) электролюминесценция зарегистрирована не было, вклад нитридного слоя в свечение двухслойной композиции SiN<sub>1,2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si также можно не учитывать. Таким образом, основной вклад в ЭЛ образца М1 вносит свечение оксида (полосы с максимумами при 1,9 и 2,3 эВ) и оксинитрида (полоса с максимумом при 2,7 эВ) кремния.

Образец М1 с двухслойной диэлектрической пленкой SiN<sub>1,2</sub>/SiO<sub>2</sub> по сравнению с образцом О1 (SiO<sub>2</sub>/Si) характеризуется более устойчивой ЭЛ и отсутствием пробоев при пропускании тока

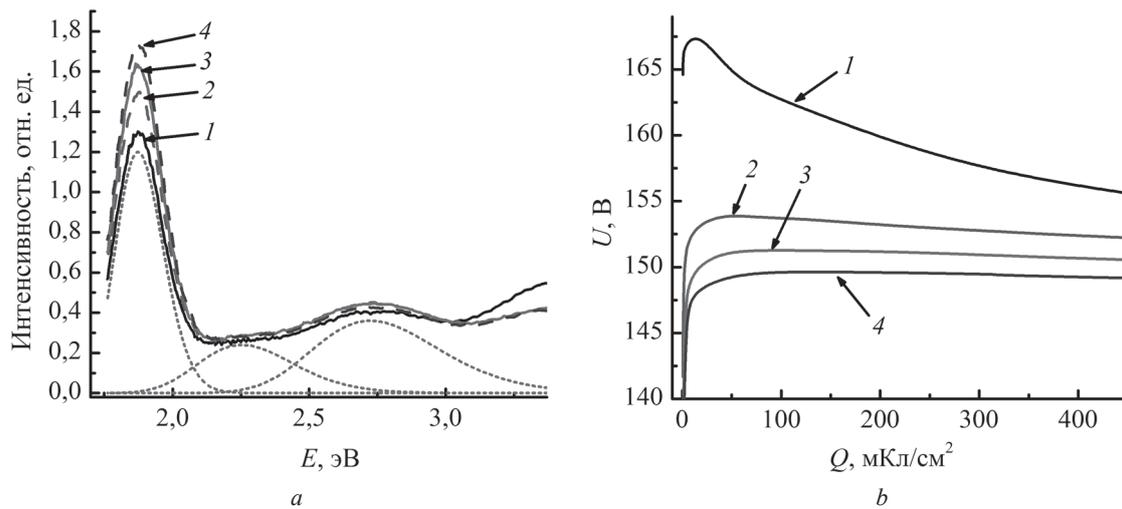
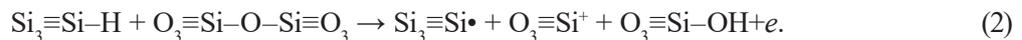


Рис. 2. Спектры электролюминесценции (а) и кинетики напряжения (б) образца М1 ( $\text{SiN}_{1.2}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ), измеренные при плотности тока  $0,5 \text{ mA/cm}^2$ . Обозначения 1–4 – порядковый номер измерения

Fig. 2. Electroluminescence spectra (a) and voltage kinetics (b) of the M1 ( $\text{SiN}_{1.2}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) sample taken at a current density of  $0.5 \text{ mA/cm}^2$ . Legend 1–4 – serial number of measurement

