

# Модификация диоксида кремния электронным пучком

© Л.А. Бакалейников, М.В. Заморянская, Е.В. Колесникова, В.И. Соколов, Е.Ю. Флегонтова

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

E-mail: zam@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 13 октября 2003 г.)

Получена оценка температуры перегрева микрообъема диоксида кремния под воздействием пучка электронов высокой удельной мощности. Расчеты показали, что при токе электронного пучка 100 нА максимальная температура перегрева микрообъема диоксида кремния может достигать 1200°C. Проведено исследование изменения катодолуминесцентных свойств аморфного диоксида кремния с различным содержанием гидроксильных групп при различной удельной мощности электронного пучка. Показано, что под воздействием электронного пучка высокой удельной мощности возникают дополнительные структурные дефекты вплоть до образования кластеров кремния.

Работа была выполнена в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16621).

## 1. Введение

Система SiO<sub>2</sub>/Si является основой элементной базы современной микроэлектроники и вряд ли будет заменена в ближайшем будущем.

В настоящее время для эффективного использования систем SiO<sub>2</sub>/Si в оптоэлектронике разрабатываются различные способы их получения. Излучательные свойства этой системы зависят от структурных особенностей и геометрических параметров ее составляющих. Такие системы могут быть получены различными способами, например напылением нестехиометричных пленок диоксида кремния, окислением пористого кремния и др. Одним из способов создания системы SiO<sub>2</sub>/Si является модификация диоксида кремния высокоэнергетичным пучком электронов большой удельной мощности [1]. В этом случае источником для формирования кластеров кремния является облучаемый электронами диоксид кремния. Кластеры кремния образуются в результате облучения и локального разогрева диоксида кремния электронным пучком, что приводит к изменению катодолуминесцентных свойств микрообъема.

Цель настоящей работы — исследование изменения катодолуминесцентных свойств аморфного диоксида кремния под действием высокоэнергетичного электронного пучка разной удельной мощности.

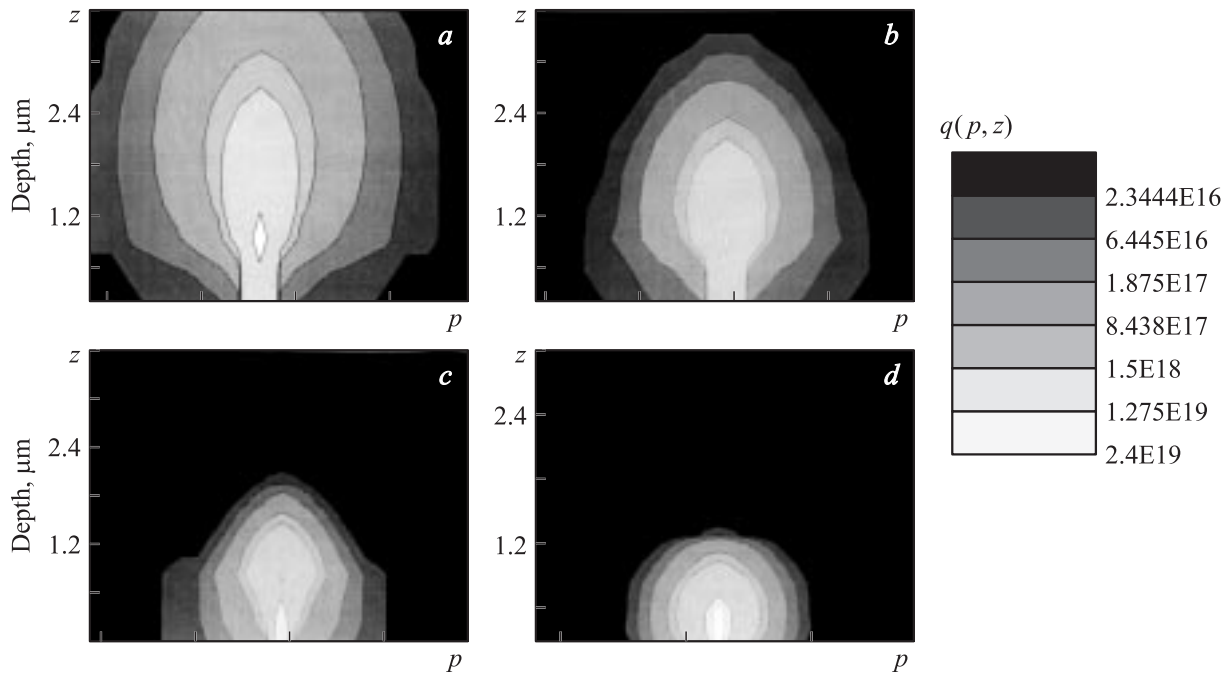
Катодолуминесцентные спектры беспримесного аморфного диоксида кремния содержат полосы, соответствующие дефектам структуры, таким как немостиковый атом кислорода и двухкоординированный атом кремния. Немостиковый атом кислорода дает полосу люминесценции с максимумом излучения 1.9 eV, соответствующую полосам поглощения 4.75 и 2.0 eV [2,3]. Другой собственный дефект в диоксиде кремния дает полосы люминесценции 4.3 и 2.65 eV, которые возбуждаются при 5.0 eV. Наиболее вероятной моделью этого дефекта является атом кремния, имеющий только два соседних атома кислорода — двухкоординированный

