

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 538.91; 539.21

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-5-546-554>

Поступило в редакцию 07.06.2018

Received 07.06.2018

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

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

<sup>2</sup>Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко  
Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь

<sup>3</sup>НПО «Интеграл», Минск, Республика Беларусь

<sup>4</sup>Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,  
Минск, Республика Беларусь

### ФОТО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СТРУКТУР ОКСИД-НИТРИД-ОКСИД-КРЕМНИЙ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КРЕМНИЕВОЙ ОПТОЭЛЕКТРОНИКЕ

**Аннотация.** Структуры  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  с суммарной толщиной диэлектрических слоев 140 нм изготовлены методом химического осаждения из газовой фазы. Элементный состав и излучательные свойства полученных структур исследовались методами резерфордского обратного рассеяния (RBS), фото- и электролюминесценции (ФЛ, ЭЛ). Методом RBS установлено наличие областей оксинитрида кремния на границах нитридного и оксидных слоев.

Показано, что фотолюминесценция образца обусловлена свечением обогащенного кремнием слоя  $\text{SiN}_{0,9}$ , тогда как электролюминесценция – свечением слоев оксида и оксинитрида кремния. Возбуждаемая He–Cd лазером ( $E_{\text{возб}} = 3,82$  эВ) фотолюминесценция структуры характеризуется широкой интенсивной полосой с максимумом при 1,9 эВ, связанной с излучательной рекомбинацией носителей заряда, локализованных в хвостах разрешенных зон нитрида кремния. Происхождение менее интенсивной полосы при 2,8 эВ в спектре ФЛ обусловлено наличием собственных дефектов (N-центров) в слое  $\text{SiN}_{0,9}$ .

ЭЛ возбуждалась в гальваностатическом режиме в системе электролит–диэлектрик–полупроводник (ЭДП) при средней величине напряженности электрического поля в структуре 5–6 МВ/см. Величина напряженности электрического поля в слоях оксида кремния составляла 7–8 МВ/см и превышала значение этого параметра в слое  $\text{SiN}_{0,9}$  в ~4 раза. Электроны, ускоренные в электрических полях 7–8 МВ/см, могут разогреваться до энергии более 5 эВ, достаточной для возбуждения центров люминесценции в слоях оксида и оксинитрида кремния. Для изученной композиции  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  полосы ЭЛ с энергиями 1,9 и 2,3 эВ связаны с наличием в слоях оксида кремния силанольных групп (Si–OH) и трехкоординированных атомов кремния ( $\text{O}_3=\text{Si}\cdot$ ). Полоса с энергией 2,7 эВ приписана излучательной релаксации двухкоординированных атомов кремния ( $\text{O}_2=\text{Si}$ ) в переходных областях оксинитрида кремния. Интенсивность свечения этой полосы обладает наибольшей устойчивостью к воздействию сильных электрических полей после протекания через образец заряда 1–3 Кл/см<sup>2</sup>.

**Ключевые слова:** нитрид кремния, оксид кремния, фотолюминесценция, электролюминесценция, кремниевая оптоэлектроника

**Для цитирования.** 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>

**Ivan A. Romanov<sup>1</sup>, Liudmila A. Vlasukova<sup>1</sup>, Corresponding Member Fadei F. Komarov<sup>2</sup>, Irina N. Parkhomenko<sup>1</sup>,  
Natalia S. Kovalchuk<sup>3</sup>, Maxim A. Mohovikov<sup>2</sup>, Alexander V. Mudryi<sup>4</sup>, Oleg V. Milchanin<sup>2</sup>**

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

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

<sup>3</sup>Joint Stock Company “Integral”, Minsk, Republic of Belarus

<sup>4</sup>Scientific and Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus,  
Minsk, Republic of Belarus

### PHOTO- AND ELECTROLUMINESCENCE OF OXIDE-NITRIDE-OXIDE-SILICON STRUCTURES FOR SILICON-BASED OPTOELECTRONICS

**Abstract.** Oxide-nitride-oxide-silicon ( $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) structures have been fabricated by chemical vapor deposition. The elemental composition and light emission properties of “ $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ” structures have been studied using Rutherford backscattering spectroscopy (RBS), photo- and electroluminescence (PL, EL). The RBS measurements has shown the presence of an intermediate silicon oxynitride layers at the  $\text{SiO}_2$ – $\text{SiN}_{0,9}$  interfaces.

It has been shown that the photoluminescence of the  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0.9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  structure is due to the emission of a  $\text{SiN}_{0.9}$  layer, and the electroluminescence is attributed to the emission of silicon oxide and oxynitride layers. A broad intense band with a maximum at 1.9 eV dominates the PL spectrum. This band attributed to the radiative recombination of excited carriers between the band tail states of the  $\text{SiN}_{0.9}$  layer. The origin of the less intense PL band at 2.8 eV is associated with the presence of nitrogen defects in the silicon nitride.

EL was excited in the electrolyte-dielectric-semiconductor system. The electric field strength in the  $\text{SiO}_2$  layers reached 7–8 MV/cm and exceeded this parameter in nitride layer nearly four times. The electrons accelerating in electric field of 7–8 MV/cm could heat up to energies more than 5 eV. It is sufficient for the excitation of luminescence centres in the silicon oxide and oxynitride layers. The  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0.9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  composition EL bands with quantum energies of 1.9 and 2.3 eV are related to the presence of silanol groups ( $\text{Si}-\text{OH}$ ) and three-coordinated silicon atoms ( $\equiv\text{Si}\cdot$ ) in the silicon oxide layers. The EL band with an energy of 2.7 eV is attributed to the radiative relaxation of silylene ( $\text{O}_2=\text{Si}$ ) centers in the silicon oxynitride regions. It is observed the least reduction of this band intensity under the influence of strong electric fields after a charge flow of 1–3 C/cm<sup>2</sup>.