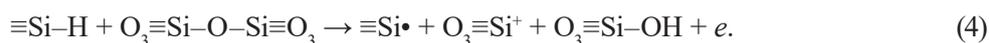
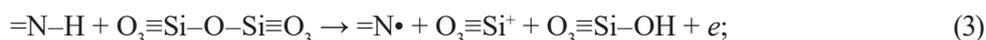
с плотностью до  $0,5 \text{ mA/cm}^2$ . По мере пропускания через образец М1 заряда интенсивность красной полосы ( $1,9 \text{ эВ}$ ) увеличивается, а интенсивность зеленой ( $2,3 \text{ эВ}$ ) и синей ( $2,7 \text{ эВ}$ ) полос остается практически неизменной. Стабильность интенсивности этих полос в ходе пропускания заряда через диэлектрик можно объяснить постоянством концентраций дефектов, ответственных за свечение в диапазоне  $2\text{--}3 \text{ эВ}$ . Увеличение интенсивности красной полосы может быть обусловлено увеличением концентрации силанольных групп в оксиде кремния в результате присоединения водорода к  $\equiv\text{Si}\text{--O}\text{--}$  группам [3]. В [8] рассмотрен механизм образования  $\text{Si}\text{--OH}$  групп путем разрыва  $\text{Si}\text{--H}$  и  $\text{Si}\text{--O}\text{--Si}$  связей на границе кремний–оксид под воздействием электрического поля в структурах  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , полученных сухим окислением кремния с последующим отжигом в формовочном газе ( $10\% \text{ H}_2$ ,  $90\% \text{ N}_2$ ). Поляризация структур  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  электрическим полем напряженностью около  $5 \text{ MB/cm}$  в оксиде приводит к диссоциации  $\text{Si}_3\equiv\text{Si}\text{--H}$  связей на поверхности кремния с образованием водорода и поверхностных ловушек  $\text{Si}_3\equiv\text{Si}\cdot$ . Водород вступает в реакцию с  $\text{SiO}_2$  с образованием  $\text{Si}\text{--OH}$  групп и атомов трехкоординированного кремния  $\text{O}_3\equiv\text{Si}^+$ :



Однако по данным [3; 9] концентрация  $\text{Si}\text{--OH}$  связей, образующихся на границе «кремний–оксид», значительно ниже их концентрации в приповерхностной области оксида на глубине  $30\text{--}50 \text{ нм}$ . Следовательно, увеличение интенсивности ЭЛ полосы с максимумом при  $1,9 \text{ эВ}$  за счет образования силанольных групп по схеме (2) на границе  $\text{Si}\text{--SiO}_2$  в образце М1 маловероятно. Ниже будет показано, что атомарный водород, необходимый для формирования силанольных связей в оксиде, может образовываться в результате диссоциации  $\equiv\text{Si}\text{--H}$  и  $\equiv\text{N}\text{--H}$  связей в нитриде кремния с последующей его диффузией в оксидную пленку.

Воздействие сильных электрических полей на слои нитрида и оксида кремния приводит к полевой деградации диэлектриков, которая сопровождается изменением зарядового состояния, зонной структуры, проводимости, плотности поверхностных состояний [10]. Из зависимостей  $U(Q)$  на рис. 2, б видно, что пропускание через образец М1 заряда  $1,6 \text{ Кл/см}^2$  при плотности тока  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  приводит к уменьшению напряжения на образце на  $20 \text{ В}$ . Возрастание проводимости пленок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в образцах  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  с туннельно тонким оксидом наблюдалось при поляризации образцов напряженностью около  $5 \text{ MB/cm}$  [11]. Сравнение зависимостей  $U(Q)$  для образцов О1 и М1 позволяет сделать вывод, что уменьшение напряжения на образце М1 в процессе поле-