атом кремния [4,5]. Эти полосы излучения возбуждаются в спектре катодолуминесценции, поскольку энергия электронного пучка (1–30 keV) во много раз превышает ширину запрещенной зоны диоксида кремния.

Катодолуминесцентные свойства системы SiO<sub>2</sub>/Si сильно изменяются в присутствии кластеров кремния. Кремний представляет собой непрямой полупроводник со слабой люминесценцией. Его излучение наблюдается в инфракрасной области при 1.1 eV, однако для микрокристаллов кремния с линейными размерами порядка нанометров наблюдаются полосы люминесценции от 1.4 до 1.8 eV [6]. Это связано с тем, что ширина запрещенной зоны кремния зависит от геометрических размеров кристаллов кремния [6]. Присутствие кластеров кремния в диоксиде кремния всегда сопровождается сильным изменением люминесцентных свойств и появлением интенсивного излучения в зеленой области спектра с максимумом 2.2–2.3 eV [7].

При катодолуминесцентных исследованиях можно менять диаметр электронного пучка и ток электронов в широком диапазоне. Это позволяет менять удельную мощность электронного пучка на несколько порядков. При высокой удельной мощности электронного пучка микрообъем образца нагревается. Благодаря нагреву в облучаемом микрообъеме могут образоваться дополнительные дефекты структуры.

Исследование температурных полей, наводимых электронным пучком, в различных образцах имеет большое значение для интерпретации экспериментальных данных, получаемых при катодолуминесцентных исследованиях. Поскольку эксперименты проводились при максимально сфокусированном электронном пучке (диаметр пучка не превышал 0.1 μm), область генерации тепла мала, и экспериментальное измерение температуры перегрева технически очень сложно. В связи с этим была проведена теоретическая оценка температуры перегрева диоксида кремния под действием электронного пучка.



**Рис. 1.** Пространственное стационарное распределение плотности потерянной энергии в диоксиде кремния, рассчитанное по методу Монте-Карло. *a* — энергия пучка 20, *b* — 15, *c* — 10, *d* — 5 keV. Значения плотности потерянной энергии даны в  $\frac{\text{J}}{\text{m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{K}}$ .

## 2. Теоретическая оценка температурных полей в диоксиде кремния

Для оценки влияния нагрева образца при облучении электронным пучком было рассчитано распределение температуры в диоксиде кремния в соответствии с методикой, предложенной в работах [8,9]. Расчет распределения плотности потерянной энергии на один электрон производился по методу Монте-Карло в модели однократного рассеяния. Следует отметить, что в качестве дифференциального сечения упругого рассеяния использовалось сечение Мотта [10], а неупругое взаимодействие рассчитывалось на основе оптических данных в соответствии с алгоритмом, предложенным в [11].<sup>1</sup>

При расчете прослеживались траектории только первичных электронов, что приводило к некоторой погрешности в распределении потерянной энергии, но не влияло на ее полную величину. В ходе моделирования учитывался углеродный слой на поверхности образца.