**Keywords:** silicon oxide, silicon oxynitride, photoluminescence, electroluminescence, silicon optoelectronics

**For citation:** 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>

**Введение.** Нитрид и оксид кремния являются основными материалами при разработке светоизлучающих устройств, совместимых с кремниевой электроникой, а также устройств энергонезависимой памяти нового поколения – мемристоров [1]. На основе систем  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$  разрабатывается широкий спектр элементов кремниевой интегральной оптоэлектроники: оптические волноводы с малыми потерями света [2], электрооптические модуляторы и оптические мультиплексоры [3], а также светоизлучающие структуры [4]. В таких устройствах нитрид кремния, замкнутый между двумя слоями оксида кремния, играет роль активного слоя, в котором осуществляется хранение информации, распространение оптического сигнала и генерация квантов света. Изменяя соотношение азота к кремнию (параметр  $x$ ) в пленках  $\text{SiN}_x$ , можно управлять оптическими и электрофизическими свойствами нитрида кремния в широких пределах. К настоящему времени проведено значительное количество исследований фотолюминесценции обогащенного кремнием нитрида ( $\text{SiN}_{x<4/3}$ ). Такой материал может излучать свет в широком спектральном диапазоне: от видимого до ближнего ИК. Увеличение доли атомов кремния в нитриде в сравнении со стехиометрическим соотношением ( $\text{SiN}_{1,33}$ ) приводит к сдвигу спектра люминесценции и края поглощения в длинноволновую область [5]. Аморфный нитрид кремния может стать перспективным материалом для создания на его основе светодиодов, интегрируемых в кремниевые чипы. В [6] уже показана возможность создания на основе обогащенного кремнием нитрида ( $\text{SiN}_{x<1,33}$ ) светоизлучающих структур с напряжением включения, не превышающим 10 В.

Изучение электролюминесценции (ЭЛ) слоев оксида, нитрида и оксинитрида кремния представляет несомненный интерес как для изучения электронных процессов в этих слоях, так и с точки зрения их практического применения. Метод электролюминесценции является не только ключевой методикой, позволяющей определить пригодность разрабатываемых структур для создания на их основе приборов кремниевой оптоэлектроники, но также позволяет изучить состав, структурные особенности, определить концентрацию центров люминесценции, исследовать деградацию диэлектрических слоев в результате воздействия сильного электрического поля [2; 7]. Интерес к исследованию электролюминесценции структур  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$  также обусловлен перспективами разработки на их основе комбинированных систем излучатель–волновод–фотоприемник для передачи информации внутри интегральных схем.

Для исследования электролюминесценции структур на основе оксида и нитрида кремния в качестве прозрачного проводящего электрода целесообразно использовать электролит. Преимуществами электролита перед твердотельными контактами для реализации метода ЭЛ являются более высокое напряжение пробоя, высокая спектральная прозрачность в исследуемом диапазоне длин волн, возможность измерения спектрального распределения ЭЛ при послойном стравливании (наращивании) диэлектрического слоя [7; 8]. Инжекционная способность электролитического контакта значительно меньше, чем аналогичная характеристика металлического контакта, что, по-видимому, является одной из причин более высоких напряжений пробоя

диэлектрика в системе Si/SiO<sub>2</sub>/электролит по сравнению с системой Si/SiO<sub>2</sub>/металл [7]. Методом электролюминесценции в системе «электролит–диэлектрик–полупроводник» (ЭДП) были исследованы структуры Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si [8]. Спектры ЭЛ таких структур характеризовались двумя полосами с максимумами при 1,9 и 2,7 эВ. Ранее была установлена связь полосы ЭЛ при 1,9 эВ с наличием в SiO<sub>2</sub> силанольных групп (Si–OH) [9]. Полоса с максимумом при 2,7 эВ характерна для излучательной релаксации возбужденных силиленовых центров (O<sub>2</sub>=Si). Наличие дефектов O<sub>2</sub>=Si: характерно для оксинитрида кремния, что позволило авторам [8] сделать вывод о формировании слоя оксинитрида кремния на границе SiO<sub>2</sub>–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

На сегодняшний день разрабатываемые светоизлучающие структуры на основе нитрида кремния обладают низким квантовым выходом люминесценции (не более 2–3 %). Одним из способов увеличения интенсивности люминесценции пленок нитрида кремния является формирование слоев SiN<sub>x</sub> между двумя отражателями из оксида кремния. В [4] показано, что применение оптических микрорезонаторов SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x<1,33</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si позволяет усилить сигнал фотолюминесценции нитридного слоя до 20 раз.

В настоящей работе представлены результаты исследований многослойной структуры SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>0,9</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si методами резерфордовского обратного рассеяния, фото- и электролюминесценции. Обсуждаются возможные механизмы свечения полученной композиции.

**Материалы и методы исследования.** Для создания структур SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x<1,33</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si методом химического осаждения из газовой фазы на кремниевой пластине *p*-типа с кристаллографической ориентацией (111) формировались слои оксида и нитрида кремния. Верхний и нижний слои диоксида кремния наносились методом плазменно-ассистированного осаждения из смеси моносилана (SiH<sub>4</sub>) и закиси азота (N<sub>2</sub>O) при температуре 350 °С. Обогащенная кремнием пленка SiN<sub>x</sub> формировалась при температуре 830 °С в реакторе пониженного давления с использованием дихлорсилана и аммиака в качестве прекурсоров. Скорость натекания газов (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>) и давление в реакторе поддерживались на уровне 135 см<sup>3</sup>/мин и 40 Па соответственно. Парциальное давление реагирующих газов SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> составляло 8/1.