вого воздействия обусловлено возрастанием проводимости слоя  $\text{SiN}_{1,2}$  за счет образования новых локализованных состояний в запрещенной зоне нитрида [10]. Известно, что нитрид кремния, полученный методом химического осаждения из газовой фазы, характеризуется наличием  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  и  $=\text{N}-\text{H}$  связей. В процессе полевой деградации под действием ускоренным электрическим полем электронов происходит диссоциация  $\equiv\text{Si}-\text{N}=\text{}$ ,  $\equiv\text{Si}-\text{Si}=\text{}$ ,  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  и  $=\text{N}-\text{H}$  связей с образованием двухкоординированных атомов азота и трехкоординированных атомов кремния, которые являются электронными и дырочными ловушками и могут участвовать в процессе переноса носителей заряда [12]. Для диссоциации водородных связей в нитриде энергия электронов должна превышать энергию  $=\text{N}-\text{H}$  (4,05 эВ) или  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  (3,1 эВ) связей [13]. Напряженность электрического поля в слое  $\text{SiN}_{1,2}$  при напряжении на образце М1 около 150 В имеет величину порядка 5 МВ/см. Средняя энергия электронов в нитриде кремния при напряженности электрического поля 5 МВ/см находится в диапазоне 2–3 эВ [14]. Если концентрации  $=\text{N}-\text{H}$  и  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  связей в нитриде кремния приблизительно равны, наиболее вероятным механизмом образования водорода под действием электрического поля является диссоциация  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  связей. Однако концентрация  $=\text{N}-\text{H}$  связей в нитриде кремния, сформированном при температуре 830 °С, значительно выше концентрации  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  связей [10]. На основании вышеизложенного можно предположить, что механизм образования силанольных групп ( $\text{Si}-\text{OH}$ ) в слое  $\text{SiO}_2$  образца  $\text{SiN}_{1,2}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  заключается в диссоциации  $=\text{N}-\text{H}$  и  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  связей в нитриде кремния под действием ускоренным электрическим полем электронов с образованием водорода, который вступает в реакцию с диоксидом кремния:



Реакция (3) возможна в том случае, когда энергии электронов достаточно для диссоциации  $=\text{N}-\text{H}$  связи. Если максимальная энергия электронов не превышает величину 4,05 эВ, наиболее вероятной является 4-я реакция. При этом для получения высокой концентрации  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  связей температура формирования (отжига) нитрида кремния не должна превышать 800 °С.

Стабильность интенсивности полос ЭЛ с максимумами 2,3, и 2,7 эВ и отсутствие самозалечивающихся пробоев для образца М1 свидетельствуют о защитных свойствах нитрида кремния, которые заключаются в предохранении слоя  $\text{SiO}_2$  от воздействия разрушающих диэлектрический слой высокоэнергетических электронов.

На рис. 3 представлены спектры ЭЛ и зависимости  $U(Q)$  образца М2 с трехслойной диэлектрической пленкой. Как и в случае с образцом М1, спектры образца М2 можно разложить на по-

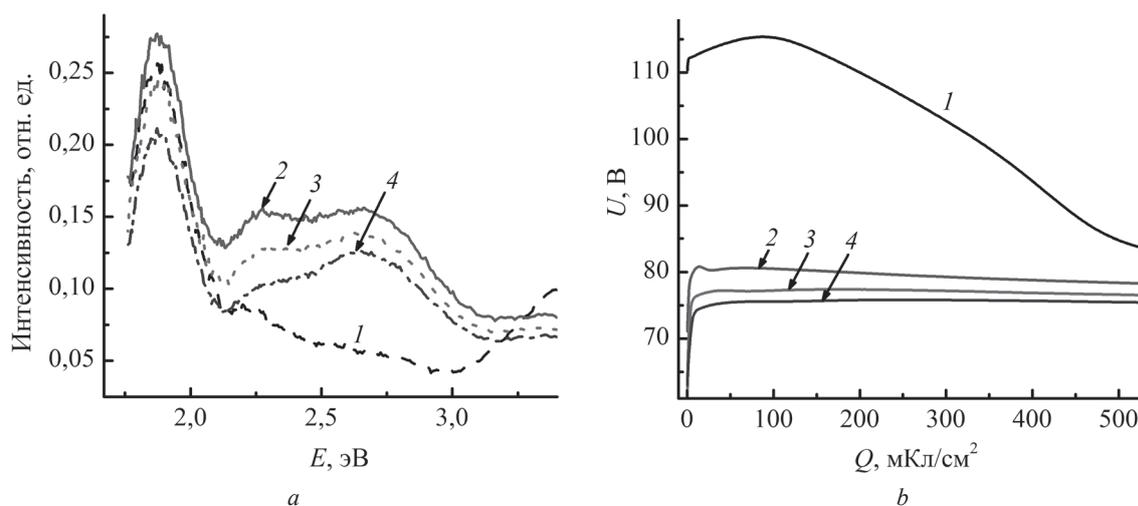


Рис. 3. Спектры электролюминесценции (а) и кинетики напряжения (б) образца М2 ( $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ), измеренные при плотности тока 0,6 мА/см<sup>2</sup>. Обозначения 1–4 – порядковый номер измерения

