

## Люминесценция слоев SiO<sub>2</sub> на кремнии, возбуждаемая электронами

© А.П. Барабан, В.А. Дмитриев, Ю.В. Петров, К.А. Тимофеева

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alnbaraban@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 16 ноября 2011 г.)

На основании сравнительного анализа вида спектров катодолюминесценции и электролюминесценции структур Si–SiO<sub>2</sub> сделано заключение о процессах возбуждения и области локализации центров свечения, проявляющихся в УФ-области спектра. Электролюминесценция в этой области спектра обусловлена возбуждением центров свечения, локализованных в непосредственной близости от межфазовой границы Si–SiO<sub>2</sub>. В случае катодолюминесценции наблюдаемые полосы излучения с максимумами при энергиях  $\sim 4.3$  и  $\sim 2.7$  eV связаны с образованием в процессе возбуждения люминесценции силиленовых центров в области межфазовой границы Si–SiO<sub>2</sub>.

Люминесцентные методы широко используются при проведении фундаментальных исследований и диагностики твердотельных объектов, включая структуры полупроводник–диэлектрик [1–3]. Получаемая при этом информация о механизмах возбуждения свечения, высвечивания и природе центров люминесценции, которыми в большинстве случаев являются собственные дефекты, представляет несомненный фундаментальный и практический интерес. Исследование процессов люминесценции, и в первую очередь электролюминесценции (ЭЛ), в слоистых структурах на основе кремния вызывает повышенный интерес как в фундаментальном аспекте, предполагающем получение информации о процессах возбуждения и излучательной релаксации центров свечения, их природе и свойствах, так и в плане их возможного практического использования. В последнем случае основное внимание обращено на возможность формирования возбуждаемых электрическим полем локальных стабильных центров свечения на основе отработанной кремниевой технологии, что позволило бы вплотную приблизиться к использованию оптического способа передачи информации в пределах одной интегральной схемы. Вместе с тем в ряде люминесцентных методов для возбуждения свечения используются высокоэнергетичные воздействия. К числу последних относится и метод катодолюминесценции (КЛ), в котором возбуждение исследуемого объекта осуществляется путем облучения электронами с энергией от 1 до 100 keV. В этом случае возникает вопрос о влиянии процесса возбуждения люминесценции на свойства исследуемого объекта и о соответствии получаемой информации (спектрального распределения люминесценции в первую очередь) его исходным характеристикам.

Цель настоящей работы заключается в получении на основании сравнительного анализа вида спектров КЛ и ЭЛ структур Si–SiO<sub>2</sub> дополнительной информации о процессах возбуждения, пространственном положении и природе центров люминесценции. При этом особое внимание уделено изучению возможности использова-

ния метода КЛ для диагностики структур Si–SiO<sub>2</sub> с учетом возможности модификации их свойств электронным пучком.

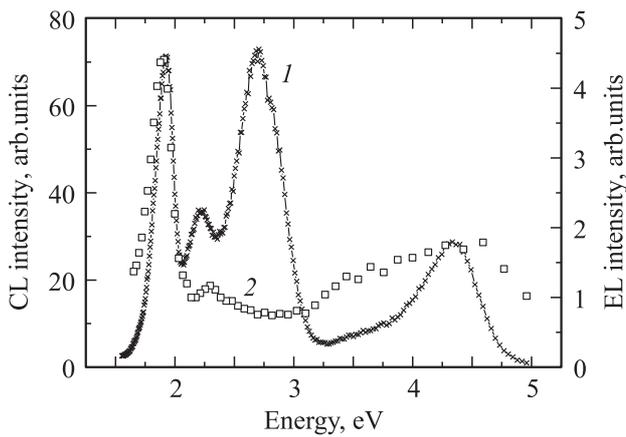
Для достижения поставленной цели были использованы метод электролюминесценции, реализованный в системе электролит–диэлектрик–полупроводник [2], и метод катодолюминесценции [3–5].