Общая толщина диэлектрических слоев SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> определялась методом растровой электронной микроскопии. Показатель преломления и край поглощения слоя SiN<sub>x</sub>, а также толщины слоев оксида и нитрида кремния вычислялись из данных, полученных методом спектральной эллипсометрии на установке UVISEL 2 (HORIBA).

Для анализа распределения элементов по глубине в слоях SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si использовался метод резерфордовского обратного рассеяния (POP) ионов He<sup>+</sup> с энергией 1500 кэВ. Спектр фотолюминесценции (ФЛ) регистрировался в спектральном диапазоне 1,4–3,7 эВ при возбуждении He–Cd лазером с λ<sub>возб</sub> = 325 нм (3,82 эВ). Спектры электролюминесценции (ЭЛ) регистрировались в спектральном диапазоне 1,8–3,4 эВ в системе электролит–диэлектрик–полупроводник в гальваностатическом режиме при положительном смещении кремниевой подложки. В качестве электролита использовался 1М водный раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Спектры ЭЛ регистрировались при напряжениях более 60 В на образце и плотностях тока 0,8–1 мА/см<sup>2</sup>. Регистрация спектров ФЛ и ЭЛ проводилась при комнатной температуре.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1, *a* представлен профиль распределения элементов по глубине в структуре SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, полученный из спектра POP. Из рассчитанного концентрационного профиля проведена оценка параметра «*x*», определяющего атомное соотношение N/Si в нитридном слое. Схематическое изображение сформированной диэлектрической композиции и толщины диэлектрических слоев, вычисленные из данных спектральной эллипсометрии, представлены на рис. 1, *b*. Как видно из рисунка, параметр *x* в нитридном слое составил 0,9. В стехиометрическом соединении Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> параметр *x* равен 1,33. Таким образом, в нашем эксперименте слой SiN<sub>0,9</sub> характеризуется избытком кремния по сравнению с Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Слой SiO<sub>2</sub>, граничащий с кремниевой подложкой, содержит ~3 ат. % избыточного кремния. Результаты исследований элементного состава диэлектрических слоев показали наличие областей оксинитрида кремния на границах нитридного и оксидных слоев. Общая толщина диэлектрических слоев, измеренная методом растровой электронной микроскопии, составляет 130 нм, что хорошо согласуется с суммой толщин диэлектрических слоев, полученных из данных спектральной эллипсометрии (140 нм).

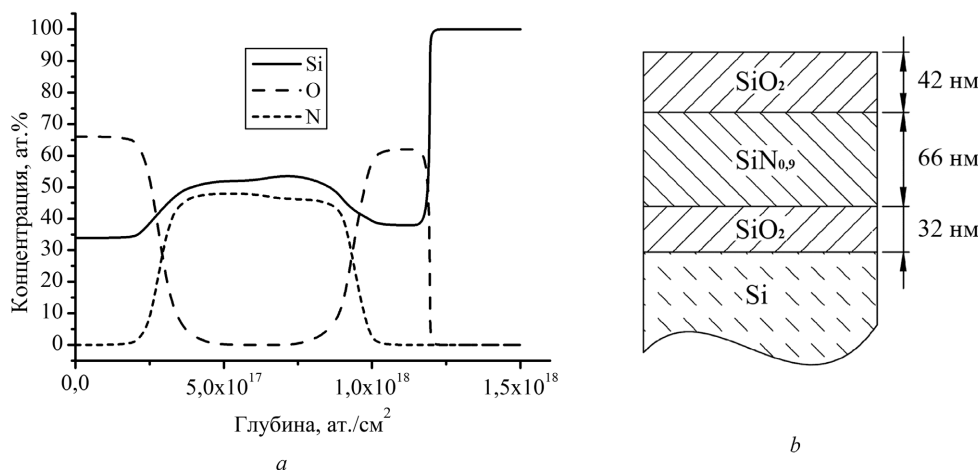


Рис. 1. Распределение элементов по глубине диэлектрических слоев (а) и схематическое изображение полученной композиции по данным эллипсометрии (b)

Fig. 1. Distribution of elements versus the depth of dielectric layers (a) and a schematic representation of the resulting composition from ellipsometry data (b)

На рис. 2 представлены спектры электро- и фотолюминесценции структур SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>0.9</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, аппроксимированные полосами гауссовой формы. Как видно из рисунка, спектры ФЛ и ЭЛ отличаются спектральным распределением интенсивности люминесценции. Это отличие может быть обусловлено различной энергией возбуждения центров люминесценции: фотолюминесценция возбуждалась лазером с энергией 3,8 эВ, а средняя энергия электронов в системе ЭДП может значительно превышать величину 4 эВ [7; 10]. На спектре ЭЛ отчетливо проявляются полосы с максимумами в красной (1,9 эВ), зеленой (2,3 эВ) и синей (2,7 эВ) области спектра, причем последняя полоса имеет наибольшую интенсивность. Для спектра ФЛ, наоборот, максимальная интенсивность наблюдается в красной области спектра при 1,9 эВ. Кроме того, на спектре ФЛ проявляется синяя полоса низкой интенсивности при 2,8 эВ.