Fig. 3. Electroluminescence spectra (a) and voltage kinetics (b) of the M2 ( $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) sample taken at a current density of 0.6 mA/cm<sup>2</sup>. Legend 1–4 – serial number of measurement

лосы с максимумами при 1,9, 2,3 и 2,7 эВ, природа которых описана выше. Пропускание через образец М2 заряда в диапазоне 100–500 мКл/см<sup>2</sup> приводит к увеличению интенсивности всех полос ЭЛ. Максимальная интенсивность ЭЛ образца М2 зарегистрирована при втором измерении. Дальнейшее пропускание через образец тока плотностью 0,6 мА/см<sup>2</sup> приводит к равномерному уменьшению интенсивности ЭЛ во всем исследуемом диапазоне энергий.

Зависимости  $U(Q)$  для образцов М1 и М2 имеют схожий характер. В процессе пропускания через образец со трехслойной диэлектрической пленкой заряда наблюдается стремительное уменьшение напряжения со 115 до 85 В при первом измерении. При последующих измерениях напряжение перестает существенно изменяться, и в процессе 4-го измерения выходит на стационарный уровень ~75 В. Можно предположить, что такой характер зависимостей  $U(Q)$  для образца М2 также обусловлен полевой деградацией слоя нитрида кремния. Известно, что обогащенный кремнием нитрид SiN<sub>x</sub> характеризуется значительной концентрацией электронных и дырочных ловушек. При поляризации структуры SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> в нитриде кремния вблизи границ нитрид–оксид начинает накапливаться заряд, препятствующий дальнейшему протеканию тока. На зависимостях  $U(Q)$  накоплению заряда в диэлектрической пленке соответствует резкий скачок напряжения в начальный момент времени [10]. Причиной стремительного уменьшения напряжения на образце М2 при первом измерении является деградация слоя нитрида кремния, которая сопровождается растеканием накопленного заряда, увеличением проводимости слоя SiN<sub>0,9</sub> и изменением энергетического спектра электронов [10].

Для исследования влияния полевой деградации на ЭЛ нижнего слоя оксида кремния образца М2 проведен эксперимент по удалению верхнего слоя SiO<sub>2</sub> в 4 %-ном водном растворе фтористоводородной кислоты. Спектры ЭЛ и кинетики напряжения образца М2-1 с удаленным верхним слоем SiO<sub>2</sub> приведены на рис. 4. При пропускании заряда через образец М2-1 наблюдается увеличение интенсивности ЭЛ во всем диапазоне энергий в процессе каждого измерения. В отличие от образца М1 наблюдаемое увеличение интенсивности ЭЛ во всем диапазоне энергий может быть вызвано как изменением энергетического спектра электронов, инжектируемых из нитрида кремния в оксид, так и образованием новых люминесцентных дефектов в нижнем слое оксида кремния. Однако проведенные нами эксперименты по деградации ЭЛ образцов SiO<sub>2</sub>/Si с PECVD-оксидом показали только уменьшение интенсивности ЭЛ в диапазоне 1,8–3,5 эВ по мере пропускания через образцы SiO<sub>2</sub>/Si тока с плотностями 0,2 и 0,4 мА/см<sup>2</sup>. При увеличении плотности тока до 0,6 мА/см<sup>2</sup> происходил пробой структуры SiO<sub>2</sub>/Si. Таким образом, можно утверждать,