Была использована методика, предложенная в работе [9] для получения пространственного распределения плотности потерянной энергии  $q(\rho, z)$  (где  $z$  — глубина, а  $\rho$  — радиус) при токе электронного пучка 100 nA и энергии пучка  $E_0 = 5, 10, 15, 20$  keV (рис. 1).

Если аппроксимировать форму области генерации тепла полуэллипсоидом, то это позволит учесть разли-

чия размеров источников в поперечном и продольном направлениях. Реальная форма области, естественно, не совпадает с данной аппроксимацией, но позволяет получить оценку для максимальной температуры перегрева [9].

Была рассмотрена задача о равномерной генерации тепла в объеме полуэллипсоида с полуосями  $a, b$ . Температурное поле описывается уравнением

$$\Delta T = -q/k, \quad (1)$$

где  $\Delta$  — оператор Лапласа,  $q$  — плотности потерянной энергии (рис. 1),  $k$  — коэффициент теплопроводности.

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

Полуоси  $a, b$  выбирались равными удвоенным полуширинам  $\sigma_z, \sigma_\rho$  гауссовского распределения  $A \exp(-z^2/\sigma^2 - \rho^2/\sigma_\rho^2)$ , аппроксимирующего распределение плотности потерянной энергии.

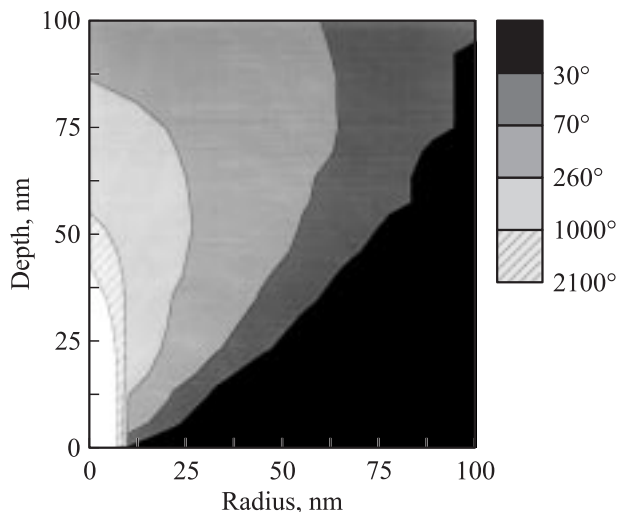
Были получены оценки для максимальной температуры перегрева при генерации тепла в вытянутом эллипсоиде вращения ( $a > b$ )

$$T_{\max} = \frac{q_0}{4k} \frac{ab^2}{\sqrt{a^2 - b^2}} \ln \frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{a - \sqrt{a^2 - b^2}} \quad (3)$$

и в сплюснутом эллипсоиде вращения ( $a < b$ )

$$T_{\max} = \frac{q_0}{2k} \frac{ab^2}{\sqrt{b^2 - a^2}} \operatorname{arccctg} \frac{a}{\sqrt{b^2 - a^2}}. \quad (4)$$

<sup>1</sup> Данные о дифференциальных сечениях рассеяния электрона могут быть найдены в электронном архиве [www.ioffe.ru/ES](http://www.ioffe.ru/ES), разработанном авторами настоящей статьи.



**Рис. 2.** Изотермы температурного поля для источников полуэллиптической формы. На изотермах указаны значения температуры перегрева относительно температуры образца при взаимодействии с пучком электронов с энергией 5 eV и током пучка 100 nA.

На рис. 2 показано пространственное распределение температуры перегрева для сфокусированного пучка при энергии электронов 5 keV и токе пучка 100 nA. Из рисунка видно, что в месте падения электронного пучка на образец температура поднимается на 2100°C относительно температуры образца. Была рассчитана температура перегрева с учетом конечного диаметра пучка (0.1 μm), она составила 1200°C для области порядка 40 nm в диаметре. Действительно, при увеличении тока электронного пучка до 100 nA в оптическом микроскопе наблюдаются необратимые изменения поверхности образца диоксида кремния. В области взаимодействия электронов с образцом образуется кратер. Из опубликованных данных известно, что для формирования кремниевых „островков“ достаточно разогреть окисел кремния в вакууме до температуры 400–600°C [12]. Таким образом, можно сказать, что при токе электронов 100 nA в окисле кремния должны формироваться дефекты, связанные с дефицитом кислорода, вплоть до возникновения кремниевых кластеров.

