

12,04

Исследование процесса формирования наноразмерных кластеров кремния в диоксиде кремния при облучении электронным пучком

© М.В. Заморянская, Е.В. Иванова, А.А. Ситникова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kolesnikova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 2 декабря 2010 г.)

При облучении диоксида кремния пучком электронов с высокой удельной мощностью в облучаемой области образуются нанокристаллы кремния, формируется модифицированная область, которая представляет собой нанокompозит Si–SiO₂. Работа посвящена исследованию процесса формирования этого нанокompозита и его люминесцентных свойств.

1. Введение

В настоящее время хорошо известно, что под воздействием электронного пучка в диоксиде кремния формируются собственные дефекты [1]. Свойства и количество этих дефектов зависят от удельной мощности, энергии и времени воздействия пучка электронов на образец. Показано [1], что в процессе облучения в первую очередь увеличивается содержание собственных дефектов диоксида кремния; нестехиометрического кислорода и двухкоординированного кремния. Эти дефекты легко идентифицируются по спектрам катодolumинесценции (КЛ) [2–4]. Длительное воздействие электронного пучка высокой удельной мощности может привести к формированию локальных областей нестехиометрического состава, в том числе и к образованию кремниевых кластеров в облучаемом микрообъеме [5,6]. В настоящей работе было проведено исследование изменения свойств облучаемого микрообъема и процесса формирования кремниевых кластеров в модифицированной области диоксида кремния в зависимости от времени воздействия электронного пучка высокой удельной мощности. Основным методом исследования была локальная катодolumинесценция. Применение этого метода позволяет регистрировать спектры излучения из микрообъема и наблюдать изменение люминесцентных характеристик модифицированной области непосредственно в процессе воздействия электронного пучка на образец [7]. Структура облучаемой области была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии.

2. Люминесцентные свойства системы SiO₂/Si

В аморфном диоксиде кремния выделяют несколько собственных дефектов. Немостиковый атом кислорода ($\equiv \text{SiO}\cdot$) является одним из наиболее изученных точечных дефектов в структуре стекла. Этот дефект представляет собой атом кислорода, связанный только с одним тетраэдром SiO₄. Немостиковый кислород излу-

чает полосу люминесценции с максимумом при 1.9 eV. Характерная полуширина этой полосы 0.16 eV, время затухания 20 μs (незначительно уменьшается в термических пленках, выращенных на кремнии) [2]. Эта полоса обусловлена переходами между энергетическими состояниями атомов немостикового кислорода при формировании связи O–O между немостиковым атомом кислорода и одним из трех кислородных атомов того же тетраэдра за счет перекрытия 2p-орбиталей [2].

Другой собственный дефект в диоксиде кремния дает полосы люминесценции 4.3 и 2.65 eV [3]. Полоса люминесценции 2.65 eV долгоживущая (время затухания равно 10 μs). Наиболее вероятной моделью этого дефекта является атом кремния, имеющий только два соседних атома кислорода, двухкоординированный атом кремния (= Si) [4].

В зеленой области спектра наблюдается полоса с максимумом 2.2–2.4 eV при возбуждении с энергией выше 7.6 eV [8]. Существует несколько мнений по поводу природы этой люминесценции. Появление этой полосы связано с дефицитом кислорода (вакансиями кислорода), так как полоса становится доминирующей в образцах диоксида кремния с избытком кремния [9]. Люминесценция с максимумом 2.2–2.4 eV также возникает из-за изменения структуры пленки вблизи интерфейса кремний–диоксид кремния. Точное положение максимума и полуширина этой полосы люминесценции зависят от геометрии структуры SiO₂/Si. Другой дефект, характеризующийся люминесценцией в данном спектральном диапазоне, связан с присутствием примеси OH-группы. Люминесценция примеси OH-групп обладает более длительным временем жизни, чем люминесценция, связанная с вакансиями кислорода, что позволяет различать люминесценцию данных дефектов.