Несмотря на одинаковое положение в спектрах ФЛ и ЭЛ полосы в красной области (1,9 эВ), механизм ее возникновения отличается для двух используемых в работе способов накачки (оптическая и электрическая). На это указывает тот факт, что ширина на полувысоте максимума полосы с энергией 1,9 эВ в спектре ФЛ значительно больше, чем в спектре ЭЛ. Ранее в спектрах

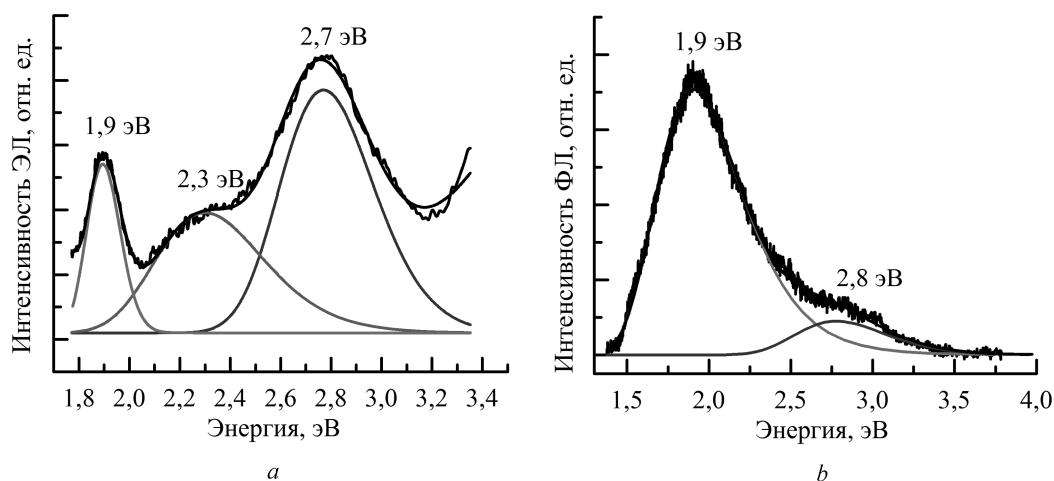


Рис. 2. Спектр электролюминесценции, полученный при постоянной плотности тока, протекающего через тестовую структуру, равной 1,0 мА/см<sup>2</sup> (а) и спектр фотолюминесценции (b)

Fig. 2. The electroluminescence spectrum taken at a constant current density (1.0 mA/cm<sup>2</sup>) through the test structure (a) and the photoluminescence spectrum (b)



фотолюминесценции стекла была зарегистрирована интенсивная полоса с энергией 1,9 эВ и полушириной 0,18 эВ, которую авторы [9] связали с наличием в  $\text{SiO}_2$  силанольных групп ( $\text{Si-OH}$ ). Появление этой полосы объясняется излучательными переходами между расщепленными под воздействием локальных электрических полей  $2p$ -орбиталями немостикового атома кислорода, образующегося в результате диссоциации связи  $\text{SiO-H}$  [7]. Так как в нашем случае в процессе формирования слоев  $\text{SiO}_2$  использовались газы, содержащие водород и кислород, это могло приводить к образованию связей  $\text{Si-OH}$  по всей толщине слоев оксида кремния. Таким образом, возникновение полосы ЭЛ с энергией 1,9 эВ в структуре  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  можно связать с наличием в слоях  $\text{SiO}_2$  силанольных групп ( $\text{Si-OH}$ ). Такую интерпретацию полосы ЭЛ при 1,9 эВ подтверждает равенство значений ее полуширины, полученных нами и авторами работ [9; 10].

Как известно, для возникновения люминесценции посредством возбуждения силанольных групп в оксиде кремния необходима энергия 4,75–6 эВ [7; 9]. Поэтому в спектре ФЛ, возбуждаемом лазером с энергией 3,8 эВ, полоса, обусловленная излучательными переходами между расщепленными  $2p$ -орбиталями немостикового атома кислорода, проявляться не может. В случае оптической накачки красное свечение, по-видимому, обусловлено собственной люминесценцией нитрида кремния. Край поглощения слоя  $\text{SiN}_{0,9}$ , вычисленный на основе данных эллипсомерии, равен 3,2 эВ, следовательно, энергия возбуждающего лазера (3,8 эВ) превышает ширину запрещенной зоны нитрида кремния. В этом случае люминесценция может быть обусловлена излучательной рекомбинацией носителей заряда, локализованных в хвостах разрешенных зон нитрида кремния [5]. Большая протяженность зоны хвостовых состояний, по-видимому, и обуславливает довольно большое значение ширины красной полосы в спектре ФЛ.

В спектре ЭЛ проявляется широкая полоса с максимумом при 2,3 эВ. Наличие полосы с энергией  $2,26 \pm 0,05$  эВ в спектрах электро- и катодолюминесценции структур  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  связывается с присутствием в окисном слое дефектов типа трехкоординированного атома кремния ( $\equiv\text{Si}\cdot$ ) [7]. Большая концентрация дефектов  $\equiv\text{Si}\cdot$  характерна для диэлектрических слоев, содержащих избыточные атомы кремния по сравнению со стехиометрией [11]. В нашем случае наличие избыточных атомов кремния характерно для слоя  $\text{SiO}_2$ , нанесенного на кремниевую подложку, и составляет ~3 ат. %. Это позволяет предположить, что полоса ЭЛ с максимумом при 2,3 эВ обусловлена внутрицентровыми переходами в атомах трехкоординированного кремния преимущественно в нижнем слое оксида кремния.

