

УДК 539.1.04

DOI 10.53403/9785951505170_2021_26_2_312

Парамагнитные дефекты в Si_3N_4 при воздействии нейтронного облучения

Н. А. Добычин^{*, **}, М. Н. Ивин^{*, **},
А. Н. Качемцев^{*, **}, В. В. Карзанов^{**}

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 р-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: $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$.

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 радиационную стойкость, в т. ч. 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.

* Филиал РФЯЦ-ВНИИЭФ «НИИИС им. Ю. Е. Седакова», г. Н. Новгород.

** ННГУ им. Н. И. Лобачевского, г. Н. Новгород.

Методика

При выполнении работы использовались окисленные пластины кремния КДБ-12 (первая партия образцов). На часть пластин осаждался нитрид кремния методом пиролиза (третья 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) (вторая партия образцов). Пленки термического окисла в структурах $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 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, – $\Phi_1 = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $\Phi_2 = 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $\Phi_3 = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $\Phi_4 = 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Основной экспериментальный метод, которым мы пользовались в данной работе, – ЭПР-спектроскопия. Для регистрации спектров ЭПР использовали 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, затем в них вписывался набор гауссиан в соответствии с известными характеристиками g-фактора и ширины линий ΔH_{pp} [1–3], для интерпретации возможных дефектов в исследуемых структурах (рис. 1). Количество гауссиан соответствовало количеству линий, наблюдаемых в экспериментальных спектрах.

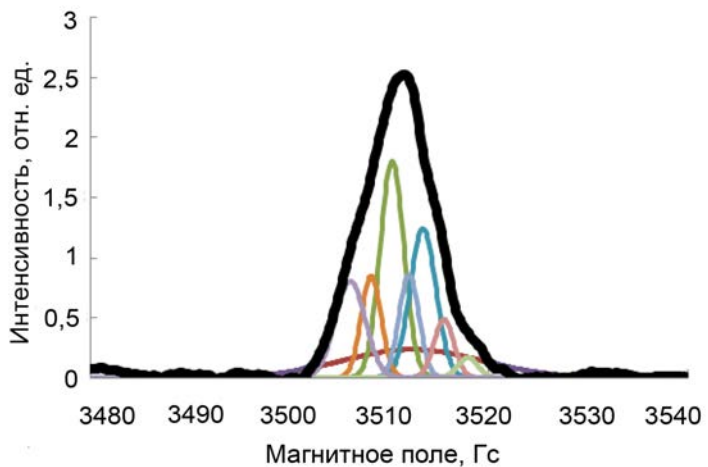


Рис. 1. Спектральная линия ЭПР для образца со структурой нитрид кремния/кремний, облученной нейтронами с флюенсом $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Жирная контрастная линия – эксперимент, тонкими линиями представлены расчетные компоненты

Результаты

ЭПР-спектроскопия показала, что после облучения образцов наблюдались спектры, которые очень сильно усложняются с ростом флюенса. Далее представлены спектры образцов со структурами $\text{SiO}_2 - \text{Si}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Si}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - \text{Si}$ для минимального и максимального флюенсов облучения. В контрольной партии образцов (кремний КДБ-12 без покрытий) спектров ЭПР после нейтронного облучения не наблюдалось.

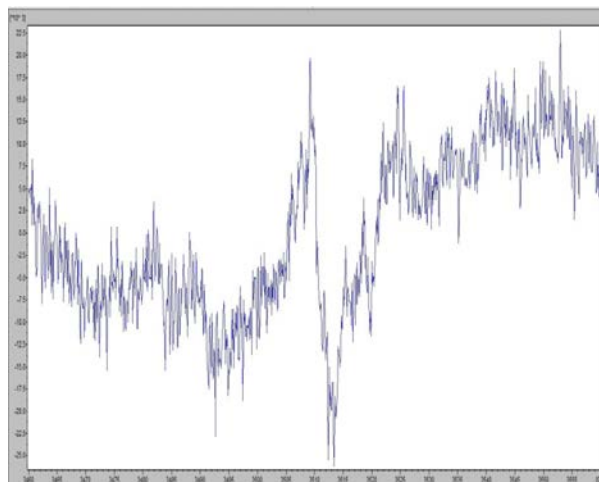


Рис. 2. Спектр ЭПР диоксида кремния при $\Phi_1 = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$

