

# Исследование структуры пленок термического окисла на кремнии методом катодоллюминесценции

© М.В. Заморянская, В.И. Соколов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 3 апреля 1998 г.)

Проведено исследование катодоллюминесцентных свойств термического окисла кремния, выращенного на кремнии. Установлено, что катодоллюминесцентные свойства термических пленок не однородны по глубине, зависят от способа выращивания пленок и от характеристик кремниевой подложки.

Выращивание термического окисла на кремнии сопряжено с большим числом различных физико-химических процессов, природа которых до конца не понятна. При этом электрофизические характеристики сформированной межфазной границы раздела, определяющие параметры планарных приборов, являются отражением структуры окисной пленки [1].

Одним из наиболее информативных методов диагностики дефектов структуры и состава является люминесценция. Использование высокоэнергетического сфокусированного пучка электронов для возбуждения люминесценции дает ряд преимуществ по сравнению с фотоллюминесценцией. Во-первых, высокая энергия электронов (от 1 keV и более) позволяет возбуждать все имеющиеся в окисле центры люминесценции, в том числе и те, которые возбуждаются в полосе собственного поглощения (6–8 eV). Во-вторых, имеется возможность получать спектры излучения с различной глубины пленки, так как глубина проникновения электронов в образец является функцией энергии электронов [2]. При энергии 1 keV электроны проникают в SiO<sub>2</sub> приблизительно на 200 Å.

Основной задачей настоящей работы было исследование структуры термических пленок SiO<sub>2</sub> (распределения дефектов по глубине пленки) методом локальной катодоллюминесценции.

## 1. Методика исследования

Экспериментальные образцы представляли собой пленки термического окисла кремния толщиной 0.15–0.4 μm, которые выращивались путем окисления в сухом и влажном кислороде при 1050°C. В качестве подложек выбирались пластины электронного (БКЕФ-0.01 и КЭ-100) и дырочного (КДБ-1 и КДВ-0.1) кремния с ориентацией рабочей поверхности (111).

Исследования катодоллюминесценции проводились на электронно-зондовом микроанализаторе "КАМЕБАКС", снабженном встроенным оптическим микроскопом и катодоллюминесцентным спектрометром, позволяющим регистрировать излучение в диапазоне 270–800 nm [3]. Для исследований изменения спектров катодоллюминесценции по глубине образец подготавливался методом химического травления в виде клина с малым углом

наклона. Спектры снимались при энергии электронов 1 keV. Электронный луч перемещался по клину с шагом в несколько микрон. Это позволило получить разрешение по глубине 40–100 Å в зависимости от угла клина.