Объемный кристалл кремния обладает слабой люминесценцией. Его излучение наблюдается в инфракрасной области при 1.1 eV. Для люминесценции наноразмерного кремния была установлена связь между положением максимума спектров люминесценции и характерными размерами структуры. Было показано, что уменьшение диаметра кластеров кремния до нанометров приводит

Таблица 1. Основные характеристики полос КЛ структуры SiO₂/Si

Положение максимума интенсивности, eV	Полуширина, eV	Время затухания	Трактовка
1.15	0.12	—	Кристаллический объемный кремний [11]
1.3	0.15	—	Аморфный объемный кремний [12]
1.6–1.8	0.1	—	Нанокластеры кремния [10]
1.9	0.14	25 μs	Немостиковый кислород [2]
2.1–2.3	0.2	8 μs	Дефект = Si–Si = [9]
2.65	0.3	5 ms	Двухкоординированный атом кремния = Si: [6]

к сдвигу люминесценции в область высоких энергий. Полосы люминесценции нанокластеров кремния наблюдались в диапазоне от 1.4 до 1.8 eV [10].

Спектры люминесценции системы SiO₂/Si достаточно сложны. Они включают в себя люминесценцию кремния и наноразмерного кремния. Также излучательные свойства такой системы зависят от люминесценции собственных дефектов диоксида кремния и границы раздела кремний–диоксид кремния. Полученные спектры достаточно сложно трактовать из-за наложения полос. Основные люминесцентные характеристики полос представлены в табл. 1.

Существуют различные способы создания нанокластеров кремния в диоксиде кремния. Например, в диоксид кремния имплантируются атомы кремния, и затем проводится отжиг при температуре около 1100°C [10]. В объеме диоксида кремния образуются нанокристаллы кремния. Люминесценция диоксида кремния, содержащего нанокластеры кремния, изменяется. Интенсивность полос, характерных для люминесценции диоксида кремния, уменьшается, и к ним добавляются полосы, характерные для нанокластеров кремния. В настоящей работе рассматривается один из способов создания систем SiO₂/Si : Si_{nc} и SiO₂ : Si_{nc} и изменение их люминесцентных свойств в процессе формирования кластеров.

3. Методика эксперимента

Модификация диоксида кремния и катодолуминесцентные исследования проводились на электронно-зондовом микроанализаторе „Сamebaх“, оснащенный двумя оптическими спектрометрами оригинальной конструкции, работающими в ИК- и видимом диапазоне спектра (1–5.5 eV) [6].

Спектры катодолуминесценции в видимом и инфракрасном диапазонах были получены в режиме непрерывного облучения образца. Для анализа результатов катодолуминесцентных исследований спектры излучения были разложены на спектральные полосы при помощи программы Origin, при этом предполагалось, что полосы имеют гауссову форму. Это позволило более точно определить длину волны, при которой гауссова полоса имеет максимум. Площадь, ограниченная гауссо-

вой кривой, рассматривалась как интенсивность данной полосы.

В [1] было показано, что высокое содержание ОН-групп стимулирует формирование точечных дефектов в диоксиде кремния, поэтому для исследования процесса модификации было выбрано кварцевое стекло марки КУ с высоким содержанием ОН-групп (1000 ppm). На поверхность образца для обеспечения стока электронов был нанесен тонкий слой углерода (200 Å).

Структура облученного диоксида кремния была изучена на электронном микроскопе EM-420 (Philips). Для этого были подготовлены термические пленки диоксида кремния с высоким содержанием ОН-групп для исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в планарной геометрии. Для этого кремниевая подложка была сошлифована, а пленка диоксида кремния перфорирована аргоновым пучком.

В [1] был проведен расчет температуры нагрева диоксида кремния для объемных образцов. Так как в настоящей работе исследовались пленки диоксида кремния, подготовленные для ПЭМ, необходимо было провести расчет температуры и для них. В данном случае форму области генерации тепла можно аппроксимировать цилиндром. Источник в правой части уравнения описывает равномерную генерацию тепла в объеме цилиндра с радиусом r

$$q = \begin{cases} q_0, & \frac{\rho^2}{r^2} \leq 1, \\ 0, & \frac{\rho^2}{r^2} > 1. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь q — плотность потерянной энергии, ρ — радиальная координата.

Таким образом, температура нагрева равна

$$T = \frac{q_0 r^2}{2k},$$

где k — коэффициент теплопроводности.

В табл. 2 показана зависимость температуры нагрева от плотности тока электронного пучка для объемного диоксида кремния и для пленок, подготовленных для исследования методом ПЭМ. Как видно из таблицы, температура нагрева для тонкой пленки диоксида кремния в вакууме превышает температуру для объемного диоксида кремния примерно в 2 раза.