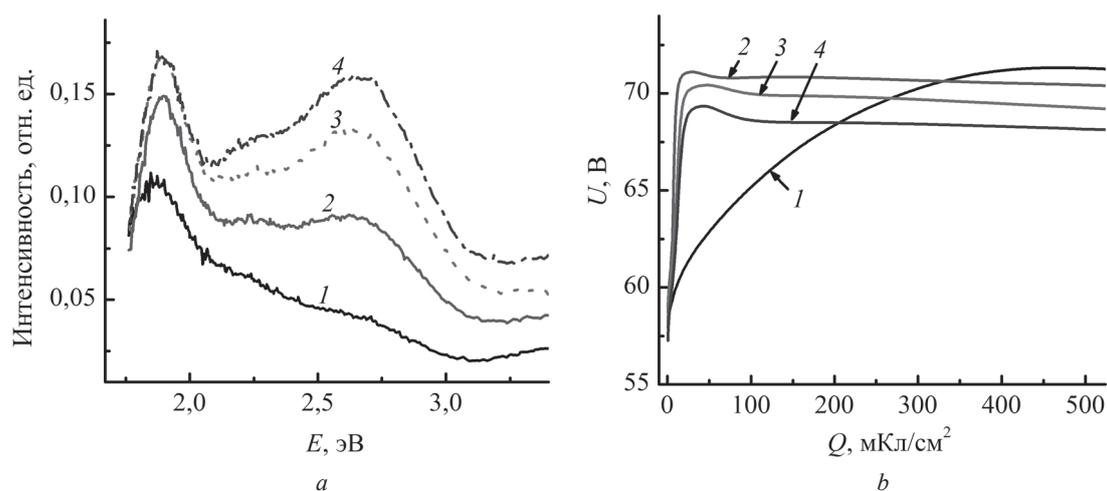


Рис. 4. Спектры электролюминесценции (а) и кинетики напряжения (б) образца М2-1 (SiN<sub>0,9</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si), измеренные при плотности тока 0,6 мА/см<sup>2</sup>. Обозначения 1–4 – порядковый номер измерения

Fig. 4. Electroluminescence spectra (a) and voltage kinetics (b) of the M2-1 (SiN<sub>0,9</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si) sample taken at a current density of 0.6 mA/cm<sup>2</sup>. Legend 1–4 – serial number of measurement

что слой нестехиометрического нитрида кремния при поляризации структур  $\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  предохраняет оксид кремния от полевой деградации и электрических пробоев, а увеличение интенсивности ЭЛ в процессе пропускания заряда через образец М2-1 обусловлено изменением электрофизических свойств нитрида кремния. Характер зависимости  $U(Q)$  для образца М2-1 при первом измерении существенно отличается от зависимостей  $U(Q)$ , полученных для образцов М1 и М2. Постепенное увеличение напряжения на образце М2-1 с 55 до 74 В при первом измерении может происходить за счет восстановления изолирующих свойств нитрида кремния, поврежденного в процессе травления верхнего слоя  $\text{SiO}_2$ .

Сравнительный анализ спектров ЭЛ образцов М2 и М2-1 позволяет сделать вывод, что спектр ЭЛ образца М2 с трехслойной диэлектрической пленкой является суперпозицией спектров ЭЛ верхнего и нижнего слоев оксида кремния, причем основной вклад в люминесценцию в диапазоне 2–3 эВ вносит нижний слой оксида кремния. Возрастание интенсивности сигнала ЭЛ во всем измеряемом диапазоне энергий для образцов М2 и М2-1, по-видимому, обусловлено изменением энергетического спектра электронов, инжектируемых из нитрида кремния в нижний слой  $\text{SiO}_2$ . В [3; 9] установлено, что полевой деградации наиболее подвержен верхний слой диэлектрика толщиной около 30 нм, контактирующий с катодом. Таким образом, можно сделать вывод, что уменьшение интенсивности ЭЛ по мере пропускания тока через образец М2 при 3-м и 4-м измерениях обусловлено деградацией верхнего слоя оксида кремния.