Поскольку температура перегрева в первом приближении линейно зависит от тока электронов зонда (формула Кастена [13]), можно предположить, что при токах порядка 10–15 nA существенных изменений в структуре окисла кремния не произойдет, так как температура перегрева будет не выше 200°C.

В связи с этим в настоящей работе исследованы в первую очередь спектры катодоллюминесценции диоксида кремния при токах электронного пучка 15 nA для характеристики полос излучения мало измененного диоксида кремния. Затем исследовалось изменение спектров катодоллюминесценции при токах 100 nA. Кроме того, исследовались зависимости интенсивностей основных

полос катодоллюминесценции в зависимости от времени облучения образцов электронным пучком при токах электронов 100 nA.

### 3. Методика эксперимента

Исследование воздействия сфокусированного пучка электронов на диоксид кремния проводилось на электронно-зондовом микроанализаторе „Самбах“, оснащенный двумя оптическими спектрометрами [14].

Для более полного изучения катодоллюминесцентных свойств образца исследования проводились при различных режимах работы прибора.

1) Стационарный режим, при котором пучок непрерывно облучает образец при регистрации спектра излучения.

2) Режим временного разрешения. В этом режиме снимается два спектра в каждой точке образца: первый спектр измеряется при облучении образца пучком электронов, а второй — с заданной временной задержкой (от 0.5 μs до целых секунд) после того, как пучок был отклонен.

3) Режим исследования динамики затухания излучательных полос. Этот режим позволяет измерять зависимость интенсивности излучательной полосы от времени после прекращения возбуждения.

4) Получение зависимости интенсивности полос люминесценции от времени взаимодействия пучка электронов с образцом.

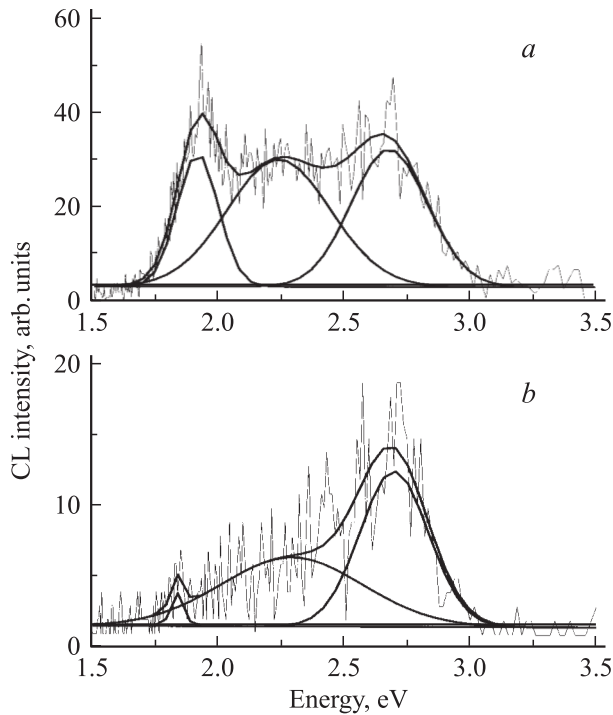
Спектры в стационарном режиме и в режиме временного анализа снимались при энергии электронов 15 keV и токе пучка 100 nA. При тех же значениях энергии и тока регистрировалась зависимость интенсивности полос люминесценции от времени взаимодействия пучка электронов с образцом. В режиме временного разрешения спектры снимались при энергии электронов 15 keV и токе пучка 15 nA с задержкой 200 μs.

Были исследованы спектры катодоллюминесценции двух марок стекол SiO<sub>2</sub> с различным содержанием гидроксильной группы OH: КУ с содержанием OH 2400–3000 ppm, КИ с содержанием OH 1–2 ppm.