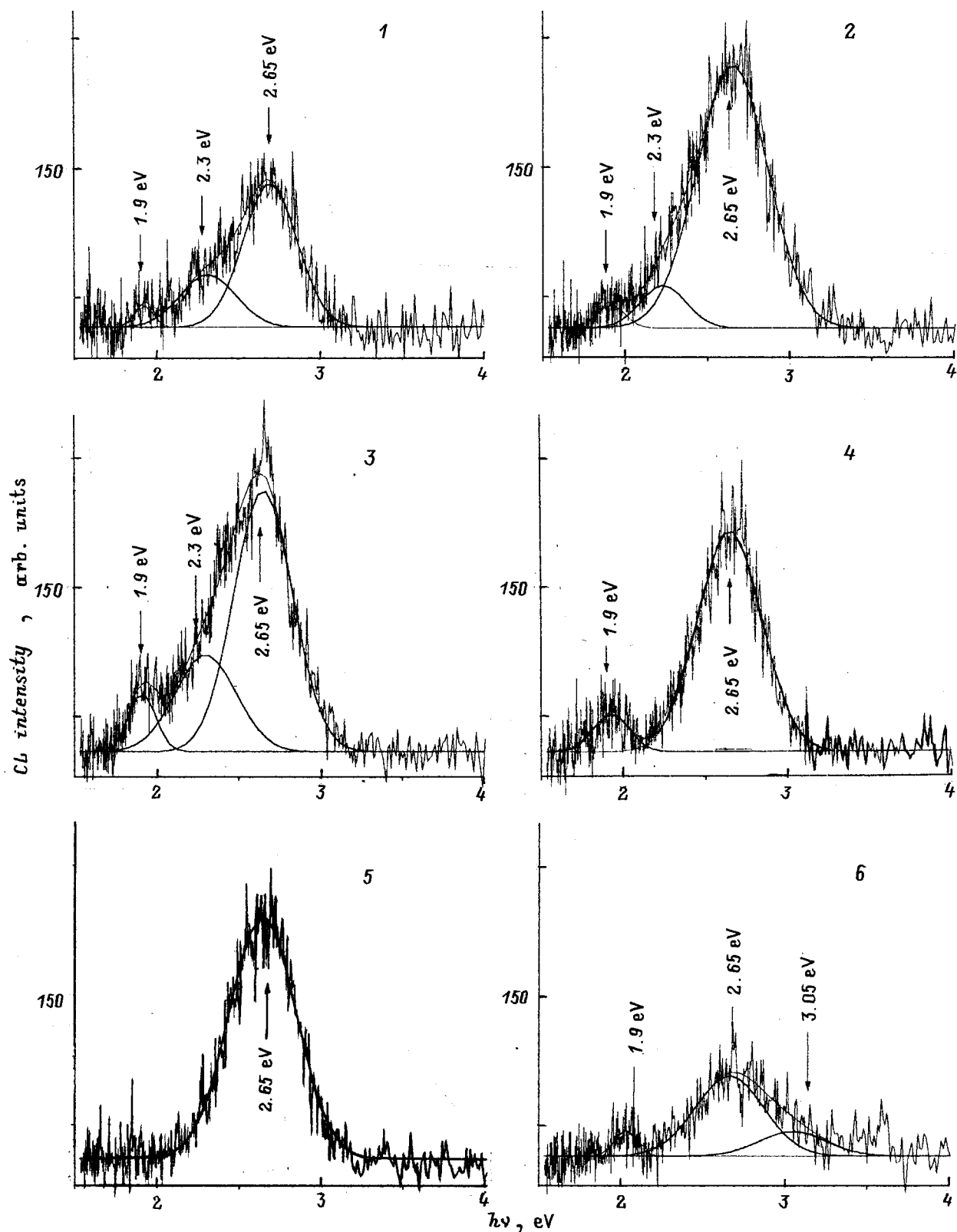
## 2. Основные результаты и обсуждение

В спектрах люминесценции аморфных пленок SiO<sub>2</sub>, стекла и кварца надежно идентифицированы две полосы излучения, связанные с собственными дефектами структуры: 450 nm (2.65 eV) и 640 nm (1.9 eV). Голубая полоса (2.65 eV) вызвана запрещенным синглет-триплетным переходом в молекулярном комплексе двухкоординированного атома кремния, красная полоса (1.9 eV) вызвана возбуждением немостикового атома кислорода [4]. При высокоэнергетическом возбуждении в области спектра 2.2–2.6 eV проявляется излучение автолокализованных экситонов: для кварца — при 2.6 eV, для аморфного SiO<sub>2</sub> — при 2.3 eV, для кристобалита — при 2.2 eV [5].