Таблица 2. Зависимость температуры нагрева от плотности тока электронного пучка

Плотность тока электронного зонда, А/см ²	Температура перегрева для объемного SiO ₂ , °С	Температура перегрева для пленок SiO ₂ , °С
0.013	5	10
0.13	50	100
0.63	240	440
1.27	500	900
3.1	1200	—

Облучение стекла проводилось электронным пучком с энергией 15 keV и током электронов 400 nA в течение 40 min. Диаметр облучаемой области составлял 0.5 μm (плотность тока 5 А/см²). При таком режиме облучения возможен разогрев облучаемой области на температуру более 1000°С, как было показано в [1], что достаточно для восстановления кремния из диоксида кремния [13]. Дальнейшее облучение и исследование катодолуминесцентных свойств проводились при энергии электронов 15 keV и плотности тока 0.6 А/см² (температура локального нагрева около 200°С).

Облучение образцов, подготовленных для исследования методом ПЭМ, проводилось в течение 90 min при энергии электронов 5 keV и плотности тока 0.1 А/см² (температура нагрева около 100°С).

4. Полученные результаты

4.1. Модификация объемного диоксида кремния. В результате облучения в течение 30 min электронным пучком с плотностью тока 5 А/см² и энергией 15 keV на поверхности образца наблюдались необратимые изменения. В оптическом микроскопе, встроенном в электронно-зондовый микроанализатор, можно было наблюдать образование „темной“ области размером 3–5 μm на поверхности образца при облучении электронным пучком. Эта область характеризовалась очень слабой люминесценцией в видимом диапазоне спектра (область 1 на рис. 1,2). Вокруг области взаимодействия электронного пучка с образцом можно было наблюдать ореол с яркой синей люминесценцией (область 2 на рис. 1,2). Диаметр этой области оставил 7–10 μm. На остальной части образца (область 3 на рис. 1,2) ни в оптическом и электронном микроскопе, ни в катодолуминесценции не наблюдалось каких-либо изменений, связанных с воздействием электронного пучка. При хранении образца на воздухе через несколько дней различия между спектрами областей 2 и 3 пропадали, в то время как в области взаимодействия электронного пучка с образцом (область 1) произошедшие изменения оказались необратимыми и люминесцентные свойства существенно не менялись.

После облучения электронным пучком с плотностью тока 5 А/см² (температура нагрева более 1000°С) исследовались спектры катодолуминесценции при плотности тока 0.6 А/см² (температура нагрева 200°С).

Области 1 и 3 оказались стабильными, а в области 2 происходила дальнейшая модификация диоксида кремния. На рис. 3 приведены спектры катодолуминесценции, полученные в результате воздействия электронного пучка низкой удельной мощности на область 2 рис. 1 сразу после начальной модификации. Каждый спектр регистрировался в течение 10 min.

Изменение катодолуминесцентных свойств в области 2 под воздействием электронного пучка с плот-

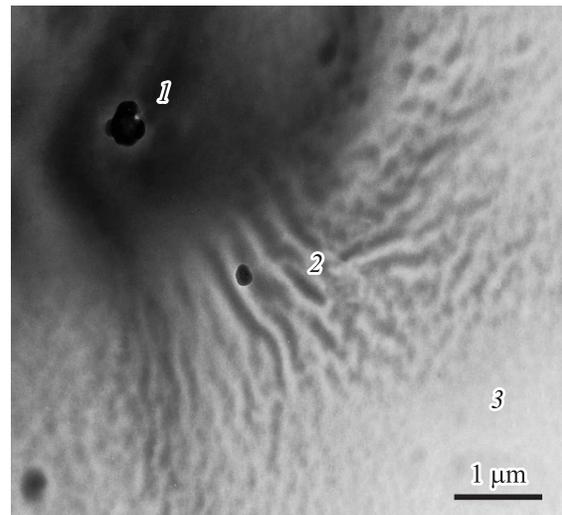


Рис. 1. Светлопольное ПЭМ-изображение диоксида кремния после облучения электронным пучком. 1 — область облучения электронным пучком; 2 — область с измененными свойствами; 3 — область неизменного диоксида кремния.

