

ПАРАМАГНИТНЫЕ ДЕФЕКТЫ В Si_3N_4 ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

PARAMAGNETIC DEFECTS IN Si_3N_4 UNDER NEUTRON RADIATION EXPOSURE

Н. А. Добычин^{1,2}, М. Н. Ивин^{1,2}, А. Н. Качемцев^{1,2}, В. В. Карзанов²

N. A. Dobychin^{1,2}, M. N. Ivin^{1,2}, A. N. Kachemtsev^{1,2}, V. V. Karzanov²

¹Филиал РФЯЦ-ВНИИЭФ «ФНПЦ НИИИС им. Ю. Е. Седакова»

²Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского

В докладе представлены результаты исследований парамагнитных центров в структурах $\text{SiO}_2 - \text{Si}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Si}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - \text{Si}$, подвергнутых нейтронному облучению. В работе использовались пленки, выращенные на пластинах кремния марки p-типа (КДБ-12). Исследования выполнялись на ЭПР-спектрометре Bruker EMX.

Нейтронное облучение приводит к возникновению сложных спектров ЭПР, состоящих из нескольких спектральных линий, параметры которых существенно отличаются от известных парамагнитных дефектов (К-центры, N-центры, D-центры). Возникновение таких спектров, предположительно, связывается с ядерными превращениями: $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$.

The report has focused on the research results of paramagnetic centers in $\text{SiO}_2 - \text{Si}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Si}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - \text{Si}$, structures exposed by neutron radiation. For the investigation the films grown on p-typed silicon wafers were applied to. The research was run by Bruker EMX EPR-spectrometer.

Neutron radiation leads to occurrence of complicated EPR spectra consisting of several spectral lines the parameters of which considerably differ from the well-known paramagnetic defects (K-centers, N-centers, D-centers). These spectra occurrence is hypothetically a result of the nuclear transformations: $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$.

Введение

В последнее время интенсивно разрабатываются радиационно-стойкие приборы твердотельной микроэлектроники на основе кремния. Большой интерес такие изделия представляют для космических приборов связи, навигации. Актуальна эта проблема и для электроники специального назначения, оборонной промышленности. Одним из видов радиационного воздействия на материалы и изделия является облучение нейтронами.

В качестве диэлектрика в кремниевой микроэлектронике широко используется оксид кремния. Но, несмотря на все его преимущества (низкая плотность поверхностных состояний на границе кремний/диоксид кремния, малая концентрация дефектов в объеме), он имеет низкую радиацион-

ную стойкость, в том числе к нейтронному облучению. Известно, что нитрид кремния более устойчив ко многим факторам радиационного воздействия. Но в доступной нам литературе практически нет сведений о влиянии нейтронов на структуры $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Si}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - \text{Si}$.

Целью данной работы является сравнительное исследование парамагнитных центров в структурах $\text{SiO}_2 - \text{Si}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Si}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - \text{Si}$, подвергнутых облучению нейтронами.

Методика

При выполнении работы использовались окисленные пластины кремния КДБ-12 (1 партия образцов). На часть пластин осаждался нитрид кремния методом пиролиза (3 партия образцов).

Кроме того, использовались образцы кремния той же марки, КДБ-12, на которые осаждалась пленка нитрида кремния (слоя диоксида не было, мог быть только естественный окисел) (2 партия образцов). Пленки термического окисла в структурах SiO₂-Si имеют толщину 0,35. Была еще контрольная партия образцов кремния КДБ-12 без каких-либо пленок. Все партии образцов были подвергнуты облучению медленными нейтронами. Флюенсы, с которыми облучались образцы – $\Phi_1 = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $\Phi_2 = 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $\Phi_3 = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $\Phi_4 = 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Основным экспериментальным методом, которым мы пользовались в данной работе – ЭПР-спектроскопия. Для регистрации спектров ЭПР в нашей работе использовался спектрометр марки Bruker EMX⁺. Спектры фиксировались при комнатной температуре, магнитное поле во всех случаях было ориентировано по направлению [100] относительно подложки кремния.

На экспериментальные спектры попробовали наложить ЭПР-линии известных в нитриде кремния парамагнитных дефектов (K[1]-, N[2]-, D[3]-центры)

Экспериментальные спектры интегрировались, за тем в них вписывался набор гауссиан, в соответствии с известными характеристиками g-фактора и ширины линий ΔH_{pp} [1,2,3], для интерпретации возможных дефектов в исследуемых структурах (рис. 1). Количество гауссиан соответствовало количеству линий, наблюдаемых в экспериментальных спектрах.