Природа наиболее интенсивной полосы в спектре ЭЛ с максимумом при 2,7 эВ, вероятнее всего, обусловлена излучательной релаксацией возбужденных силиленовых центров, которые представляют собой двухкоординированные по кислороду атомы кремния ( $\text{O}_2=\text{Si}\cdot$ ). Интенсивная полоса люминесценции при 2,7 эВ наблюдалась в слоях  $\text{SiO}_2$ , имплантированных кремнием и аргоном [10; 12], а также в структурах  $\text{Si-SiO}_2$ , сформированных по технологии SIMOX [10]. Возбуждение силиленовых центров происходит за счет взаимодействия диэлектрика с горячими электронами, образующимися в сильных электрических полях и обладающими избыточной энергией выше 5 эВ [8; 10]. Ранее была установлена связь полосы при 2,7 эВ с наличием в структурах  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  переходного слоя оксинитрида кремния, которому свойственна высокая концентрация силиленовых центров [8]. По-видимому, в нашем случае переходный слой оксинитрида, выявленный с помощью POP, также играет важную роль в излучательной рекомбинации при электрическом способе накачки.

Полоса ФЛ в синей области с максимумом вблизи 3 эВ приписывается авторами работы [13] излучательной рекомбинации носителей заряда, локализованных на уровнях  $\text{N}_4^+$  и  $\text{N}_2^0$ . По нашему мнению, полоса ФЛ с максимумом при 2,8 эВ для структуры  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  связана с наличием в слое  $\text{SiN}_{0,9}$  азотных дефектов  $\text{N}_4^+$  и  $\text{N}_2^0$ , а ее малую интенсивность можно объяснить невысокой концентрацией таких дефектов в обогащенном кремнии нитриде.

Напряженность электрического поля является важным параметром при исследовании электрооптических характеристик диэлектрических слоев. Распределение напряженности электрического поля в структуре  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  зависит от проводимости нитрида и оксида кремния и распределения заряда по глубине диэлектрических слоев. Из [7; 8; 10] известно, что центры люминесценции в диоксиде кремния возбуждаются электронами, ускоренными в сильных элек-

трических полях (6–20 МВ/см). Проводимость нитрида кремния с избытком кремния хорошо описывается механизмом туннелирования носителей заряда между ловушками [14]. При этом величина проводимости  $\text{SiN}_x$  стремительно возрастает с увеличением концентрации избыточного кремния (уменьшением значения параметра  $x$ ) в нитриде [14; 15]. В [15] проведены измерения вольт-амперных характеристик композиций  $\text{Al/SiN}_x/\text{Si}$ . Для обогащенного кремнием нитрида с показателем преломления 2,2 (измерен на длине волны 632,8 нм) напряженность электрического поля составляла 2 МВ/см при плотности тока 1  $\text{мА/см}^2$ . В нашем случае показатель преломления слоя  $\text{SiN}_{0,9}$  равен 2,18, что близко к значению этого параметра (2,2) для нитрида кремния из [15]. При возбуждении ЭЛ горячими электронами с плотностью тока 1  $\text{мА/см}^2$  средняя величина напряженности электрического поля в структуре  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  составляла 5–6 МВ/см. Это позволило предположить, что напряженность электрического поля в слоях оксида и оксинитрида кремния составляет 7–8 МВ/см и превышает величину напряженности электрического поля в слое  $\text{SiN}_{0,9}$  в ~4 раза. Как упоминалось выше, электрическое поле в слое  $\text{SiO}_2$  с напряженностью 6–10 МВ/см приводит к разогреву электронов до энергий выше 5 эВ [7]. Электроны, ускоренные до таких энергий, могут возбуждать центры люминесценции с характеристическими полосами, представленными на рис. 2, а. Это является подтверждением того, что наблюдаемая электролюминесценция, прежде всего, связана с процессами ударной ионизации, происходящими в оксиде и оксинитриде кремния.

Для создания эффективных светоизлучателей на базе слоистых диэлектрических композиций  $(\text{SiO}_2/\text{SiN}_x)_n/\text{Si}$  необходима информация о процессах их деградации, которую можно получить, изучая изменение интенсивности полос ЭЛ в зависимости от напряженности электрического поля и заряда, протекшего через образец. В нашем эксперименте в начальный момент времени через тестовую структуру пропускали постоянный ток плотностью 1,1  $\text{мА/см}^2$ . При этом наблюдался рост напряжения на образце до ~110 В, после чего напряжение начинало плавно уменьшаться. Рост напряженности поля при постоянной плотности тока обусловлен экранирующим действием отрицательного заряда в оксиде, создаваемого при захвате инжектированных электронов на ловушки [7], а также при захвате электронов и дырок в слое нитрида кремния [2]. Дальнейшее уменьшение напряжения на структуре связано с деградацией диэлектрических слоев, сопровождающейся уменьшением интенсивности спектра ЭЛ. При прохождении через образец постоянного тока плотностью 1,1  $\text{мА/см}^2$  регистрируемый сигнал электролюминесценции появлялся только после протекания заряда ~0,05 Кл/см<sup>2</sup> и сопровождался его увеличением по крайней мере до тех пор, пока величина протекшего через образец заряда была менее 0,3 Кл/см<sup>2</sup>. Так как нитрид кремния характеризуется высокой плотностью глубоких ловушек ( $10^{19}$ – $10^{23}$  см<sup>-3</sup>) [2; 14], отсутствие сигнала ЭЛ на начальном этапе времени можно объяснить процессом захвата носителей заряда на ловушки в нитриде, препятствующим ударному возбуждению люминесцентных центров «горячими» электронами [7].