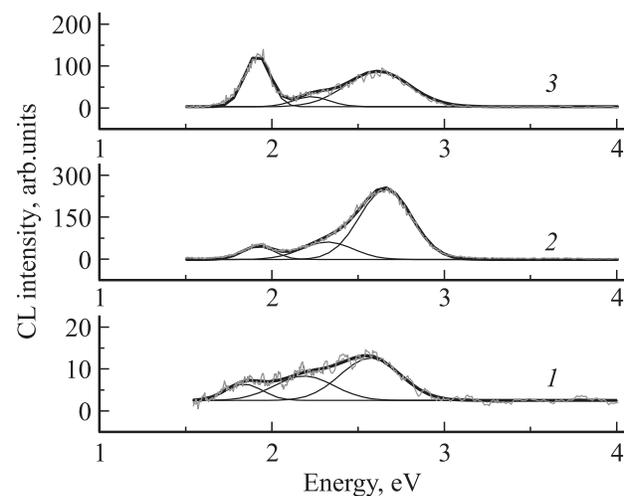


Рис. 2. Спектры катодолуминесценции после облучения электронным пучком. Номера спектров соответствуют областям 1–3 на рис. 1.

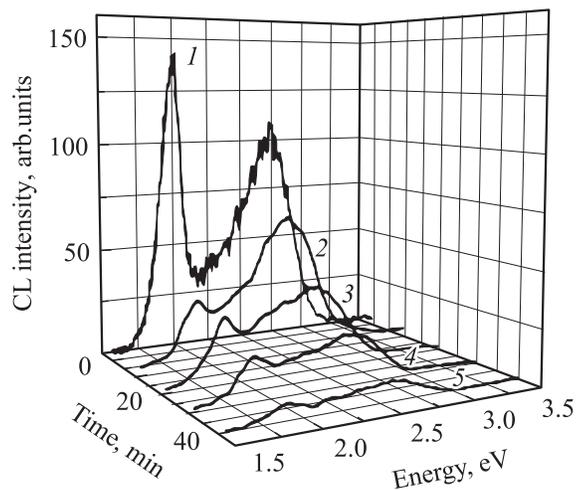


Рис. 3. Спектры катодоллюминесценции, полученные в процессе облучения электронным пучком. Время облучения составляет 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 40 min (5).

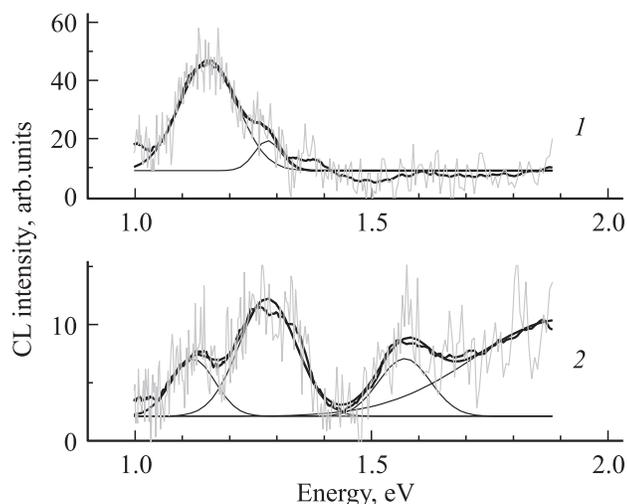


Рис. 4. Спектры катодоллюминесценции в ИК-диапазоне. 1 — спектр кристаллического кремния; 2 — спектр диоксида кремния после длительного облучения электронным пучком. Жирными линиями показаны результаты сглаживания и аппроксимация спектров суммой гауссовых полос.

ностью тока 0.6 A/cm^2 свидетельствует о существовании большого количества разорванных связей в данной области. Как видно из рис. 3, вид спектра заметно изменился. Измерения показали, что через 40 min спектр катодоллюминесценции перестал меняться, т.е. процесс модификации завершился.

Кроме спектров в видимом диапазоне были получены спектры катодоллюминесценции в ИК-диапазоне. На рис. 4 приведен ИК-спектр, модифицированной области (соответствует спектру 5 на рис. 3) в сравнении со спектром кристаллического кремния. В спектре КЛ модифицированного диоксида кремния наблюдались дополнительные полосы с максимумами 1.1, 1.3 и 1.6 eV.

4.2. Модификация пленок диоксида кремния. Были получены изменения интенсивности катодоллюминесценции в процессе облучения пленок, подготовленных для ПЭМ. Полученные зависимости повторяют динамику изменения интенсивности катодоллюминесценции для объемного диоксида кремния. Были получены светлопольные изображения и картины микродифракции облученных областей.