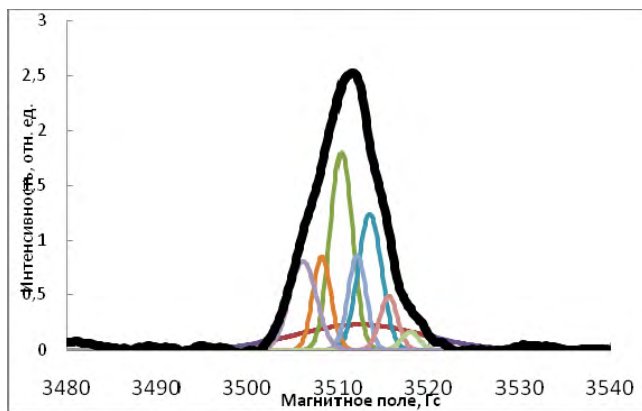


Рис. 1. Спектральная линия ЭПР для образца со структурой нитрид кремния/кремний, облученной нейтронами с флюенсом $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Жирная контрастная линия – эксперимент, тонкими линиями представлены расчетные компоненты

Результаты

ЭПР-спектроскопия показала, что после облучения образцов наблюдались спектры, которые очень сильно усложняются с ростом флюенса. Далее представлены спектры образцов со структурами SiO₂ – Si, Si₃N₄ – Si, Si₃N₄ – SiO₂ – Si для минимального и максимального флюенсов облучения. В контрольной партии образцов (кремний КДБ-12 без покрытий) спектров ЭПР после нейтронного облучения не наблюдалось.

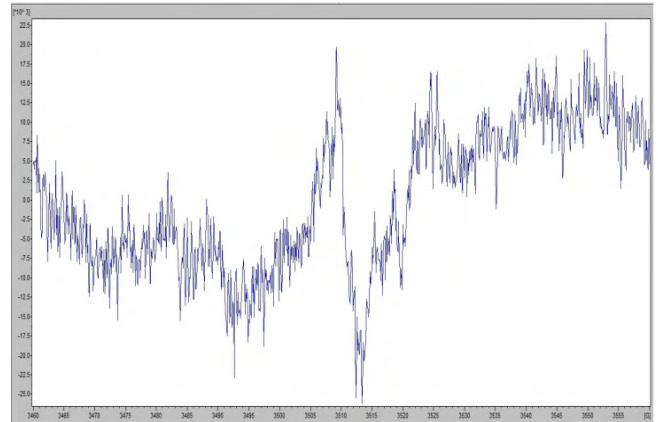


Рис. 2. Спектр диоксида кремния при $\Phi_1 = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$

В образцах с пленкой диоксида кремния на первой дозе облучения наблюдался ряд узких линий (ширина около 1 Гс), и с ростом дозы число этих линий растет (рис. 2). Наличие узких линий следует связывать с различными вакансионными дефектами кислорода в SiO₂; эти линии имеют сложную угловую зависимость, подобную той, что наблюдалась в [4]. То, что после нейтронного облучения в пленках SiO₂ появились вакансии, подтверждается характерными спектрами фотолюминесценции, полученными на таких же образцах: пик около 450 нм соответствует спектру кислородной вакансии [5], он не наблюдался в исходных структурах (рис. 4).

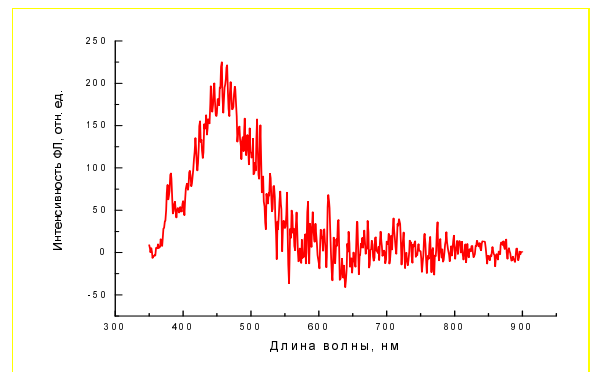


Рис. 4. Спектр ФЛ для структур Si-SiO₂ после нейтронного облучения без отжига

В образцах с пленками нитрида кремния с ростом флюенса количество линий также растет, однако, узкие линии наблюдаются на фоне слабой широкой. По-видимому, широкая линия, соответствует дефекту в пленке нитрида кремния, т. к. в нем обычно линии имеют ширину 7 Гс и более из-за сверхтонкого взаимодействия с ядрами азота. Наличие узких линий можно объяснить наличием тонкого естественного окисла на границе раздела нитрид кремния/кремний.