Нами исследовались структуры Si–SiO<sub>2</sub>, полученные термическим окислением монокристаллического кремния КДБ-10 по стандартным технологиям (окисление в сухом кислороде, кислороде с добавкой соляной кислоты, во влажном кислороде). Толщины окисных слоев определялись эллипсометрически и составляли 100–800 nm.

Спектры ЭЛ регистрировались с шагом 10 nm при положительном смещении кремниевой подложки в диапазоне 250–800 nm на автоматизированной установке на базе светосильного монохроматора МДР-2 в условиях, не приводящих к развитию пробоя в объеме окисного слоя. В качестве электролита использовался 1 N водный раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Все измерения выполнены при температуре 293 K.

Для реализации метода КЛ использовался сканирующий электронный микроскоп Zeiss SUPRA 40VP с системой регистрации катодолюминесценции Gatan MonoCL3+. Регистрация спектров КЛ проводилась в диапазоне 250–800 nm с шагом 2 nm в режиме непрерывного сканирования электронным пучком по поверхности образца. Каждый спектр регистрировался на новом месте образца. Ширина области сканирования 30  $\mu$ m. Время сканирования одной строки 1.67 s. Расстояние между строками сканирования 293 nm. Время регистрации одной точки на спектре 2 s. Энергия электронов, возбуждающих люминесценцию, составляла 5, 10, 15 keV. Ток пучка составлял 2–11 nA.

На рис. 1 приведены типичные спектры люминесценции структур Si–SiO<sub>2</sub>, полученные методами КЛ и ЭЛ на структурах одного типа. Спектр КЛ был получен при энергии возбуждения 10 keV, а спектр ЭЛ — при



**Рис. 1.** Спектры КЛ (1) и ЭЛ (2) структур Si–SiO<sub>2</sub> (окисление в кислороде с добавками соляной кислоты, толщина окисного слоя 150 nm), нормированные по интенсивности полосы люминесценции 1.9 eV.

условиях возбуждения, исключающих развитие процесса ударной ионизации в объеме окисного слоя [2].

Спектр КЛ слоев SiO<sub>2</sub> в общем случае (для всех используемых энергий возбуждения и плотностей тока пучка) содержал четыре явно выраженные полосы излучения, хорошо аппроксимируемые гауссовыми распределениями, максимумы (и дисперсии) которых соответствовали энергиям в eV:  $1.91 \pm 0.04$  ( $0.16 \pm 0.04$ );  $2.20 \pm 0.04$  ( $0.21 \pm 0.04$ );  $2.72 \pm 0.06$  ( $0.25 \pm 0.06$ );  $4.3 \pm 0.1$  ( $0.25 \pm 0.05$ ). В случае структур Si–SiO<sub>2</sub>, полученных окислением в кислороде с добавками соляной кислоты (рис. 1), можно выделить дополнительно две существенно менее интенсивные полосы люминесценции с энергиями  $3.35 \pm 0.05$  и  $3.8 \pm 0.1$  eV и дисперсией  $0.20 \pm 0.05$  eV. Необходимо отметить, что в данном случае максимальная глубина проникновения возбуждающих люминесценцию электронов значительно превосходит толщину окисного слоя. Однако наблюдаемый спектр КЛ связан со свечением именно окисного слоя, о чем свидетельствовало отсутствие заметной люминесценции от кремниевой подложки в этой спектральной области.

Спектр ЭЛ структур Si–SiO<sub>2</sub>, как было установлено ранее [2], также содержал набор полос излучения, аппроксимируемых гауссовым распределением, энергетическое положение которых в пределах приведенной погрешности в видимой области спектра совпадало с полосами, наблюдаемыми в случае КЛ. Однако в УФ-области спектр ЭЛ структур Si–SiO<sub>2</sub> аппроксимировался набором из трех характеристических полос излучения, максимумы (и дисперсии) которых соответствовали энергиям в eV:  $3.3 \pm 0.1$  ( $0.3 \pm 0.1$ );  $3.9 \pm 0.1$  ( $0.3 \pm 0.1$ );  $4.6 \pm 0.1$  ( $0.3 \pm 0.1$ ).