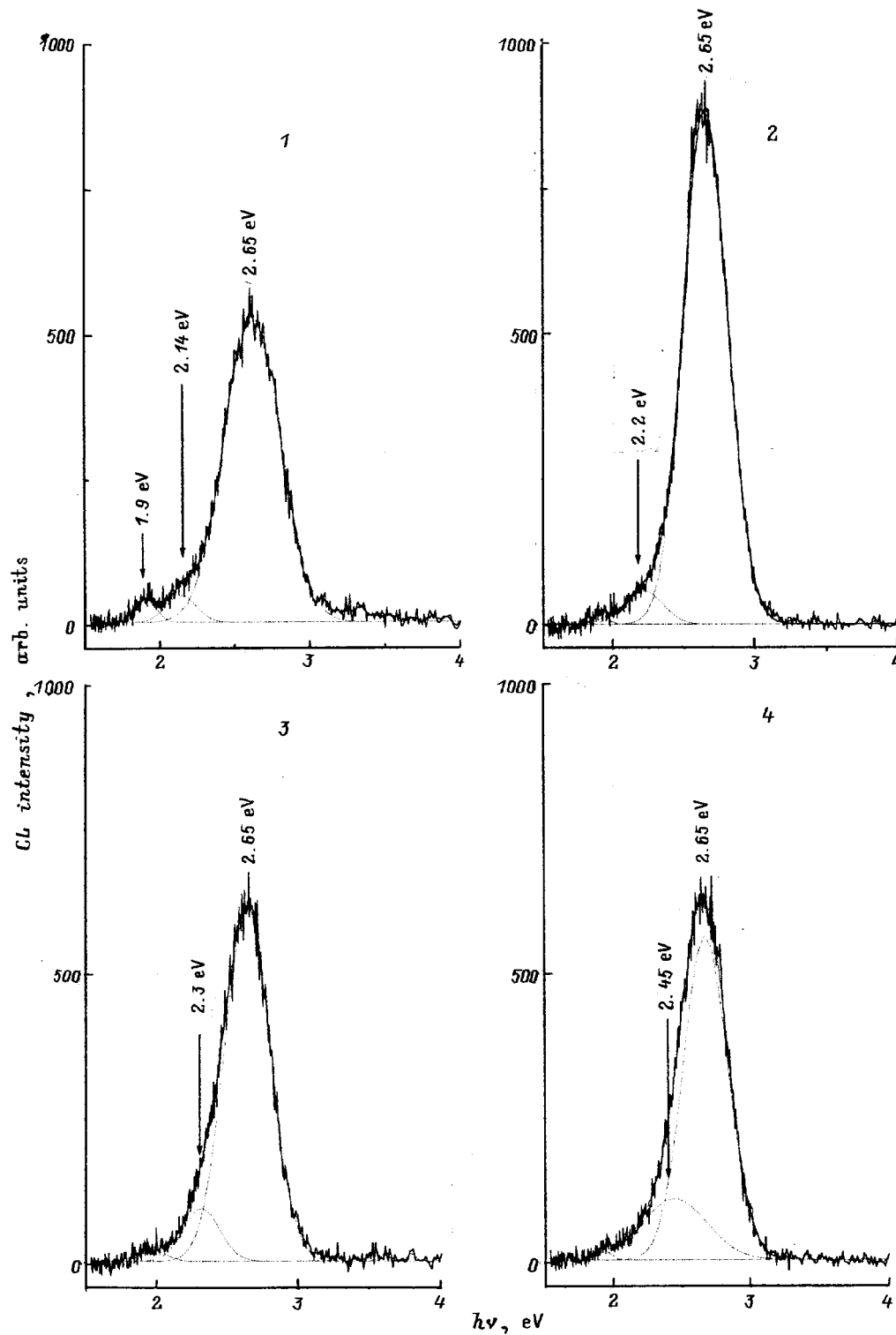
В полученных нами спектрах проявляются обе полосы, связанные с собственными дефектами пленок (1.9 и 2.65 eV). Последняя полоса наиболее интенсивна в термических пленках. Во многих спектрах она асимметрична в сторону меньших энергий, что может быть интерпретировано как проявление излучения экситона в области 2.6–2.1 eV.

1) Катодоллюминесценция пленок, выращенных в сухом и влажном кислороде. На рис. 1 и 2 представлены спектры катодоллюминесценции, полученные с разных глубин пленок, выращенных во влажном (рис. 1) и сухом (рис. 2) кислороде на дырочном кремнии (КДВ-0.1).

В спектрах пленок, полученных во влажном кислороде, вблизи интерфейса существенный вклад вносит полоса с максимумом 2.2–2.3 eV (спектры 1 и 2). В середине пленки эта полоса пропадает. В спектрах 3 и 4 заметной становится полоса с максимумом 1.9 eV, в спектре 5 наблюдается одна симметричная полоса с максимумом 2.65 eV. На поверхности (спектр 6) возникает новая полоса с максимумом 3 eV, возможно связанная с примесью бора.