На рис. 3 представлены спектры электролюминесценции, зарегистрированные при различных плотностях тока, протекающего через образцы  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{0,9}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Все спектры можно аппроксимировать тремя гауссианами с максимумами при 1,9, 2,7 эВ и ~2,4 эВ, как показано на рис. 2, б.

В таблице приведены значения напряжения на структуре и заряда, протекшего через образец в процессе записи спектра, а также интегральных интенсивностей трех полос в спектрах ЭЛ, зарегистрированных при различных плотностях тока. За единицу приня-

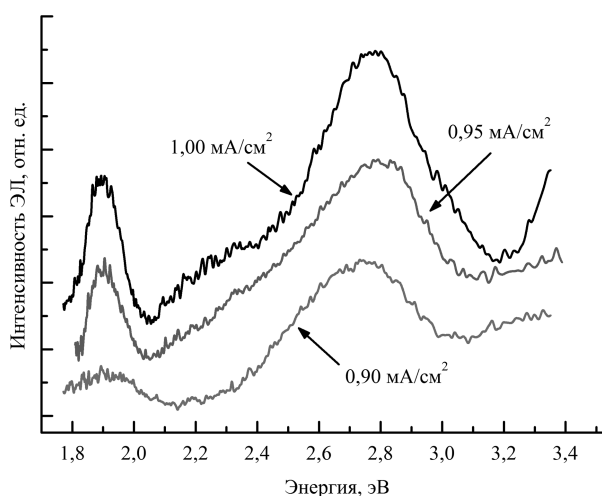


Рис. 3. Спектры электролюминесценции образцов, записанные при трех плотностях тока: 1,0, 0,95 и 0,9  $\text{мА/см}^2$

Fig. 3. Electroluminescence spectra of the samples, taken at three current densities: 1.0, 0.95 and 0.9  $\text{mA/cm}^2$

**Интенсивности полос ЭЛ в зависимости от плотности тока, величины протекающего заряда и напряжения на образцах**

**Intensity of EL bands depending on the current density, the magnitude of the leakage charge and the applied voltage**

Плотность тока, мА/см <sup>2</sup> Current density, mA/cm <sup>2</sup>	Протекший заряд, Кл/см <sup>2</sup> Leakage charge, C/cm <sup>2</sup>	Напряжение на образце, В Applied voltage, V	Интенсивность полосы ЭЛ, отн. ед. Intensity of EL bands, drb. un.		
			1,9 эВ	~2,4 эВ	2,7 эВ
1,00	0,5–1,4	75,1–71,6	1,00	1,00	1,00
1,00	1,5–2,4	71,2–70,0	0,74	0,60	0,71
1,00	2,5–3,4	69,5–67,8	0,25	0,22	0,31
0,95	0,5–1,4	74,8–71,1	0,60	0,68	0,56
0,90	0,5–1,4	74,5–72,6	0,17	0,16	0,45

та интенсивность  $n$ -й полосы в спектре ЭЛ, измеренном при токе 1,00 мА/см<sup>2</sup> и протекшем через образец заряде (0,5–1,4 Кл/см<sup>2</sup>).

Длительное воздействие электрического поля высокой напряженности приводит к уменьшению напряжения на образце при фиксированном токе и тушению электролюминесценции. Как видно из таблицы, протекание через образец заряда величиной 2 Кл/см<sup>2</sup> приводит к уменьшению интенсивности полос ЭЛ примерно в три раза при плотности тока 1 мА/см<sup>2</sup>. Полоса с максимумом при 2,7 эВ обладает наибольшей устойчивостью к воздействию сильных электрических полей после протекания через образец заряда 1–3 Кл/см<sup>2</sup>. Следует отметить, что интенсивность полос с максимумами при 1,9 и ~2,4 эВ уменьшается в шесть раз при уменьшении плотности тока с 1 до 0,9 мА/см<sup>2</sup>, а интенсивность полосы с максимумом при 2,7 эВ – в 2 раза. Анализ данных таблицы показывает, что интенсивность полос ЭЛ нелинейно зависит от плотности тока. В [7] сообщалось о линейной зависимости интенсивности полосы при 2,7 эВ от протекающего через образец SiO<sub>2</sub>/Si тока в режимах, не приводящих к процессу окислосложения. В нашем случае нелинейная зависимость этих величин может быть связана с особенностями переноса носителей заряда в исследуемой структуре и сложным распределением электрического поля по глубине диэлектрических слоев.

**Заключение.** Изучены элементный состав, фото- и электролюминесценция структуры SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>0,9</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, полученной методом химического осаждения из газовой фазы. Методом POP выявлено наличие областей оксинитрида кремния на границах нитридного и оксидных слоев.

Анализ спектров фото- и электролюминесценции показал различную природу полос люминесценции: если в случае оптической накачки ( $E_{\text{возб}} = 3,82$  эВ) свечение обусловлено люминесценцией нитрида кремния, то электрическая накачка приводит к высвечиванию центров люминесценции оксида и оксинитрида кремния.

В спектре ФЛ преобладает широкая интенсивная полоса в красной области с максимумом при 1,9 эВ, которая обусловлена рекомбинацией носителей заряда, локализованных в хвостах разрешенных зон нитрида кремния. Полоса ФЛ с максимумом при 2,8 эВ приписывается излучательной рекомбинации носителей заряда, локализованных на уровнях N<sub>4</sub><sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>0</sup> в слое SiN<sub>0,9</sub>.