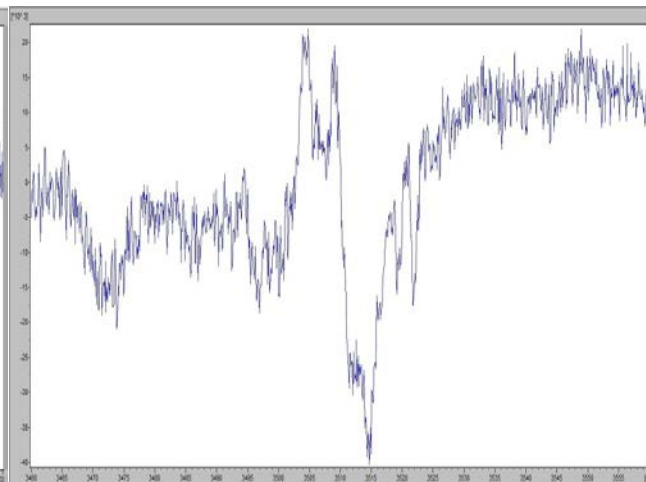


Рис. 3. Спектр ЭПР диоксида кремния при $\Phi_4 = 10^{16} \text{ см}^{-2}$

В образцах с пленкой диоксида кремния на первой дозе облучения наблюдался ряд узких линий (ширина около 1 Гс), и с увеличением дозы число этих линий растет (рис. 2, 3). Наличие узких линий следует связывать с различными вакансионными дефектами кислорода в SiO_2 ; эти линии имеют сложную угловую зависимость, подобную той, что наблюдалась в работе [4]. То, что после нейтронного облучения в пленках SiO_2 появились вакансии, подтверждается характерными спектрами фотолюминесценции, полученными на таких же образцах: пик около 450 нм соответствует спектру кислородной вакансии, он не наблюдался в исходных структурах (рис. 4).

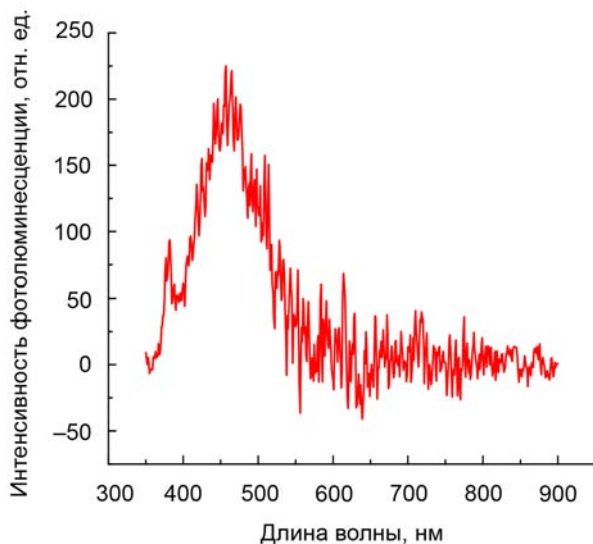


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции для структур Si-SiO₂ после нейтронного облучения без отжига

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, так как 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, 600 °С в течение 30 мин. После каждого отжига проводился ряд аналогичных измерений и были построены интегральные интенсивности спектров с увеличением температуры отжига. Все зависимости представлены в полулогарифмических координатах (рис. 5, 6).

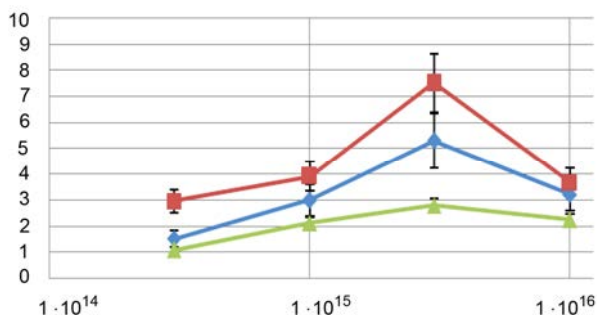


Рис. 5. Интегральная интенсивность спектров для образца со структурой диоксид кремния/кремний с увеличением температуры отжига: — до отжига, — 500 °С, — 600 °С

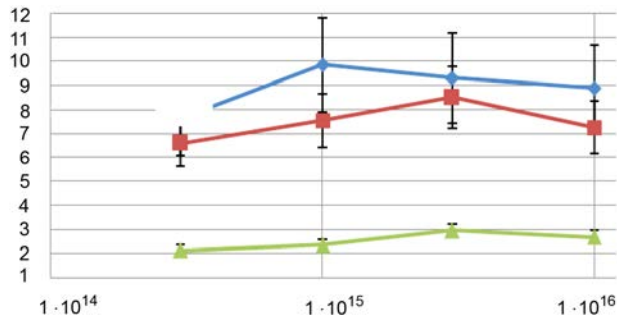


Рис. 6. Интегральная интенсивность спектров для образца со структурой нитрид кремния/кремний с увеличением температуры отжига: — до отжига, — 500 °С, — 600 °С

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 увеличение 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 первой партии. Отжиг при 600 и 700 °С дает результаты, аналогичные предыдущим.