**Рис. 1.** Спектры катодолуминесценции термического окисла, выращенного на дырочном кремнии (КДВ-0.1) во влажном кислороде. 1 — спектр, полученный вблизи интерфейса, 2–5 — спектры, полученные с различной глубины пленки при последовательном удалении от интерфейса, 6 — спектр, полученный вблизи поверхности.



**Рис. 2.** Спектры катодолуминесценции термического окисла, выращенного на дырочном кремнии (КДВ-0.1) в сухом кислороде. 1 — спектр, полученный вблизи интерфейса, 2, 3 — спектры, полученные с различной глубины пленки при последовательном удалении от интерфейса, 4 — спектр, полученный вблизи поверхности.

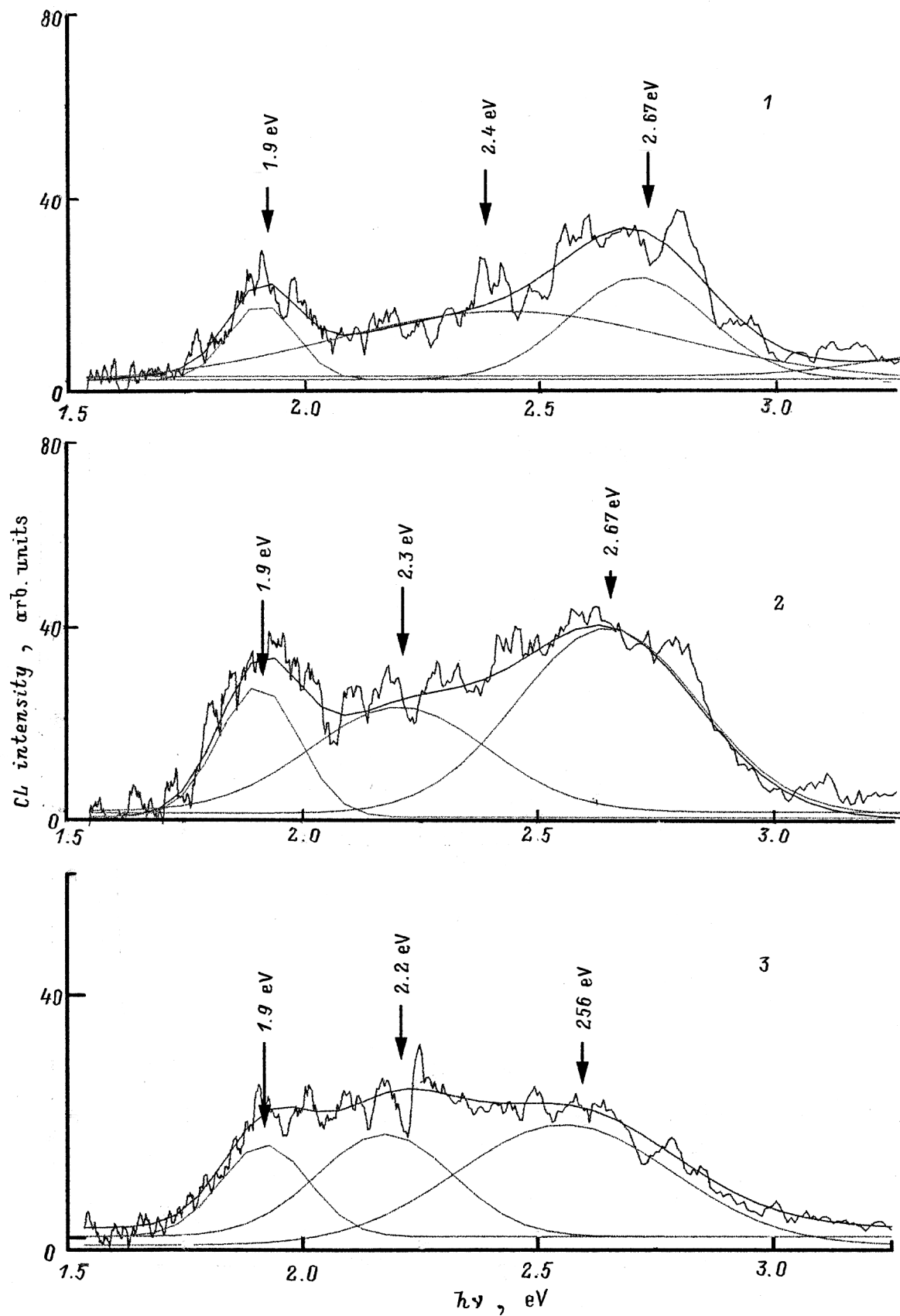


Рис. 3. Спектры катодолуминесценции, полученные вблизи интерфейса для пленок, выращенных на различных типах кремния в сухом кислороде. 1 — КДВ-0.1, 2 — БКЕФ-0.01, 3 — КЭ-100.

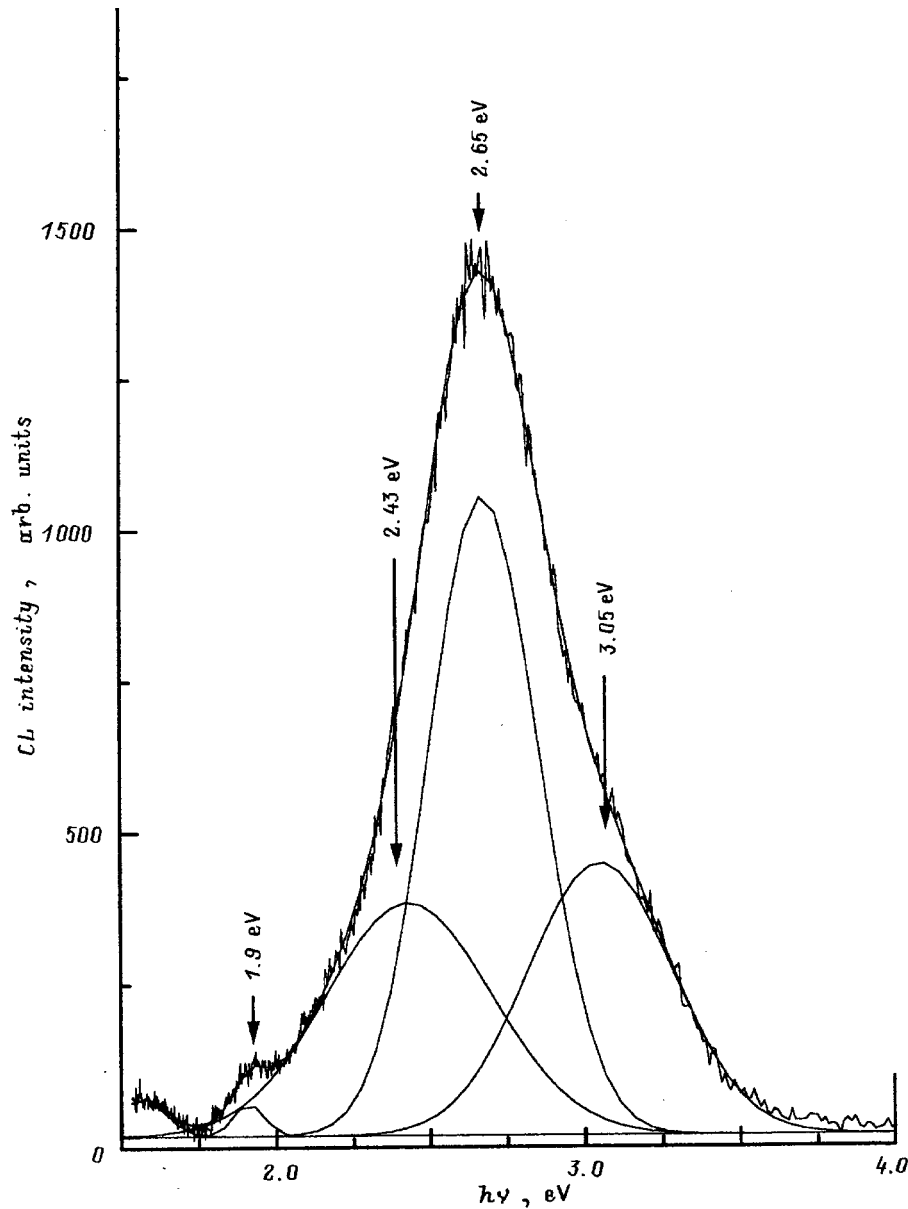


Рис. 4. Спектр катодолуминесценции термического окисла, содержащего боросиликатное стекло.