Спектр ЭЛ характеризуется полосами с энергиями в красной (1,9 эВ), зеленой (2,3 эВ) и синей (2,7 эВ) области спектра, причем последняя полоса имеет наибольшую интенсивность. Полоса в красной области спектра ЭЛ связана с наличием в слоях SiO<sub>2</sub> силанольных групп (Si–OH). ЭЛ в зеленой области объясняется внутрицентровыми переходами в атомах трехкоординированного кремния в нижнем слое SiO<sub>2</sub>, содержащего ~3 ат. % избыточного кремния. Полоса ЭЛ с максимумом при 2,7 эВ, по-видимому, обусловлена излучательной релаксацией двухкоординированных атомов кремния (O<sub>2</sub>=Si) в областях оксинитрида кремния. Показано, что интенсивность свечения этой полосы обладает наибольшей устойчивостью к воздействию сильных электрических полей после протекания через образец заряда 1–3 Кл/см<sup>2</sup>.

**Список использованных источников**

1. Nanocrystalline Si pathway induced unipolar resistive switching behavior from annealed Si-rich SiN<sub>x</sub>/SiN<sub>y</sub> multilayers / X. Jiang [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2014. – Vol. 116, N 12. – P. 123705 (5 p.). <https://doi.org/10.1063/1.4896552>
2. Белый, В. И. Нитрид кремния в электронике / В. И. Белый, Л. Л. Васильева, В. А. Гриценко. – Новосибирск: Наука, 1982. – 200 с.

3. Low-loss Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> arrayed-waveguide grating (de) multiplexer using nano-core optical waveguides / D. Dai [et al.] // *Optics express*. – 2011. – Vol. 19, N 15. – P. 14130–14136. <https://doi.org/10.1364/oe.19.014130>
4. Enhancement of photoluminescence signal from ultrathin layers with silicon nanocrystals / S. A. Dyakov [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 100, N 6. – P. 061908 (4 p.). <https://doi.org/10.1063/1.3682537>
5. Photoluminescence from silicon nitride – no quantum effect / J. Kistner [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 110, N 2. – P. 023520 (5 p.). <https://doi.org/10.1063/1.3607975>
6. Strong violet and green-yellow electroluminescence from silicon nitride thin films multiply implanted with Si ions / Z. H. Cen [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2009. – Vol. 94, N 4. – P. 041102 (3 p.). <https://doi.org/10.1063/1.3068002>
7. Барабан, А. П. Электроника слоев SiO<sub>2</sub> на кремнии / А. П. Барабан, В. В. Булавинов, П. П. Коноров. – Л., 1988. – 304 с.
8. Electroluminescence of Si–SiO<sub>2</sub>–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> structures / A. P. Baraban [et al.] // *Technical Physics Letters*. – 2002. – Vol. 28, N 12. – P. 978–980. <https://doi.org/10.1134/1.1535507>
9. Skuja, L. The origin of the intrinsic 1.9 eV luminescence band in glassy SiO<sub>2</sub> / L. Skuja // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1994. – Vol. 179. – P. 51–69. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90684-x](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90684-x)
10. Electroluminescence of ion-implanted Si–SiO<sub>2</sub> structures / A. P. Baraban [et al.] // *Technical Physics*. – 2000. – Vol. 45, N 8. – P. 1042–1044. <https://doi.org/10.1134/1.1307014>
11. Blue luminescence from Si<sup>+</sup>-implanted SiO<sub>2</sub> films thermally grown on crystalline silicon / L. S. Liao [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 1996. – Vol. 68, N 6. – P. 850–852. <https://doi.org/10.1063/1.116554>
12. The effect of annealing on the electroluminescence of SiO<sub>2</sub> layers with excess silicon / A. P. Baraban [et al.] // *Technical Physics Letters*. – 2004. – Vol. 30, N 2. – P. 85–87. <https://doi.org/10.1134/1.1666947>
13. Excitation dependent photoluminescence study of Si-rich a-SiN<sub>x</sub>:H thin films / R. Kumar Bommali [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Vol. 112, N 12. – P. 123518 (6 p.). <https://doi.org/10.1063/1.4770375>
14. Nasyrov, K. A. Charge transport in dielectrics via tunneling between traps / K. A. Nasyrov, V. A. Gritsenko // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 109, N 9. – P. 093705 (5 p.). <https://doi.org/10.1063/1.3587452>
15. Brown, G. A. Electrical Characteristics of Silicon Nitride Films Prepared by Silane-Ammonia Reaction / G. A. Brown, W. C. Robinette, H. G. Carlson // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1968. – Vol. 115, N 9. – P. 948–955. <https://doi.org/10.1149/1.2411484>