5. Обсуждение результатов

5.1. Модификация диоксида кремния электронным пучком. Проводилось изучение КЛ в диапазоне 1.5–2.0 eV. Изменение спектров под воздействием электронного пучка представлено на рис. 5. В спектрах наблюдалось изменение интенсивности полос в ИК-диапазоне. Спектры были разложены на полосы с максимумами 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 eV. Зависимости интенсивности полос катодоллюминесценции от времени модификации электронным пучком представлены на рис. 6.

После получасового воздействия электронов на микрообъем образца интенсивность катодоллюминесценции собственных дефектов диоксида кремния падает (полосы 1.9 и 2.65 eV) в связи с тем, что в этом микрообъеме доля непосредственно диоксида кремния уменьшается (рис. 6). Это происходит за счет формирования участков материала с большим дефицитом кислорода. С другой стороны, интенсивность полос с максимумами излучения 1.8, 1.7 и 1.6 eV возрастает (рис. 6). Появление этих полос можно связать с излучением наноразмерных кластеров кремния размером менее 6 nm [12]. Заметим, что полоса с максимумом излучения 1.8 eV достигает максимального значения через 20 min проведения дополнительной модификации микрообъема, тогда как полосы 1.7 и 1.6 eV — через 30 min. После этого интенсивность всех трех полос уменьшается. Таким образом, под воздействием электронного пучка возникают кремниевые кластеры со средним размером 1–2 nm, которые затем укрупняются и формируют более крупные кластеры (полоска КЛ сдвигается в область от 1.8 до 1.6 eV, рис. 5). При этом интенсивность излучения крупных кремниевых кластеров увеличивается. Эти кремниевые кластеры могут быть аморфными, либо иметь кристаллическую структуру. Если они имеют кристаллическую структуру, то характеризуются КЛ излучением с максимумом 1.1 eV, излучение аморфного кремния может наблюдаться в диапазоне 1.3–1.4 eV [12]. В полученных нами спектрах наблюдались полосы с максимумом интенсивности 1.1 и 1.3 eV (рис. 4). Причем интенсивность полосы 1.3 eV существенно выше. Это свидетельствует о том, что в результате модификации преимущественно формируются крупные кремниевые кластеры с аморфной структурой. Эти результаты были подтверждены данными ПЭМ.