**Заключение.** Изучено влияние количества протекшего через образцы заряда на спектральный состав и интенсивность полос в спектрах электролюминесценции одно-, двух- и трехслойных диэлектрических композиций оксида и нитрида кремния на кремнии. Спектры ЭЛ образца  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  с термическим оксидом характеризуются интенсивной полосой с максимумом при 1,9 эВ, которая связана с наличием в слоях  $\text{SiO}_2$  силанольных групп ( $\text{Si}-\text{OH}$ ). Уменьшение интенсивности данной полосы в 2,8 раза после пропускания через образец заряда 270 мКл/см<sup>2</sup> при плотности тока 0,15 мА/см<sup>2</sup> обусловлено снижением концентрации силанольных групп. После пропускания заряда 300 мКл/см<sup>2</sup> наблюдаются самозалечивающиеся пробои диэлектрика, прохождение заряда в 500 мКл/см<sup>2</sup> приводит к необратимому пробую.

В спектрах ЭЛ образцов  $\text{SiN}_{1,2}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  и  $\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  наблюдаются полосы с максимумами при 1,9, 2,3 и 2,7 эВ. Полоса при 1,9 эВ связывается с диссоциацией и последующей рекомбинацией силанольных групп ( $\text{Si}-\text{OH}$ ), люминесценция с максимумом при 2,3 эВ объясняется внутрицентровыми переходами в атомах трехкоординированного кремния в слоях  $\text{SiO}_2$ . Полоса при 2,7 эВ, по-видимому, обусловлена излучательной релаксацией двухкоординированных атомов кремния ( $\text{O}_2=\text{Si}$ ) в областях оксинитрида кремния на границах оксид–нитрид.

Спектр ЭЛ образца М2 ( $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) с PECVD оксидом является суперпозицией спектров ЭЛ верхнего и нижнего слоев оксида кремния. При пропускании заряда в диапазоне 100–500 мКл/см<sup>2</sup> зарегистрировано увеличение интенсивности ЭЛ во всем исследуемом диапазоне энергий, которое, предположительно, обусловлено изменением энергетического спектра электронов, инжектируемых из нитрида кремния в нижний слой  $\text{SiO}_2$ . Уменьшение интенсивности ЭЛ, наблюдаемое после пропускания через образец М2 заряда величиной 1 Кл/см<sup>2</sup>, объясняется деградацией верхнего слоя оксида кремния.

Анализ спектров ЭЛ и зависимостей  $U(Q)$  исследованных структур позволяет сделать вывод, что нитрид кремния, нанесенный поверх слоя  $\text{SiO}_2$ , предохраняет слой  $\text{SiO}_2$  от полевой деградации и преждевременного пробоя. Из исследованных композиций наиболее стабильной электролюминесценцией при воздействии сильного электрического поля характеризуется структура  $\text{SiN}_{1,2}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

#### Список использованных источников

1. Effect of Auger recombination induced by donor and acceptor states on luminescence properties of silicon quantum Dots/ $\text{SiO}_2$  multilayers / B. S. Joo [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 801. – P. 568–572. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.171>
2. Intense green-yellow electroluminescence from Tb<sup>+</sup>-implanted silicon-rich silicon nitride/oxide light emitting devices / Y. Berencén [et al.] // Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 103, N 11. – Art. 111102 (4 p.). <https://doi.org/10.1063/1.4820836>