Логично было посмотреть на спектры образцов с двухслойной структурой, где слой диоксида кремния толще естественного окисла. Ситуация здесь аналогична ситуации с пленкой нитрида кремния. Отличие в том, что узкие линии, соответствующие пленке диоксида кремния, здесь значительно интенсивнее.

В дальнейшем образцы отжигались при 500 °С, 600 °С, 700 °С в течение 30 мин. После каждого отжига проводился ряд аналогичных измерений и построены интегральные интенсивности спектров с увеличением температуры отжига. Все зависимости представлены в полупологарифмических координатах:

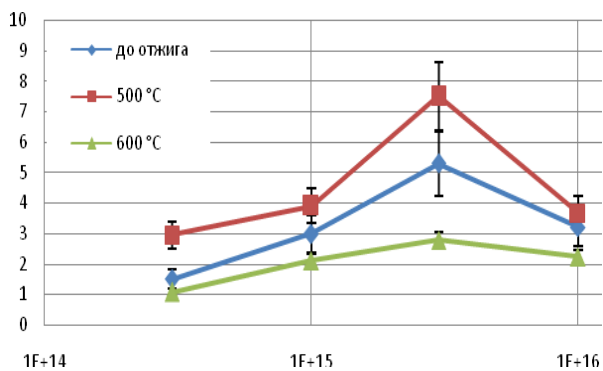


Рис. 5. Интегральная интенсивность спектров для образца со структурой диоксид кремния/кремний с увеличением температуры отжига

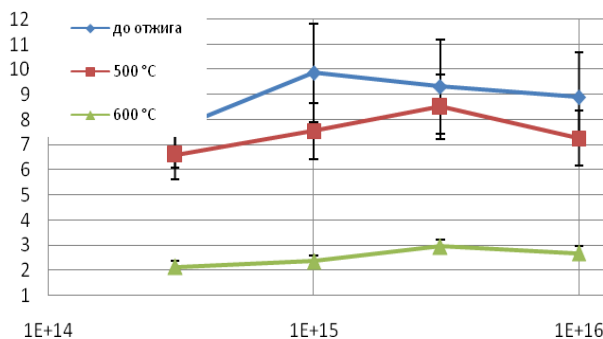


Рис. 6. Интегральная интенсивность спектров для образца со структурой нитрид кремния/кремний с увеличением температуры отжига

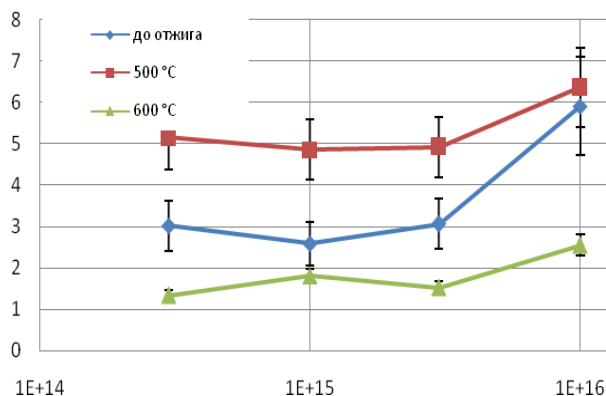


Рис. 7. Интегральная интенсивность спектров для образца с двухслойной структурой с увеличением температуры отжига

Отжиг при 500 °С дает заметное увеличение интенсивности, отжиг при 600 °С сильно ослабляет общую интенсивность спектров. После отжига при 700 °С выделить спектр на фоне шумов нам не удалось (рис. 7).

В образцах с пленкой нитрида кремния общая интенсивность спектров очень слабо растет либо вовсе остается постоянной. Отжиг при 500 °С уже не дает незначительное увеличения интенсивности, что следует связывать с отжигом сложных вакансионных дефектов, термообработка при 600 °С сильно ослабляет общую интенсивность спектров. После отжига при 700 °С выделить спектр на фоне шумов не удалось.

В образцах с двухслойной структурой общая интенсивность спектров имеет тенденцию к росту с увеличением флюенса. Отжиг при 500 °С также дает некоторое увеличение интенсивности, как и в случае образцов 1 партии. Отжиг при 600 °С и 700 °С дает результаты аналогичные предыдущим.