Содержание остальных примесей в исследованных стеклах — менее 3 ppm. Перед исследованием образцы стекол были отполированы и на них для улучшения проводимости образцов был нанесен слой углерода толщиной порядка 200 Å.

### 4. Основные результаты и их обсуждение

Характеристики излучательных полос спектра катодоллюминесценции были получены для стекла марки КУ. На рис. 3 представлены характерные спектры катодоллюминесценции для аморфного диоксида кремния, по-



**Рис. 3.** Спектры катодолуминесценции стекла марки КУ, снятые в режиме временного разрешения. *a* — спектр, снятый при облучении образца электронным пучком; *b* — спектр, снятый с задержкой  $200 \mu\text{s}$  после прекращения возбуждения образца.

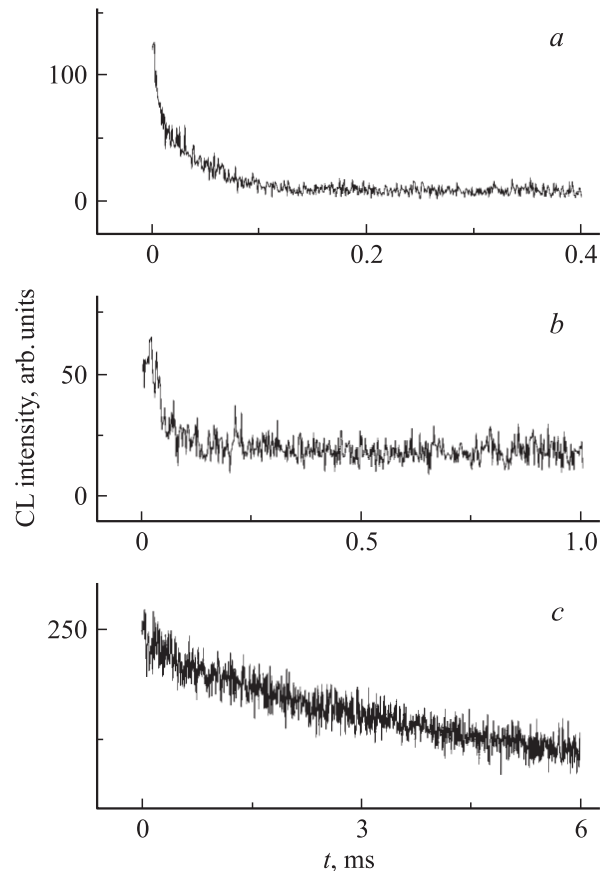
лученные при токе электронного пучка  $15 \text{ nA}$  и энергии  $15 \text{ keV}$  в режиме временного разрешения с временем задержки  $200 \mu\text{s}$ .

В спектрах катодолуминесценции образца наблюдаются полосы, характерные для таких дефектов как немостиновый атом кислорода (полоса  $(1.90 \pm 0.05) \text{ eV}$ ) и двухкоординированный атом кремния (полоса  $(2.65 \pm 0.05) \text{ eV}$ ). Кроме того, в спектре не наблюдается „плечо“ в зеленом диапазоне спектра. Для получения конкретных спектральных характеристик наблюдаемых полос спектр катодолуминесценции был разложен на три полосы с использованием программы ORIDGIN. При этом предполагалось, что наблюдаемые полосы имеют гауссовскую форму. При таком разложении „зеленое плечо“ может быть интерпретировано как полоса с максимумом  $(2.20 \pm 0.05) \text{ eV}$  и полушириной  $0.4 \text{ eV}$ . В спектре, полученном с временной задержкой  $200 \mu\text{s}$ , явно наблюдается полоса с максимумом  $2.65 \text{ eV}$  и плечо в зеленой области спектра. Разложение наблюдаемого спектра показало, что плечо также может соответствовать полосе с максимумом  $2.2 \text{ eV}$ . Полосы с максимумом  $1.9 \text{ eV}$  в этом спектре не наблюдаются. Это говорит о том, что время затухания этой полосы существенно меньше, чем время задержки. Наиболее интенсивная полоса с максимумом излучения  $2.65 \text{ eV}$  имеет самое большое время затухания, поэтому ее интенсивность в „задержанном“ спектре максимальна.