3. Барабан, А. П. Электроника слоев  $\text{SiO}_2$  на кремнии / А. П. Барабан, В. В. Булавинов, П. П. Коноров. – Л., 1988. – 304 с.
4. Luminescence of  $\text{SiO}_2$  layers on silicon at various types of excitation / A. P. Baraban [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2019. – Vol. 205. – P. 102–108. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.009>
5. Фото- и электролюминесценция структур оксид–нитрид–оксид–кремний для применения в кремниевой оптоэлектронике / И. А. Романов [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 5. – С. 546–554. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-5-546-554>
6. Электролюминесценция структур  $\text{Si-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  / А. П. Барабан [и др.] // Письма в Журн. техн. физики. – 2002. – Т. 28, № 23. – С. 14–23.
7. Гриценко, В. А. Структура границ раздела кремний/оксид и нитрид/оксид / В. А. Гриценко // Успехи физ. наук. – 2009. – Т. 179, № 9. – С. 921–930.
8. Jeppson, K. O. Negative bias stress of MOS devices at high electric fields and degradation of MNOS devices / K. O. Jeppson, C. M. Svensson // *Journal of Applied Physics*. – 1977. – Vol. 48, N 5. – P. 2004–2014. <https://doi.org/10.1063/1.323909>
9. Барабан, А. П. Дефекты и дефектообразование в окисном слое ионно-имплантированных структур кремний–двуокись кремния / А. П. Барабан, Л. В. Милоглядова // Журн. техн. физики. – 2002. – Т. 72, № 5. – С. 56–60.
10. Белый, В. И. Нитрид кремния в электронике / В. И. Белый, Л. Л. Васильева, В. А. Гриценко. – Новосибирск, 1982. – 200 с.
11. Gritsenko, V. A. Unsteady silicon nitride conductivity in high electric fields / V. A. Gritsenko, E. E. Meerson, S. P. Sinita // *Physica Status Solidi (A)*. – 1978. – Vol. 48, N 1. – P. 31–37. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210480105>
12. Di Valentin, C. *Ab initio* study of transition levels for intrinsic defects in silicon nitride / C. Di Valentin, G. Palma, G. Pacchioni // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115, N 2. – P. 561–569. <https://doi.org/10.1021/jp106756f>
13. Robertson, J. Defects and hydrogen in amorphous silicon nitride / J. Robertson // *Philosophical Magazine B*. – 1994. – Vol. 69, N 2. – P. 307–326. <https://doi.org/10.1080/01418639408240111>
14. DiMaria, D. J. Electron heating in silicon nitride and silicon oxynitride films / D. J. DiMaria, J. R. Abernathy // *Journal of Applied Physics*. – 1986. – Vol. 60, N 5. – P. 1727–1729. <https://doi.org/10.1063/1.337265>