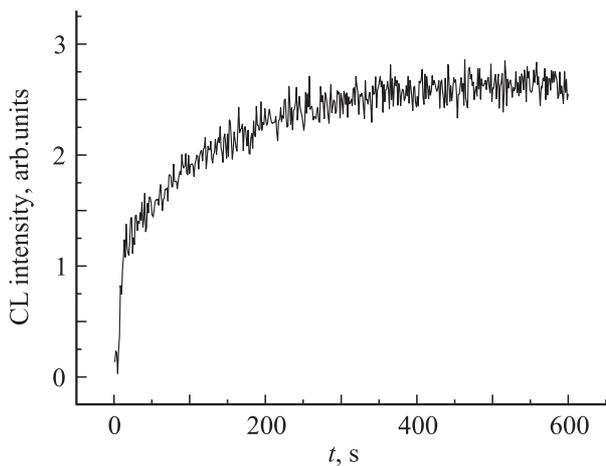
Сравнивая спектры ЭЛ и КЛ, приведенные на рис. 1, можно отметить их основные различия. В спектре ЭЛ структур Si–SiO<sub>2</sub> при данных условиях возбуждения отсутствовала явно выраженная полоса излучения с

максимумом 2.7 eV, а люминесценция в УФ-области спектра являлась мультиполосной (ср. с одной полосой излучения  $\sim 4.3$  eV в случае КЛ).

В случае ЭЛ структур Si–SiO<sub>2</sub> полоса излучения с максимумом  $\sim 2.7$  eV также может присутствовать в спектре излучения при условии возбуждения люминесценции в области электрических полей в окисном слое ( $E_{ox}$ ), обеспечивающих развитие в нем процесса ударной ионизации [6]. При этом наблюдалось существенное перераспределение интенсивности излучения, особенно при электрических полях вблизи порога развития процесса ударной ионизации. Появление явно выраженной полосы излучения с максимумом  $\sim 2.7$  eV сопровождалось практически полным гашением ЭЛ в УФ-области спектра. Дальнейшее увеличение напряженности электрического поля в окисном слое частично восстанавливало интенсивность люминесценции в этой области спектра [6]. Таким образом, наиболее существенные различия в спектрах КЛ и ЭЛ структур Si–SiO<sub>2</sub> наблюдались в коротковолновой области спектра.

Наличие в спектре люминесценции структур Si–SiO<sub>2</sub> полосы излучения с максимумом  $\sim 2.7$  eV, как правило, связывают с присутствием в окисном слое двухкоординированного по кислороду кремния ( $O_2 = Si :$ ) — силиленового центра [7]. Для такого центра люминесценции характерно наличие двух полос излучения с максимумами при  $\sim 4.3$  и  $\sim 2.7$  eV (энергия возбуждения 5 eV), что отчетливо проявлялось в спектрах КЛ структур Si–SiO<sub>2</sub>. Такой дефект может образовываться в структурах Si–SiO<sub>2</sub> при наличии в окисном слое электрического поля с напряженностью, обеспечивающей разогрев инжектированных электронов до энергий порядка 10 eV и развитие процесса ударной ионизации в объеме окисного слоя [8]. Взаимодействие горячих электронов с такой избыточной энергией с матрицей окисного слоя сопровождалось разрывом двух кремниевых-кислородных связей в пределах одного кремниевых-кислородного тетраэдра и приводило к формированию силиленового центра. При этом область генерации силиленовых центров соответствовала области максимума вероятности развития процесса ударной ионизации и перемещалась при увеличении напряженности электрического поля от границы Si–SiO<sub>2</sub> в глубь окисного слоя. В данном случае образующийся дефект окисного слоя не являлся стабильным (долгоживущим), поскольку прекращение процесса ударной ионизации (снижение напряженности электрического поля в окисном слое или полевая деградация структуры Si–SiO<sub>2</sub>) сопровождалось восстановлением нарушенных связей и гашением ЭЛ в соответствующей полосе излучения. Образование стабильного силиленового центра в SiO<sub>2</sub> возможно в результате облучения электронами с энергией в несколько keV (режим регистрации спектров КЛ), как было показано в работах [9,10].