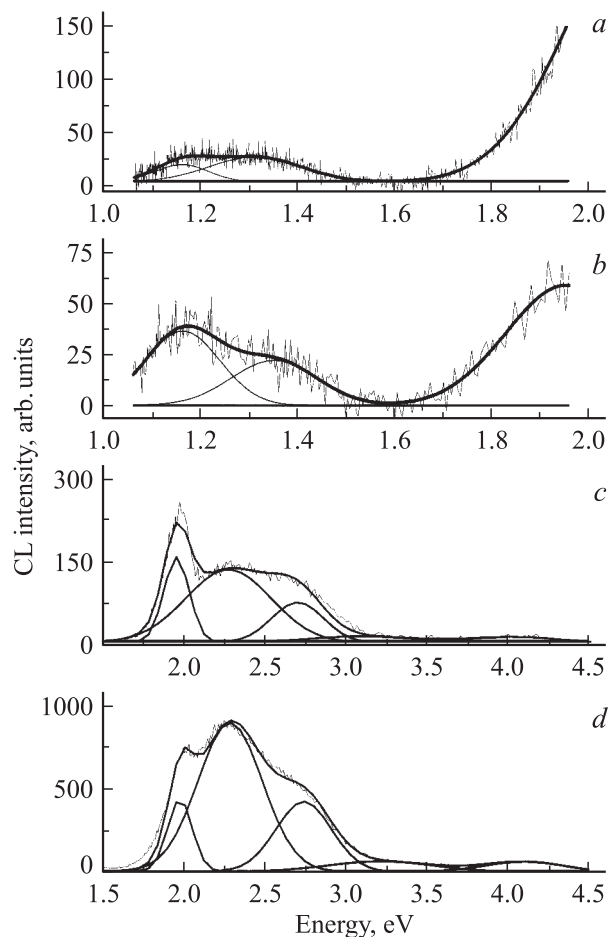
Эти выводы были подтверждены при измерении динамики времени затухания наблюдаемых в спектре полос. Из рис. 4 видно, что динамика затухания полос носит экспоненциальный характер  $I = I_0 \exp(-t/\tau)$ , где  $I_0$  — интенсивность полосы во время облучения образца пучком электронов;  $t$  — время, прошедшее с момента отклонения электронного пучка от образца;  $\tau$  — время затухания люминесцентной полосы.

Таким образом, для аморфного диоксида кремния были получены следующие спектральные характеристики основных полос катодолуминесценции. Для полосы  $1.9 \text{ eV}$  время затухания составило  $28 \pm 1 \mu\text{s}$  и полуширина  $0.13 \pm 0.04 \text{ eV}$ . Полоса  $2.2 \text{ eV}$  имеет время затухания  $59 \pm 3 \mu\text{s}$  и полуширину  $0.40 \pm 0.05 \text{ eV}$ . Полоса  $2.65 \text{ eV}$  относительно долгоживущая, ее время затухания составило  $4.9 \pm 0.2 \text{ ms}$ , а полуширина —  $0.30 \pm 0.05 \text{ eV}$ . Поскольку полуширины и времена затухания для разных полос отличны друг от друга, они соответствуют разным дефектам.

Увеличение удельной мощности возбуждения приводит к заметному изменению спектров катодолуминесценции. В настоящей работе увеличение мощности возбуждения достигалось за счет увеличения на порядок тока электронного пучка. На рис. 5 приведены спектры двух марок стекол, полученные при токе электронов



**Рис. 4.** Динамика затухания для некоторых полос спектра катодолуминесценции стекла марки КУ: полоса с максимумом  $1.9$  (*a*),  $2.3$  (*b*) и  $2.65 \text{ eV}$  (*c*).



**Рис. 5.** Спектры катодолуминесценции в ИК и видимом диапазоне: *a* — спектр стекла КИ в ИК диапазоне, *b* — спектр стекла КУ в ИК диапазоне, *c* — спектр стекла КИ в видимом диапазоне, *d* — спектр стекла КУ в видимом диапазоне.