Анализ результатов и их обсуждение

Все спектры были проинтегрированы и разложены на компоненты, как описывалось в методике, определены ширина, интегральная интенсивность (ИИ) и g-фактор каждой расчетной линии.

В образце со структурой диоксид кремния/кремний, судя по ширине спектральных линий, наблюдаемые спектры ЭПР соответствуют дефектам в пленке диоксида кремния и принадлежат различным вариантам незавершенных связей кремния. Причем все спектральные линии группируются в интервале g-фактора 2,00001 – 2,00960. Судя по этим данным можно сказать, что нейтронное облучение генерировало главным образом

кислородные вакансии в матрице SiO_2 и их комплексы. Отжиг при 500°C приводил к увеличению интенсивности спектра ЭПР почти в 2 раза, а следующий шаг отжига (600°C) их значительно ослаблял. При 700°C спектр уже было невозможно выделить из шума.

В случае нитрида кремния ситуация оказалась похожей, но тут узкие линии были на фоне одиночной широкой линии, которая по своим параметрам близка К-центрам в нитриде кремния. Узкие линии не могут быть связаны с дефектами в нитриде кремния, т. к. из-за сверхтонкого взаимодействия с ядрами азота ширина спектральной линии должна быть около 7 Гс и более. Наблюдаемые узкие линии следует связывать с дефектами в естественном окисле на границе нитрид кремния/кремний. Отжиг при 500°C приводил к увеличению интенсивностей некоторых компонентов спектра, в том числе широкой линии. Здесь ситуация похожа на то, что наблюдалось при облучении диоксида кремния на кремнии. После отжига при 600°C спектр заметно ослаблялся, а при более высоких температурах исчезал полностью.

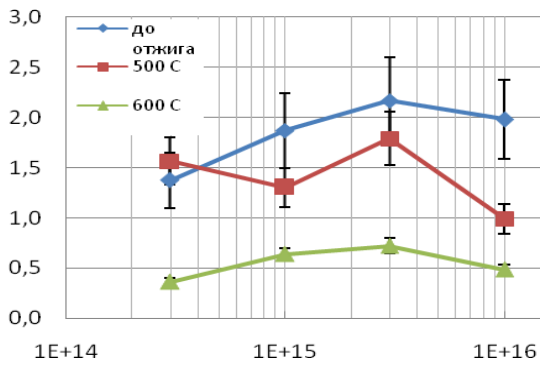


Рис. 8. Интенсивность спектральной линии, соответствующей К-центру в образце с пленкой нитрида кремния

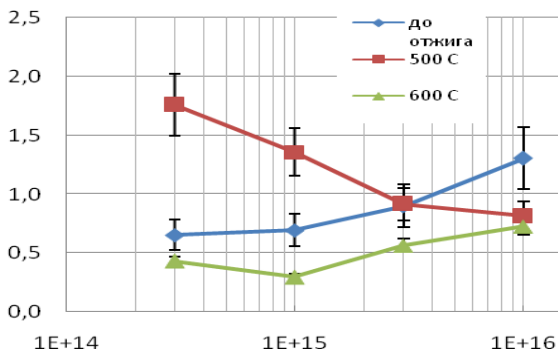


Рис. 9. Интенсивность спектральной линии, соответствующей К-центру в образце с двухслойной структурой

В образце с двухслойной структурой (3 партия) имеет место иная ситуация. С увеличением флюенса интегральная интенсивность широкой линии растет (рис. 9), однако после отжига при 500°C с увеличением флюенса интенсивность линии резко падает. Дальнейший отжиг, как и в однослойной структуре, ослабляет интенсивность данной линии.

Также удалось определить природу одной из узких линий во всех трех партиях образцов. Эта линия принадлежит Е-центру. Дефект был определен по g -фактору, но, как было сказано в статье [4]. Далее приведены зависимости интегральной интенсивности данного дефекта с увеличением флюенса облучения и температуры отжига.