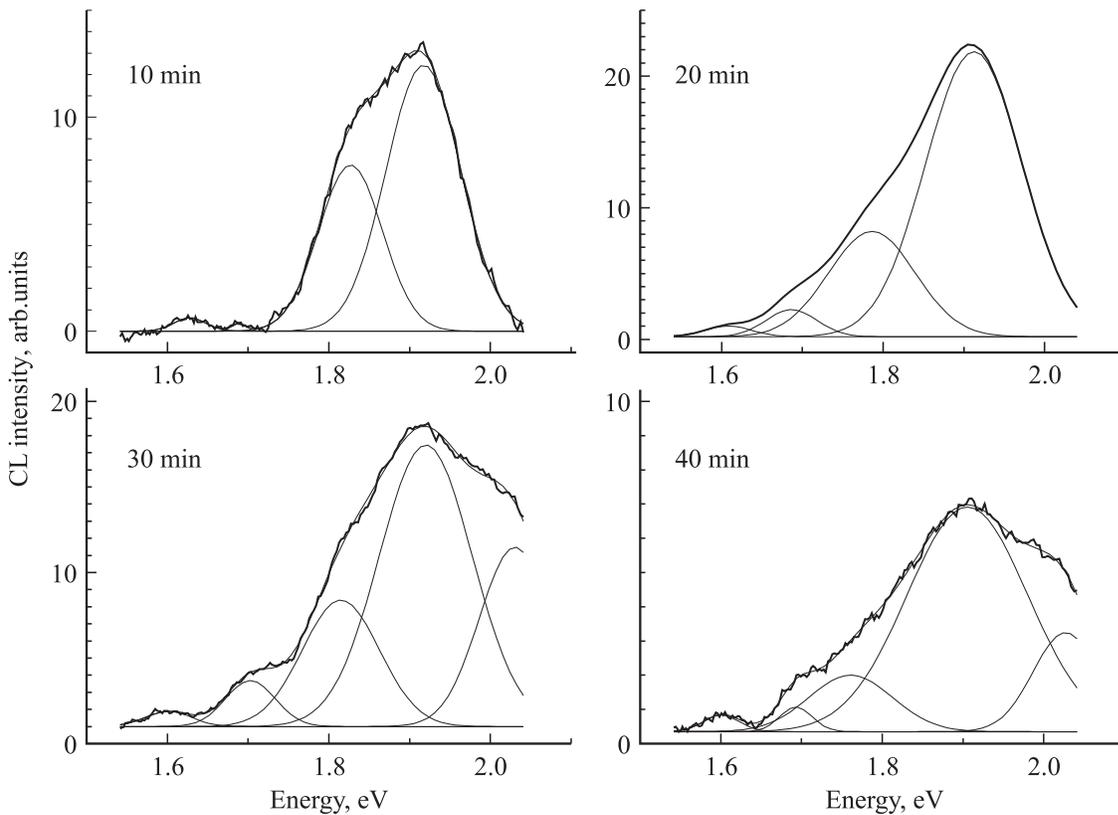


Рис. 5. Спектры катодолуминесценции в ИК-диапазоне, полученные в процессе облучения электронным пучком. Указано время облучения.

На образце, подготовленном для ПЭМ, исследовались четыре области: область 1 — немодифицированный диоксид кремния; область 2 — диоксид кремния, модифицированный в течение 15 min, область 3 — в течение 30 min, область 4 — в течение 90 min. Были получены картины микродифракции в модифицированных

областях, светлопольные изображения методом ПЭМ (рис. 7).

Из рис. 7 видно, что в светлопольном изображении в немодифицированной области не наблюдается никаких особенностей (рис. 7, 9). Микродифракция этой области характеризуется обширным аморфным гало без какой-либо структуры. Это характерно для аморфной пленки диоксида кремния. Модификация в области 2 (рис. 7, b) проводилась в течение 15 min. На поверхности образца появился контраст, который может быть связан как с изменением плотности, так и с рельефом поверхности. Эти волны связаны с локальным нагревом, возникающим при взаимодействии электронного пучка с пленкой диоксида кремния. На картине микродифракции видны слабые концентрические круги. Можно предположить, что эта стадия модификации соответствует началу формирования нанокристаллов кремния. Спустя 30 min после начала модификации волны плотности становятся более четкими (рис. 7, c). На картине микродифракции видны четкие концентрические круги, что свидетельствует о присутствии в образце кристаллической мелкодисперсной фазы.

На рис. 1 представлено изображение модифицированной в течение 90 min области. Темный участок образца — это область взаимодействия электронного пучка с диоксидом кремния. В этой области концентрические

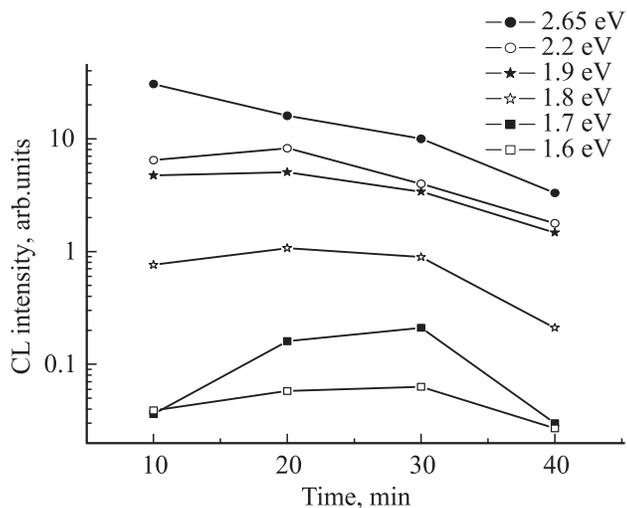


Рис. 6. Изменение интенсивности полос катодолуминесценции под воздействием электронного пучка.

круги на картине микродифракции не наблюдаются. Это может быть объяснено образованием включений аморфного кремния достаточно большого размера. Вокруг модифицированной области наблюдаются волны плотности, аналогичные волнам на рис. 7, *b, c*. В волнах плотности и наблюдается микродифракция, характерная для нанокластеров кремния.