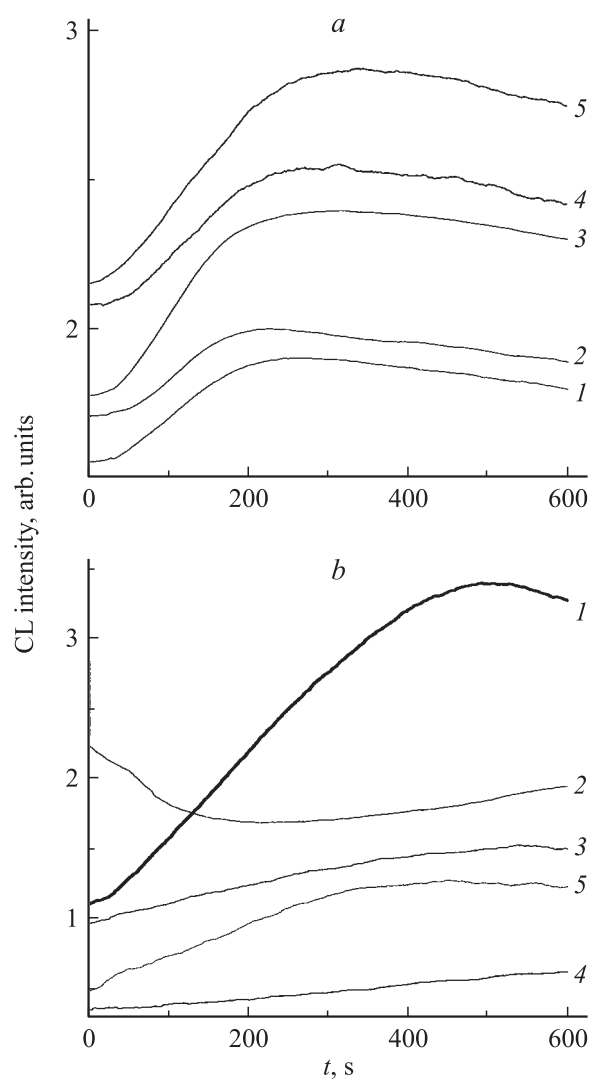
100 nA и энергии 15 keV. При сравнении спектров, полученных при 15 и 100 nA, видно, что увеличение тока пучка приводит к существенному возрастанию интенсивности полосы 2.2 eV относительно других полос. Сравнивая спектры катодолуминесценции стекол разных марок, можно отметить, что люминесценция стекла КУ (содержание OH групп 2400–3000 ppm) более интенсивная, чем стекла КИ, что свидетельствует о большем количестве дефектов в SiO<sub>2</sub> при большей концентрации групп OH. Это объясняет более низкую интенсивность люминесценции КИ, так как в его структуре меньше дефектов.

Наиболее существенные изменения спектров наблюдаются в ИК диапазоне излучения стекол. При небольшой удельной мощности возбуждения в ИК диапазоне (1.0–1.8 eV) не проявляются излучательные полосы. При увеличении тока электронов в спектрах появляются слабые излучательные полосы с максимумами 1.1 и 1.35 eV. Положения максимумов были определены с помощью разложения спектров на две полосы. Плечо с максимумом 1.35 eV может быть связано как с излуче-

нием аморфного кремния, так и с появлением кластеров кремния [15].

На рис. 6 показаны зависимости интенсивности полос катодолуминесценции от времени взаимодействия электронного пучка с образцом. В стекле марки КИ (с малым содержанием группы OH) полосы 1.9 и 2.65 eV достигают максимума спустя 200 s с начала модификации, т.е. возрастает количество дефектов в исследуемом объеме. Затем достигают максимума интенсивности полосы 1.35 и 2.3 eV (спустя 300 s). Это можно связать с возникновением кристаллических или аморфных кремниевых кластеров небольшого размера. Последней максимума достигает полоса 1.1 eV (через 350 s), т.е. образуются кремниевые кластеры достаточно большого размера.