## References

1. Joo B. S., Jang S., Gu M., Jung N., Han M. Effect of Auger recombination induced by donor and acceptor states on luminescence properties of silicon quantum Dots/ $\text{SiO}_2$  multilayers. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 801, pp. 568–572. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.171>
2. Berencén Y., Wutzler R., Rebohle L., Hiller D., Ramírez J. M., Rodríguez J. A., Skorupa W., Garrido B. Intense green-yellow electroluminescence from Tb<sup>+</sup>-implanted silicon-rich silicon nitride/oxide light emitting devices. *Applied Physics Letters*, 2013, vol. 103, no. 11, art. 111102 (4 p.). <https://doi.org/10.1063/1.4820836>
3. Baraban A. P., Bulavinov V. V., Konorov P. P. *Electronics of  $\text{SiO}_2$  layers on silicon*. Leningrad, 1988. 304 p. (in Russian).
4. Baraban A. P., Samarin S. N., Prokofiev V. A., Dmitriev V. A., Selivanov A. A., Petrov Y. Luminescence of  $\text{SiO}_2$  layers on silicon at various types of excitation. *Journal of Luminescence*, 2019, vol. 205, pp. 102–108. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.009>
5. Romanov I. A., Vlasukova L. A., Komarov F. F., Parkhomenko I. N., Kovalchuk N. S., Mohovikov M. A., Mudryi A. V., Milchanin O. V. Photo- and electroluminescence of oxide-nitride-oxide-silicon structures for silicon-based optoelectronics. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 5, pp. 546–554 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-5-546-554>
6. Baraban A. P., Egorov D. V., Askinazi A. Y., Miloglyadova L. V. Electroluminescence of  $\text{Si-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  structures. *Technical Physics Letters*, 2002, vol. 28, no. 12, pp. 978–980. <https://doi.org/10.1134/1.1535507>
7. Gritsenko V. A. Structure of silicon/oxide and nitride/oxide interfaces. *Physics-Uspokhi*, 2009, vol. 52, no. 9, pp. 869–877. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0179.200909a.0921>
8. Jeppson K. O., Svensson C. M. Negative bias stress of MOS devices at high electric fields and degradation of MNOS devices. *Journal of Applied Physics*, 1977, vol. 48, no. 5, pp. 2004–2014. <https://doi.org/10.1063/1.323909>
9. Baraban A. P., Miloglyadova L. V. Formation of defects in the oxide layer of ion-irradiated  $\text{Si/SiO}_2$  structures. *Technical Physics*, 2002, vol. 47, no. 5, pp. 569–573. <https://doi.org/10.1134/1.1479984>
10. Belyi V. I., Vasilyeva L. L., Gritsenko V. A. *Silicon nitride in electronics*. Novosibirsk, 1982. 200 p. (in Russian).
11. Gritsenko V. A., Meerson E. E., Sinita S. P. Unsteady silicon nitride conductivity in high electric fields. *Physica Status Solidi (A)*, 1978, vol. 48, no. 1, pp. 31–37. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210480105>
12. Di Valentin C., Palma G., Pacchioni G. *Ab initio* study of transition levels for intrinsic defects in silicon nitride. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115, no. 2, pp. 561–569. <https://doi.org/10.1021/jp106756f>
13. Robertson J. Defects and hydrogen in amorphous silicon nitride. *Philosophical magazine B*, 1994, vol. 69, no. 2, pp. 307–326. <https://doi.org/10.1080/01418639408240111>
14. DiMaria D. J., Abernathy J. R. Electron heating in silicon nitride and silicon oxynitride films. *Journal of Applied Physics*, 1986, vol. 60, no. 5, pp. 1727–1729. <https://doi.org/10.1063/1.337265>

**Информация об авторах**

*Романов Иван Александрович* – мл. науч. сотрудник. Белорусский государственный университет (ул. Курчатова, 5, 220108, Минск, Республика Беларусь). E-mail: romivan@bsu.by.

*Комаров Фадей Фадеевич* – член-корреспондент НАН Беларуси, д-р физ.-мат. наук, заведующий лабораторией. Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ (ул. Курчатова, 7, 220108, Минск, Республика Беларусь). E-mail: komarovf@bsu.by.

*Власукова Людмила Александровна* – канд. физ.-мат. наук, заведующая лабораторией. Белорусский государственный университет (ул. Курчатова, 5, 220108, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vlasukova@bsu.by.

*Пархоменко Ирина Николаевна* – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Белорусский государственный университет (ул. Курчатова, 5, 220108, Минск, Республика Беларусь). E-mail: parkhomenko@bsu.by.

*Ковальчук Наталья Станиславовна* – канд. техн. наук, заместитель главного инженера. ОАО «Интеграл» (ул. Казинца, 121А, 220108, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nkovalchuk@integral.by.

**Information about authors**

*Romanov Ivan A.* – Junior Researcher. Belarusian State University (5, Kurchatov Str., 220108, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: romivan@bsu.by.

*Komarov Fadei F.* – Corresponding Member, D. Sc. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory. A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems (7, Kurchatov Str., 220108, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: komarovf@bsu.by.

*Vlasukova Liudmila A.* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory. Belarusian State University (5, Kurchatov Str., 220108, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vlasukova@bsu.by.

*Parkhomenko Irina N.* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher. Belarusian State University (5, Kurchatov Str., 220108, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: parkhomenko@bsu.by.

*Kovalchuk Natalia S.* – Ph. D. (Engineering), Deputy Chief Engineer. Joint Stock Company “Integral” (121A, Kazinets Str., 220108, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nkovalchuk@integral.by.