Интенсивность излучения пленок, полученных в сухом кислороде, в 5 раз выше. В спектре доминирует полоса с максимумом 2.65 eV. Излучение немоستيкового кислорода проявляется очень слабо.

Максимум излучения "экситонной" люминесценции сдвигается от 2.14 eV на интерфейсе до 2.45 eV на поверхности.

2) Зависимость спектров катодолуминесценции пленки от типа кремния. На рис. 3 приведены спектры катодолуминесценции, полученные вблизи интерфейса для пленок, выращенных на различных типах кремния (КДВ-0.1, БКЕФ-0.01 и КЭ-100) в сухом кислороде. Основное отличие спектров заключается в изменении положения и относительной интенсивности полосы с максимумом 2.2–2.4 eV. В пленках, получен-

ных на электронном кремнии, эта полоса наблюдается на 2.2 eV, и ее относительная интенсивность тем больше, чем меньше свободных носителей в подложке.

В пленке, полученной на дырочном кремнии, эта полоса сдвинута до 2.4 eV и имеет относительно меньшую интенсивность. Если эта полоса связана с излучением автолокализованного экситона, то увеличение ее интенсивности для пленки с меньшим содержанием примесей вполне естественно. При использованных нами режимах окисления на границе раздела образуется тонкий слой малодофектной пленки SiO<sub>2</sub>. Не исключено, что этот слой в значительной степени может состоять из мелких кристаллитов [5]. Сдвиг и изменение интенсивности экситонной полосы могут быть связаны с изменением толщины слоя и размеров этих кристаллитов.

3) Влияние примеси бора на спектр катодолюминесценции. На рис. 4 приведен спектр катодолюминесценции окисной пленки, содержащей боросиликатное стекло. Для проверки влияния примеси бора на спектр катодолюминесценции была проведена диффузия бора в окисную пленку. Как видно из рис. 4, примесь бора в окисле приводит к увеличению общей интенсивности спектра и появлению плеча у полосы с максимумом  $2.65 \text{ eV}$  в коротковолновой области. Это можно трактовать как появление новой полосы с максимумом  $3.05 \text{ eV}$ . Аналогичный спектр был получен на поверхности пленки, выращенной на кремнии типа КДВ (рис. 2). Следовательно, примеси, содержащиеся в подложке, в процессе термического окисления захватываются растущим окислом, и модификация его структуры приводит к увеличению интенсивности полосы с максимумом излучения  $2.65 \text{ eV}$  и появлению новой полосы с максимумом  $3.05 \text{ eV}$ .

Результаты исследований позволяют сделать следующие выводы.

1) Пленки термического окисла на кремнии по своим катодолюминесцентным свойствам неоднородны по глубине.

2) Окислы, выращенные на разных подложках, характеризуются разными спектрами катодолюминесценции при всех использованных нами условиях возбуждения.

## Список литературы

- [1] V.I. Sokolov, N.A. Fedorovich. Phys. Stat. Sol. (a) **99**, 151 (1987).
- [2] F. Maurice, L. Meny, R. Tixier. Microanalysis and Scanning Electron Microscopy. Les Editions de Physique (1978). P. 527.
- [3] М.В. Заморянская, И.А. Вайншенкер, А.Н. Заморянский. ПТЭ **4**, 192 (1987).
- [4] А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном  $\text{SiO}_2$ . Зинатне, Рига. (1985). 243 с.
- [5] А.Н. Трухин, А.Э. Плаудис. ФТТ **21**, 4, 1109 (1979).