Иная картина наблюдается в случае стекла марки КУ с большим содержанием OH. Рост интенсивности всех полос в зависимости от времени облучения



**Рис. 6.** Зависимость интенсивности катодолуминесценции от времени взаимодействия с пучком электронов: *a* — для стекла марки КИ, *b* — для стекла марки КУ; 1 — полоса с максимумом интенсивности при 2.65 eV; 2 — 1.9, 3 — 2.2, 4 — 1.4 и 5 — 1.1 eV.

электронами происходит аналогично, кроме полосы с максимумом 1.9 eV. Однако, полосы достигают максимума позже, чем в случае диоксида кремния с малым содержанием ОН групп. Интенсивность полосы 1.9 eV убывает и достигает минимума спустя 200 s с момента начала модификации. Это можно объяснить тем, что сначала восстанавливаются дефекты, связанные с высоким содержанием ОН, и только потом формируются новые. Полоса 1.1 eV достигает максимума через 400 s с начала модификации.

## 5. Выводы

Таким образом, видно, что при взаимодействии стекла с малым содержанием гидроксильных групп с электронным пучком большой мощности наблюдаются три стадии модификации стекла [16,17].

1) Увеличение доли собственных дефектов, связанных как с дефицитом, так и с избытком кислорода, что связано с разрывом связей кислород-кремний в стекле.

2) Быстрый рост полосы с максимумом 2.2–2.3 eV, связанной с появлением собственных дефектов дефицита кислорода. А также появление и рост полосы с максимумом 1.4 eV, связанной с появлением нанокластеров кремния или островков аморфного кремния.

3) Появление и рост полосы с максимумом 1.1 eV, связанной с формированием относительно крупных островков кристаллического кремния.

В случае взаимодействия электронного пучка со стеклом марки КУ в первую очередь происходит уменьшение доли собственных дефектов, связанных с избытком кислорода. Процесс формирования островков кремния, кластеров кремния занимает большее время.

## Список литературы

- [1] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 16, 3161 (1997).
- [2] L.N. Skula, A.R. Silin. *Phys. Stat. Sol. (a)* **70**, 43 (1982).
- [3] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo. *J. Lumin.* **80**, 65 (1999).
- [4] H.-G. Fitting, T. Barfles, A.N. Trukhin, B. Schmidt, A. Gulans, A. von Czarnowsky. *J. Non-Cryst. Solid.* **303**, 218 (2002).
- [5] L.N. Skuja, A.N. Streletsky, A.B. Pakovich. *Solid State Commun.* **50**, 12, 1069 (1984).
- [6] М.С. Бреслер, И.Н. Ясневич. *Физика и техника полупроводников* **27**, 5, 871 (1993).
- [7] M. Takeguchi, K. Furuya, K. Yoshinara. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 12B, 7140 (1999).
- [8] С.К. Обьден, Г.А. Перловский, Г.В. Сапарин, С.И. Попов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **48**, 12, 2374 (1984).
- [9] Л.А. Бакалейников, Е.В. Галактионов, В.В. Третьяков, Э.А. Тропп. *ФТТ* **43**, 5, 779 (2001).
- [10] E.D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids II*. Academic Press, N. Y. (1991). 1086 с.
- [11] Z.-J. Ding, R. Shimizu. *Surf. Sci.* **222**, 313 (1989).
- [12] Н.А. Колобов, М.М. Самохвалов. *Диффузия и окисление в полупроводниках. Металлургия, М.* (1975). 454 с.
- [13] R. Castaing. *Thesis Universite de Paris* (1951).
- [14] М.В. Заморянская, А.Н. Заморянский, И.А. Вайншенкер. *ПТЭ* **4**, 192 (1987).
- [15] M.V. Zamoryanskaya, V.I. Sokolov. *Mater. Res. So. Proc., Quantum Conf. Semicond. Nanostruct.* **737**, F3.40 (2003).
- [16] M.V. Zamoryanskaya, V.I. Sokolov, A.A. Sytnikova. *Solid State Phenomena* **78–79**, 349 (2001).
- [17] М.В. Заморянская, В.Н. Богомолов, С.А. Гуревич, В.И. Соколов, А.А. Ситникова, И. Смирнова. *ФТТ* **43**, 2, 357 (2001).