Наличие в спектрах КЛ структур Si–SiO<sub>2</sub> полос излучения 4.3 и 2.7 eV, по нашему мнению, связано с образованием силиленового центра непосредственно



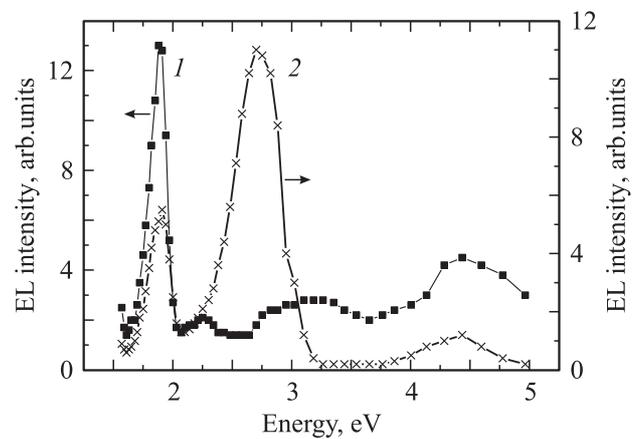
**Рис. 2.** Кинетика интенсивности полосы КЛ 2.7 eV для структур Si–SiO<sub>2</sub> (окисление в кислороде с добавками соляной кислоты, толщина окисного слоя 150 nm). Энергия 10 keV, ток 5 nA.

в процессе регистрации спектра, и данный дефект не является характерным для термически сформированных структур Si–SiO<sub>2</sub>. Отсутствие в спектрах КЛ в УФ-области набора полос излучения, проявляющихся в спектрах ЭЛ структур Si–SiO<sub>2</sub>, мы объясняем теми же причинами, что и наблюдаемое гашение УФ-области спектра ЭЛ в случае его регистрации вблизи порога развития процесса ударной ионизации. В этом случае силиленовый центр образуется в слое SiO<sub>2</sub>, расположенном вблизи поверхности кремния (практически в переходном слое), в котором локализованы и центры люминесценции, ответственные за УФ-область спектра. Появление силиленового центра, для возбуждения которого необходимы электроны с энергией 5 eV, приводит к перераспределению каналов диссипации энергии горячих электронов. При этом основным каналом становится возбуждение силиленового центра, а возбуждение центров люминесценции, ответственных за УФ-область спектра ЭЛ, практически прекращается. Увеличение напряженности электрического поля в окисном слое приводило к смещению области максимальной вероятности процесса ударной ионизации от поверхности кремния в объем окисного слоя, что и проявлялось в частичном восстановлении интенсивности УФ-области спектра ЭЛ структур Si–SiO<sub>2</sub> [2,6].

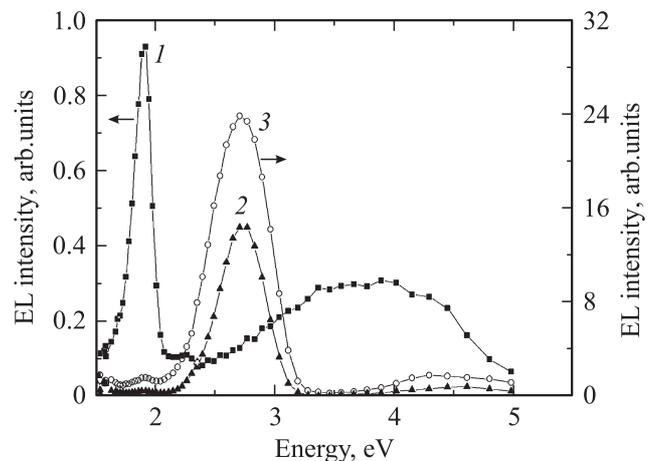
Можно предположить, что в процессе регистрации спектров КЛ структур Si–SiO<sub>2</sub> наблюдался аналогичный эффект. Облучение электронным лучом приводило к формированию силиленового центра, возбуждение которого, в свою очередь, препятствовало возбуждению центров люминесценции, проявляющихся в УФ-области спектра. При этом область образования силиленовых центров примерно совпадала с областью локализации центров люминесценции в УФ-области, т.е. находилась в окисном слое вблизи поверхности с кремнием. Подтверждением предложенной модели служат кинетика