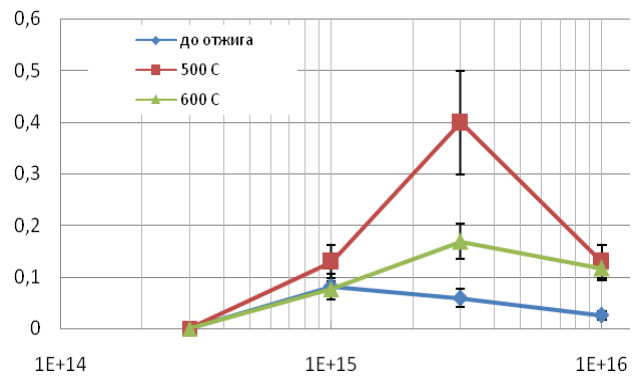


Рис. 10. Интенсивность спектральной линии, соответствующей Е-центру в образце с пленкой диоксида кремния

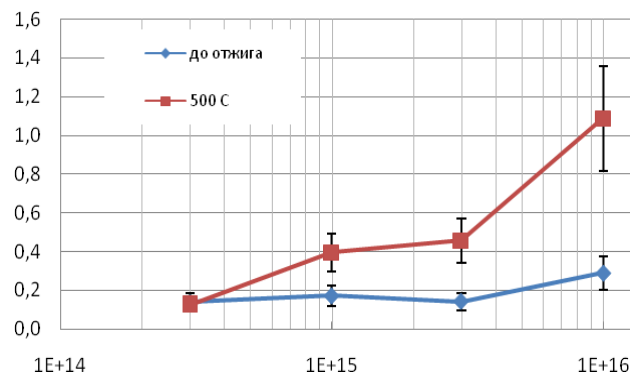


Рис. 11. Интенсивность спектральной линии, соответствующей Е-центру в образце с пленкой нитрида кремния

Разный характер зависимостей на рис.10–12 и 8–9 для одних и тех же дефектов возможно связан с толщиной диэлектрических пленок и, соответ-

венно, с разными величинами термоупругих напряжений при отжигах.

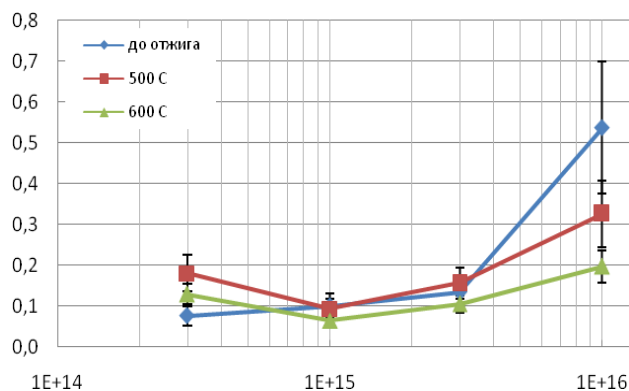


Рис. 12. Интенсивность спектральной линии, соответствующей E' -центру в образце с двухслойной структурой

В структурах Si_3N_4 – Si пленка естественного окисла тонкая, механические напряжения, возникающие из-за разницы в коэффициентах термического расширения между SiO_2 и Si, распределены по всему объему окисла, приграничная часть нитрида кремния также испытывает сильную деформацию. В случае системы Si_3N_4 – SiO_2 – Si термоупругие напряжения на границе кремния и окисла уже слабо сказываются на состоянии в объеме пленки и, тем более, на состоянии нитрида кремния.

Таким образом, нейтронное облучение приводит к возникновению сложных спектров ЭПР, состоящих из нескольких спектральных линий.

Обнаруженные спектры следует связывать с точечными дефектами, возникающими в результате упругих столкновений нейтронов с атомами мишени. С ростом флюенса наблюдалось увеличение количества спектральных линий с шириной около 1 Гс, которые связаны с возникновением кислородных вакансий и их комплексов в SiO_2 . Эксперименты подтверждают тот факт, что SiO_2 менее устойчив к радиационным воздействиям, чем Si_3N_4 .

Список литературы

1. Krick D. T., Lenahan P. M., Kanicki J. // Phys. Rev. B, 1988. V. 38, N 2, P. 8226–8229.
2. Warren W. L., Lenahan P. M., Curry S. E. // Phys. Rev. Lett., 1990. V. 65. N 2. P. 207–210.
3. D.Jousse, J.Kanicki, J.H.Stathis // Appl. Phys. Lett., 1989. V. 54. N 11, P. 1043–1045.
4. Matsuoka T. Identification of paramagnetic recombination center in silicon/silicon-dioxide interface / T. Matsuoka, L. S. Vlasenko, M. P. Vlasenko, T. Sekiguchi, and K. M. Itoh // Appl. Phys. Lett. 2012. 100, 152107. P. 1–3.
5. Гриценко В. А. Численное моделирование собственных дефектов в SiO_2 и Si_3N_4 / В. А. Гриценко, Ю. Н. Новиков, А. В. Шапошников, Ю. Н. Мороков // ФТП, 2001. Т. 35. Вып. 9. С. 1041–1049.