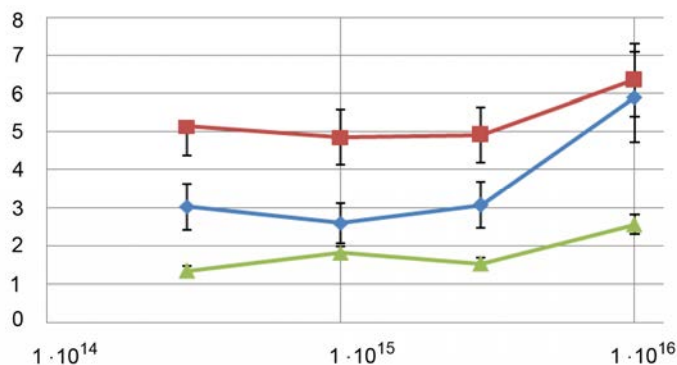


Рис. 7. Интегральная интенсивность спектров для образца с двухслойной структурой с увеличением температуры отжига: — до отжига, — 500 °С, — 600 °С

Анализ результатов и их обсуждение

Все спектры были проинтегрированы и разложены на компоненты, как описывалось в методике, определены ширина, интегральная интенсивность 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 SiO₂ и их комплексы. Отжиг при 500 °С приводил к увеличению интенсивности спектра ЭПР почти в 2 раза, а следующий шаг отжига (600 °С) их значительно ослаблял. При 700 °С 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, так как 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 °С приводил к увеличению интенсивностей некоторых компонентов спектра, в т. ч. широкой линии. Здесь ситуация похожа на ту, что наблюдалась при облучении диоксида кремния на кремнии. После отжига при 600 °С спектр заметно ослаблялся, а при более высоких температурах исчезал полностью.

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

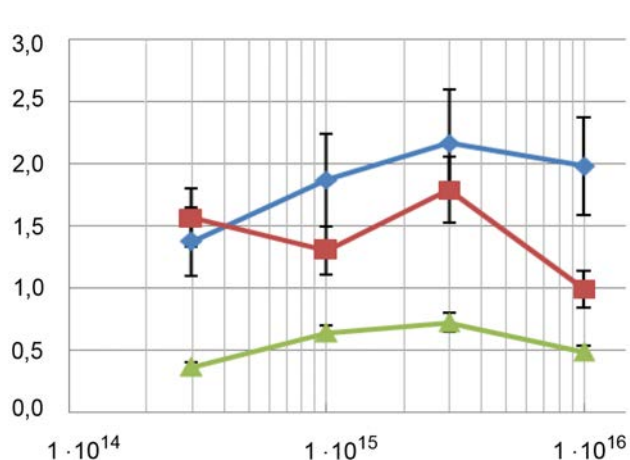


Рис. 8. Интенсивность спектральной линии, соответствующей К-центру в образце с пленкой нитрида кремния: — до отжига, — 500 °С, — 600 °С

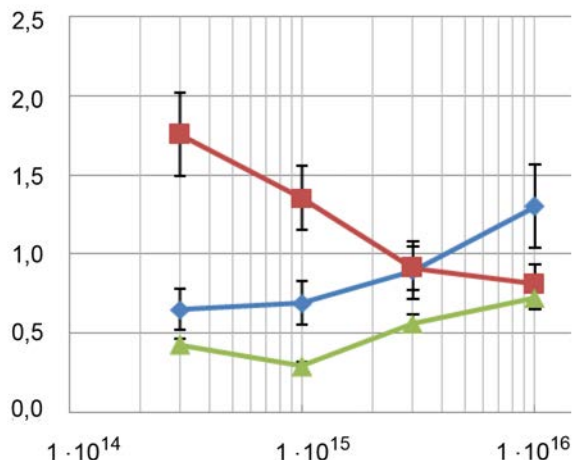


Рис. 9. Интенсивность спектральной линии, соответствующей К-центру в образце с двухслойной структурой: — до отжига, — 500 °С, — 600 °С

Также удалось определить природу одной из узких линий во всех трех партиях образцов. Эта линия принадлежит Е-центру. Дефект был определен по g-фактору [4]. Далее приведены

зависимости интегральной интенсивности данного дефекта с увеличением флюенса облучения и температуры отжига.