Получено светлопольное изображение ПЭМ нанокристаллов кремния и распределение нанокристаллов кремния по размерам (рис. 8, 9). Видно, что в данном случае преобладают нанокристаллы с размерами около 4 нм. Таким образом, когда в результате модификации интенсивность полос КЛ достигает максимума (рис. 6) и в то же время на картине микродифракции появляются четкие концентрические кольца, в диоксиде кремния образуются нанокластеры кремния. Средний размер нанокластеров кремния по результатам ПЭМ 4 нм. Спустя 40–50 min после начала модификации в диоксиде кремния образуется аморфный кремний.

Идентификация полученных микродифракционных картин приводит к следующему набору межплоскостных расстояний: 2.08 ± 0.02 , 1.24 и 1.08 Å. Соотношение указанных величин не позволяет отнести их к кубиче-

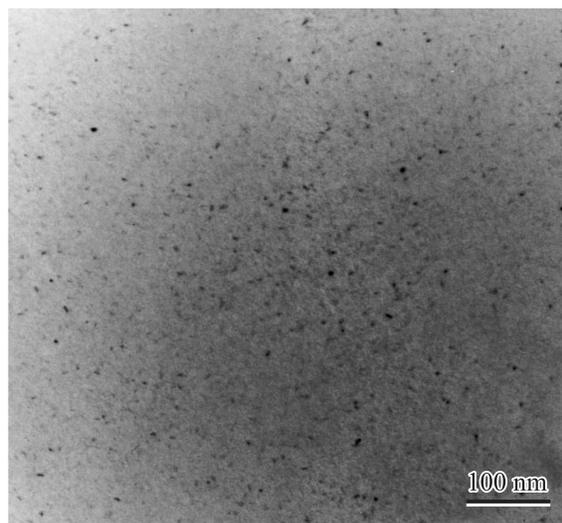


Рис. 8. Светлопольное ПЭМ-изображение кремниевых кластеров в диоксиде кремния, облученном электронным пучком в течение 30 min.

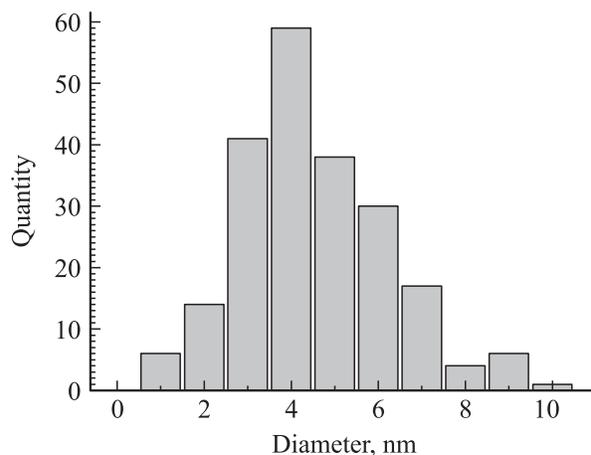


Рис. 9. Распределение кремниевых нанокластеров по размерам.

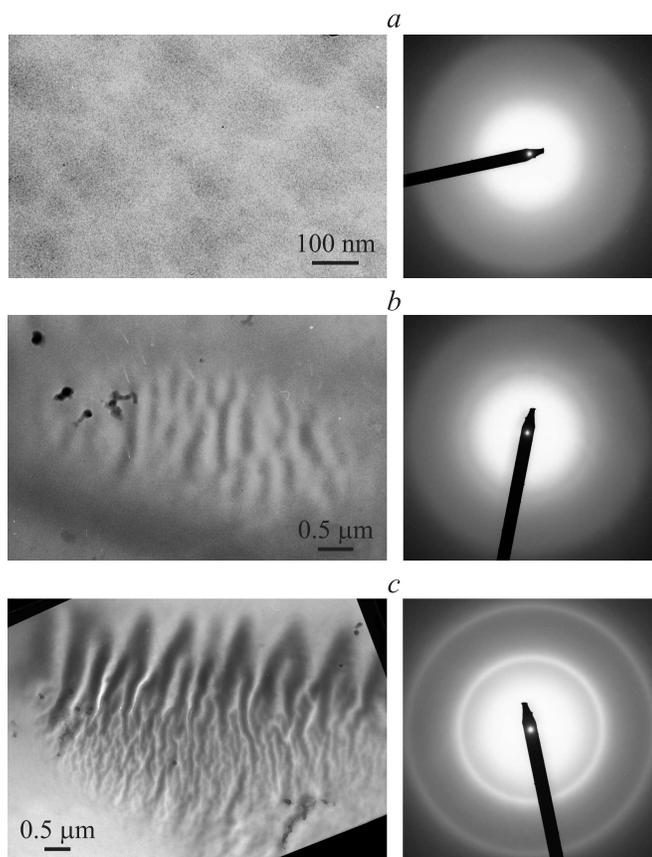


Рис. 7. Светлопольные ПЭМ-изображения и картины микродифракции, полученные в необлученном диоксиде кремния (*a*) и в диоксиде кремния, облученном в течение 15 (*b*) и 30 min (*c*).