интенсивности полосы КЛ с максимумом при энергии  $\sim 2.7$  eV (рис. 2), а также наблюдаемое изменение вида спектрального распределения ЭЛ структур Si–SiO<sub>2</sub> в результате имплантации аргона или кремния в окисный слой (рис. 3, 4). В этом случае образование силиленового центра, проявляющегося в возникновении характерных для него полос излучения ( $\sim 2, 7$  и  $\sim 4, 3$  eV), также сопровождалось гашением собственной люминесценции структур Si–SiO<sub>2</sub> в УФ-области спектра.

Таким образом, совместный анализ вида спектральных распределений люминесценции структур Si–SiO<sub>2</sub>, измеренных методами КЛ и ЭЛ, позволил получить дополнительную информацию о процессах образования, локализации и возбуждения как собственных, так и наведенных центров люминесценции (силиленовый центр), проявляющихся в синей и ультрафиолетовой областях спек-



**Рис. 3.** Спектры ЭЛ структур Si–SiO<sub>2</sub> (окисление во влажном кислороде при температуре 950°C, толщина окисного слоя 250 nm) до (1) и после (2) имплантации аргона с энергией 130 keV и дозой  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup>.



**Рис. 4.** Спектры ЭЛ структур Si–SiO<sub>2</sub> (окисление во влажном кислороде при температуре 1110°C, толщина окисного слоя 800 nm) до (1) и после (2, 3) имплантации кремния с энергией 150 keV. Дозы кремния:  $2 \cdot 10^{17}$  (2) и  $3 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-2</sup> (3).

трального распределения. Природа собственных центров люминесценции, проявляющихся в УФ-области спектра ЭЛ, связана с дефектами поверхности кремния и/или области межфазовой границы  $\text{Si-SiO}_2$ , и ее окончательное выявление несомненно требует проведения дальнейших исследований.

Работа выполнена с использованием оборудования (регистрация спектров КЛ) Междисциплинарного ресурсного центра по направлению „Нанотехнологии“ СПбГУ.

## Список литературы

- [1] Люминесцентный анализ / Под ред. М.А. Константиновой-Шлезингер. Физматлит, М. (1961). 400 с.
- [2] А.П. Барабан, В.А. Дмитриев, Ю.В. Петров. Электролюминесценция в твердотельных слоистых структурах на основе кремния. Изд-во СПбГУ, СПб. (2009). 195 с.
- [3] S.W. McKnight, E.D. Palic. *J. Non. Cryst. Solids* **40**, 595 (1980).
- [4] П.А. Пундур, Я.А. Валбис. *Изв. АН ЛатвССР* **4**, 27 (1979).
- [5] М.В. Заморянская, В.И. Соколов. *ФТТ* **40**, 1964 (1998).
- [6] А.П. Барабан, И.В. Климов, Н.И. Теношвили, Э.Д. Усеинов, В.В. Булавинов. *Письма в ЖТФ* **15**, 17, 44 (1989).
- [7] Л.Н. Скуя, А.Н. Стрелецкий, А.Б. Пакович. *ФХС* **14**, 481 (1988).
- [8] А.П. Барабан, П.П. Коноров, Л.В. Милоглядова, А.Г. Трошихин. *ФТТ* **46**, 749 (2004).
- [9] Л.А. Бакалейников, М.В. Заморянская, Е.В. Колесникова, В.И. Соколов, Е.Ю. Флегонтова. *ФТТ* **46**, 989 (2004).
- [10] X. Liu, J.C.H. Phang, D.S.H. Chan, W.K. Chim. *J. Phys, D* **32**, 1563 (1999).