## References

1. Jiang X., Ma Z., Yang H., Yu J., Wang W., Zhang W., Li W., Xu J., Xu L., Chen K., Huang X., Feng D. Nanocrystalline Si pathway induced unipolar resistive switching behavior from annealed Si-rich SiN<sub>x</sub>/SiN<sub>y</sub> multilayers. *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 116, no. 12, p. 123705 (5 p.). <https://doi.org/10.1063/1.4896552>
2. Belyi V. I., Vasilyeva L. L., Gritsenko V. A. *Silicon nitride in electronics*. Novosibirsk, Nauka Publ., 1982. 200 p. (in Russian).
3. Dai D., Wang Z., Bauters J. F., Tien M.-C., Heck M. J. R., Blumenthal D. J., Bowers J. E. Low-loss Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> arrayed-waveguide grating (de) multiplexer using nano-core optical waveguides. *Optics express*, 2011, vol. 19, no. 15, pp. 14130–14136. <https://doi.org/10.1364/oe.19.014130>
4. Dyakov S. A., Zhigunov D. M., Hartel A., Zacharias M., Perova T. S., Timoshenko V. Yu. Enhancement of photoluminescence signal from ultrathin layers with silicon nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 100, no. 6, pp. 061908 (4 p.). <https://doi.org/10.1063/1.3682537>
5. Kistner J., Chen X., Weng Y., Strunk H. P., Schubert M. B., Werner J. H. Photoluminescence from silicon nitride – no quantum effect. *Journal of Applied Physics*, 2011, vol. 110, no. 2, p. 023520 (5 p.). <https://doi.org/10.1063/1.3607975>
6. Cen Z. H., Chen T. P., Ding L., Liu Y., Wong J. I., Yang M., Liu Z., Goh W. P., Zhu F. R., Fung S. Strong violet and green-yellow electroluminescence from silicon nitride thin films multiply implanted with Si ions. *Applied Physics Letters*, 2009, vol. 94, no. 4, p. 041102 (3 p.). <https://doi.org/10.1063/1.3068002>
7. Baraban A. P., Bulavinov V. V., Konorov P. P. *Electronics of SiO<sub>2</sub> layers on silicon*. Leningrad, 1988. 304 p. (in Russian).
8. Baraban A. P., Egorov D. V., Askinazi A. Y., Miloglyadova L. V. Electroluminescence of Si–SiO<sub>2</sub>–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> structures. *Technical Physics Letters*, 2002, vol. 28, no. 12, pp. 978–980. <https://doi.org/10.1134/1.1535507>
9. Skuja L. The origin of the intrinsic 1.9 eV luminescence band in glassy SiO<sub>2</sub>. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, vol. 179, pp. 51–69. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90684-x](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90684-x)
10. Baraban A. P., Konorov P. P., Malyavka L. V., Troshikhin A. G. Electroluminescence of ion-implanted Si–SiO<sub>2</sub> structures. *Technical Physics*, 2000, vol. 45, no. 8, pp. 1042–1044. <https://doi.org/10.1134/1.1307014>
11. Liao L. S., Bao X. M., Zheng X. Q., Li N. S., Min N. B. Blue luminescence from Si<sup>+</sup>-implanted SiO<sub>2</sub> films thermally grown on crystalline silicon. *Applied Physics Letters*, 1996, vol. 68, no. 6, pp. 850–852. <https://doi.org/10.1063/1.116554>
12. Baraban A. P., Egorov D. V., Petrov Y. V., Miloglyadova L. V. The effect of annealing on the electroluminescence of SiO<sub>2</sub> layers with excess silicon. *Technical Physics Letters*, 2004, vol. 30, no. 2, pp. 85–87. <https://doi.org/10.1134/1.1666947>
13. Kumar Bommali R., Preet Singh S., Rai S., Mishra P., Sekhar B. R., Vijaya Prakash G., Srivastava P. Excitation dependent photoluminescence study of Si-rich a-SiN<sub>x</sub>:H thin films. *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 112, no. 12, p. 123518 (6 p.). <https://doi.org/10.1063/1.4770375>
14. Nasyrov K. A., Gritsenko V. A. Charge transport in dielectrics via tunneling between traps. *Journal of Applied Physics*, 2011, vol. 109, no. 9, p. 093705 (5 p.). <https://doi.org/10.1063/1.3587452>



15. Brown George A., Robinette W. C., Carlson H. G. Electrical Characteristics of Silicon Nitride Films Prepared by Silane-Ammonia Reaction. *Journal of The Electrochemical Society*, 1968, vol. 115, no. 9, pp. 948–955. <https://doi.org/10.1149/1.2411484>

### Информация об авторах

*Романов Иван Александрович* – аспирант. Белорусский государственный университет (ул. Курчатова, 1, 220108, Минск, Республика Беларусь). E-mail: romivan@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.

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

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

*Ковальчук Наталья Станиславовна* – канд. техн. наук, заместитель главного инженера ОАО «Интеграл» (ул. Казинца, 121а, 220108, Минск, Республика Беларусь). E-mail: 7033696@mail.ru

*Моховиков Максим Александрович* – мл. науч. сотрудник. Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко (ул. Курчатова, 7, 220108, Минск, Республика Беларусь). E-mail: m.mohovikov@gmail.com.

*Мудрый Александр Викторович* – канд. физ.-мат. наук, гл. науч. сотрудник. Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mudryi@ifttp.bas-net.by.

*Мильчанин Олег Владимирович* – ст. науч. сотрудник. Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко (ул. Курчатова, 7, 220108, Минск, Республика Беларусь). E-mail: milchanin@tut.by.

### Information about the authors

*Romanov Ivan Alexandrovich* – Postgraduate student. Belarusian State University (1, Kurchatov Str., 220108, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: romivan@bsu.by.

*Vlasukova Liudmila Alexandrovna* – 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.

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

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

*Kovalchuk Natalia Stanislavovna* – Ph. D. (Engineering), Deputy chief engineer. Joint Stock Company “Integral” (121a, Kazinets Str., 220108, Minsk, Republic of Belarus). 7033696@mail.ru.

*Makhavikou Maxim Alexandrovich* – Junior researcher. A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems (7, Kurchatov Str., 220108, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.mohovikov@gmail.com.

*Mudryi Alexander Victorovich* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Chief researcher. Scientific and Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mudryi@ifttp.bas-net.by.

*Milchanin Oleg Vladimirovich* – Senior researcher. A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems (7, Kurchatov Str., 220108, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: milchanin@tut.by.