Разный характер зависимостей на рис. 8–12 для одних и тех же дефектов возможно связан с толщиной диэлектрических пленок и, соответственно, с разными величинами термоупругих напряжений при отжигах. В структурах Si₃N₄–Si пленка естественного окисла тонкая, механические напряжения, возникающие из-за разницы в коэффициентах термического расширения между SiO₂ и Si, распределены по всему объему окисла, приграничная часть нитрида кремния также испытывает сильную деформацию. В случае системы Si₃N₄–SiO₂–Si термоупругие напряжения на границе кремния и окисла уже слабо сказываются на состоянии в объеме пленки и, тем более, на состоянии нитрида кремния.

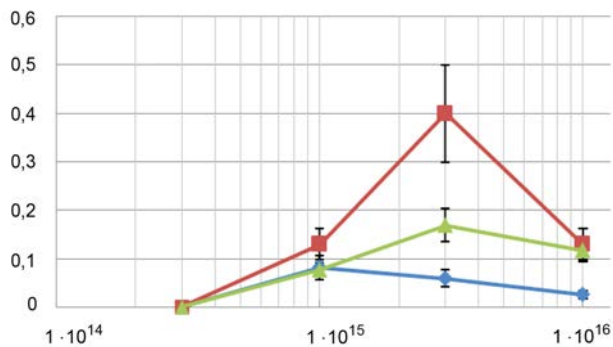


Рис. 10. Интенсивность спектральной линии, соответствующей E'-центру в образце с пленкой диоксида кремния: — до отжига, — 500 °C, — 600 °C

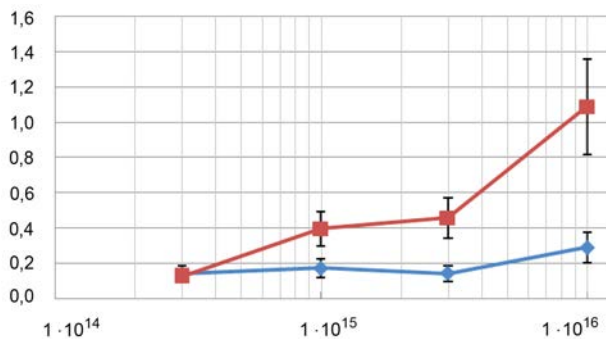


Рис. 11. Интенсивность спектральной линии, соответствующей E'-центру в образце с пленкой нитрида кремния: — до отжига, — 500 °C

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 SiO₂. Эксперименты подтверждают тот факт, что SiO₂ менее устойчив к радиационным воздействиям, чем Si₃N₄.

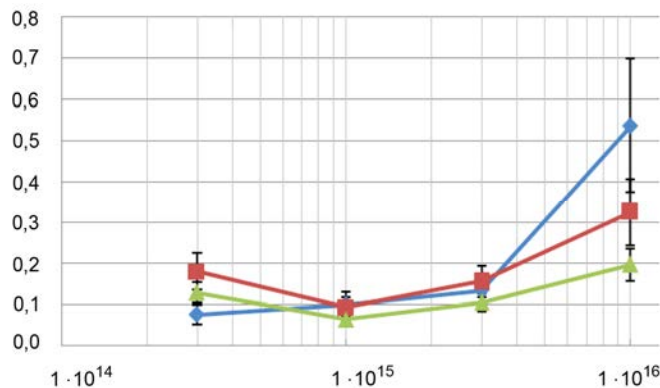


Рис. 12. Интенсивность спектральной линии, соответствующей E'-центру в образце с двухслойной структурой: — до отжига, — 500 °C, — 600 °C

Список литературы

1. Krick D. T., Lenahan P. M., Kanicki J. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38, N 2. P. 8226–8229.
2. Warren W. L., Lenahan P. M., Curry S. E. // Phys. Rev. Lett. 1990. Vol. 65, N 2. P. 207–210.
3. Jousse D., Kanicki J., Stathis J. H. // Appl. Phys. Lett. 1989. Vol. 54, N 11. P. 1043–1045.
4. Matsuoka T. Identification of paramagnetic recombination center in silicon/silicon-dioxide interface // Appl. Phys. Lett. 2012. 100, 152107. P. 1–3.

Paramagnetic Defects in Si₃N₄ Exposed to Neutron Irradiation

N. A. Dobychin, M. N. Ivin, A. N. Kachemtsev, V. V. Karzanov

The report has focused on the research results of paramagnetic centers in SiO₂-Si, Si₃N₄-Si, Si₃N₄-SiO₂-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: ¹⁴N(n, p)¹⁴C.