ской структуре. В работе [14] одной из возможных фаз деформированного кремния считается тетрагональная решетка, обладающая структурой типа (β -Sn). В таком случае мы должны были бы иметь следующий набор (в скобках указана вероятность появления рефлекса): $d_{201} = 2.698 \text{ \AA}$ (100%), $d_{320} = 2.075 \text{ \AA}$ (80%) и другие менее значительные величины. На полученных картинах дифракции самое интенсивное кольцо отвечает d_{320} , но на том месте, где должно находиться кольцо от d_{201} , наблюдается интенсивное аморфное гало, поэтому в качестве рабочей гипотезы можно принять, что кластеры кремния имеют тетрагональную структуру.

5.2. Причины образования нанокластеров кремния в диоксиде кремния под влиянием электронного пучка. Как видно из полученных результатов, в диоксиде кремния под воздействием элек-

тронного пучка образуются нанокристаллы кремния. Одной из возможных причин образования нанокристаллов кремния может являться нагрев модифицированного микрообъема. Как было показано в [1], температура нагрева при таких условиях эксперимента может превышать 1000°С. При такой температуре нагрева происходит сначала разрыв связей кремний–кислород, а затем диффузия атомов кислорода в вакуум через поверхность, за счет чего формируется нестехиометрическая область, в которой при данной температуре нагрева образуются нанокластеры кремния. При наличии ОН-групп процесс формирования области с дефицитом кислорода происходит быстрее за счет большей начальной концентрации точечных дефектов в диоксиде кремния.

6. Заключение

В работе было показано, что в диоксиде кремния под воздействием электронного пучка формируются нанокластеры кремния. Было изучено пространственное распределение дефектов, образованных в процессе модификации, и их стабильность. Изучены катодолюминесцентные свойства модифицированных областей диоксида кремния и их динамика. Получены результаты ПЭМ, подтверждающие образование нанокристаллов кремния в диоксиде кремния, а также областей аморфного кремния при дальнейшей модификации.

Список литературы

- [1] Л.А. Бакалейников, М.В. Заморянская, Е.В. Колесникова, В.И. Соколова, Е.Ю. Флегонтова. ФТТ **46**, 6, 989 (2004).
- [2] L.N. Skuja, A.R. Silin. Phys. Status Solidi A **70**, 43 (1982).
- [3] А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. Точечные и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂. Зинатне, Рига (1985). 244 с.
- [4] L.N. Skuja, A.N. Streletsky, A.B. Pakovich. Solid State Commun. **50**, 12, 2374 (1984).
- [5] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo. Phys. Rev. Lett. **78**, 16, 3161 (1997).
- [6] M. Takeguchi, K. Furuya, K. Yoshinara. Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 12B, 7140 (1999).
- [7] М.В. Заморянская, А.Н. Заморянский, И.А. Вайкеншенкер. ПТЭ **4**, 192 (1987).
- [8] В.А. Гриценко. Строеие и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП структурах. Наука, Новосибирск (1993). 280 с.
- [9] M.V. Zamoryanskaya, V.I. Sokolov, V. Plotnikov. Appl. Surf. Sci. **234**, 1-4, 214 (2004).
- [10] G.D. Sanders, Y.C. Chang. Phys. Rev. B **45**, 9202 (1992).
- [11] T.P. McLean, R. Loudon. J. Phys. Chem. Solids **13**, 1, 1 (1960).
- [12] И.П. Акимченко, Ю.В. Бармин, В.С. Вавилов, В.И. Гавриленко, И.В. Золотухин, В.Г. Литовченко. ФТП **18**, 12 2138 (1984).
- [13] Н.А. Колобов. Основы технологии электронных приборов. Высш. шк., М. (1980). 288 с.
- [14] Jing Zhu L, D. Merlke, C. S. Menoni, I.L. Spain. Phys. Rev. B **34**, 7, 4679 (1986).