

## Рост нанокластеров кремния в термическом диоксиде кремния при отжиге в атмосфере азота

© Е.В. Иванова\*, А.А. Ситникова\*, О.В. Александров<sup>+</sup>, М.В. Заморянская\*

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

<sup>+</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),  
197376 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Ivanova@mail.ioffe.ru

(Получена 3 ноября 2015 г. Принята к печати 19 ноября 2015 г.)

Впервые обнаружено, что при высокотемпературном отжиге ( $T = 1150^\circ\text{C}$ ) в среде осушенного азота в приповерхностном слое термического диоксида кремния происходит образование нанокластеров кремния. Изучение спектров катодоллюминесценции указывает на то, что при таком отжиге диоксида кремния образуется приповерхностная дефектная область, в которой при длительном отжиге формируются нанокластеры кремния. Методами просвечивающей электронной микроскопии показано, что кластеры кремния имеют размеры 3–5.5 нм и располагаются на глубине около 10 нм от поверхности. Материалом для формирования нанокластеров кремния, служит кремний из термической пленки диоксида кремния. Такой метод формирования нанокластеров кремния предложен впервые.

### 1. Введение

Динамика образования нанокластеров кремния достаточно подробно исследовалась при синтезе в высокочастотной плазме силана [1], в результате химического синтеза [2], и для метода плазмохимического осаждения [3–4]. На основании экспериментальных и теоретических исследований [5–8] был предложен трехстадийный механизм роста кремниевых нанокластеров из аморфной фазы:

1) формирование кластеров кремния и их рост до критического размера (формирование ближнего упорядочения);

2) образование кристаллического кластера;

3) рост кристаллической области до размеров аморфной частицы.

Эти механизмы роста справедливы и для методов формирования нанокластеров кремния в диоксиде кремния, таких как имплантация ионов кремния в диоксид кремния с последующим отжигом [9] и для отжига нестехиометричного окисла  $\text{SiO}_x$ .

В предыдущей работе [10] авторами была исследована динамика формирования нанокластеров кремния под воздействием электронного пучка высокой удельной мощности. Было показано, что в этом случае нанокластеры кремния проходят те же три стадии роста. Основным отличием процесса формирования нанокластеров кремния от других методов (ионной имплантации и осаждения с последующим отжигом) является процесс образования зародышей. При использовании метода ионной имплантации или методов осаждения с последующим отжигом происходит флуктуационное образование зародышей новой фазы и их рост непосредственно из пересыщенного раствора. При облучении электронным пучком аморфного диоксида кремния происходит локальный нагрев облучаемой области. В этом

случае формирование зародышей кремниевых кластеров происходит на точечных дефектах окисла, провоцирующих образование оборванных связей. Точечные дефекты могут быть образованы в том числе иновалентными примесями. Соответственно динамика образования зародышей зависит от типа и содержания собственных дефектов [11].

### 2. Образцы и методика эксперимента

Пленки диоксида кремния на кремнии, используемые в микроэлектронике, обычно выращиваются термическим способом во влажном кислороде. Такие пленки отличаются высоким качеством интерфейса диоксид кремния-кремний, быстрым ростом и значительным содержанием ОН-групп. Высокое содержание ОН-групп вызывает увеличение содержания собственных дефектов в пленках и соответственно влияет на процесс формирования нанокластеров кремния, как это было показано ранее. В данной работе были исследованы пленки с высоким содержанием ОН-групп, выращенные во влажном кислороде.

Исследования проводились на термических пленках диоксида кремния, выращенных на подложке кремния КЭФ 1 (111). При выращивании пленок использовался следующий режим окисления: 5 мин в сухом кислороде, затем 21 мин во влажном кислороде при  $T = 1150^\circ\text{C}$ . Толщина окисла равна 0.42 микрона. Такие толстые пленки были выбраны для исключения влияния подложки. Отжиг термических окислов проводился в атмосфере азота в течение 2, 5 и 10 ч при  $T = 1150^\circ\text{C}$ .

Полученные образцы были исследованы методами эллипсометрии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и локальной катодоллюминесценции (КЛ).

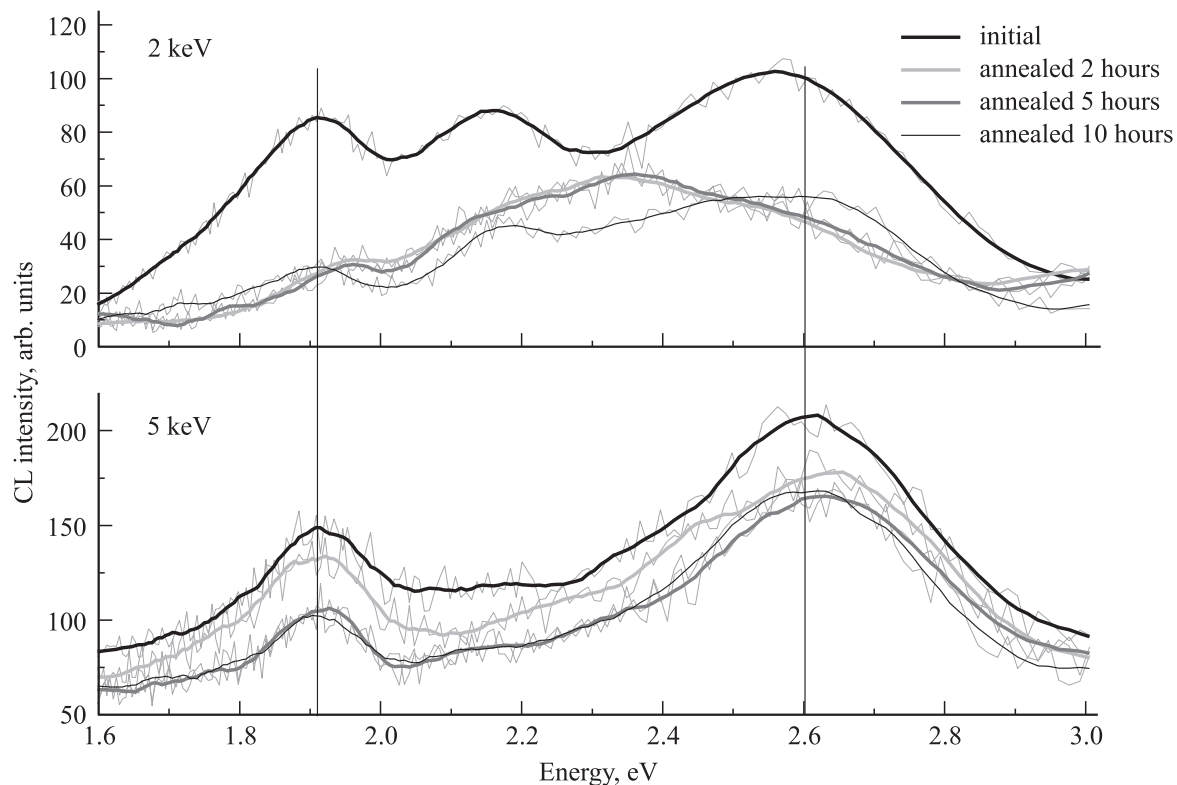


Рис. 1. Спектры КЛ пленок диоксида кремния до и после отжига в течение 2, 5 и 10 ч при энергии 2 и 5 кэВ.

### 3. Результаты эксперимента и обсуждения

Результаты эллипсомерии показали, что толщина пленок диоксида кремния не изменяется при указанной температуре отжига в атмосфере азота в течение 2, 5 и 10 ч.

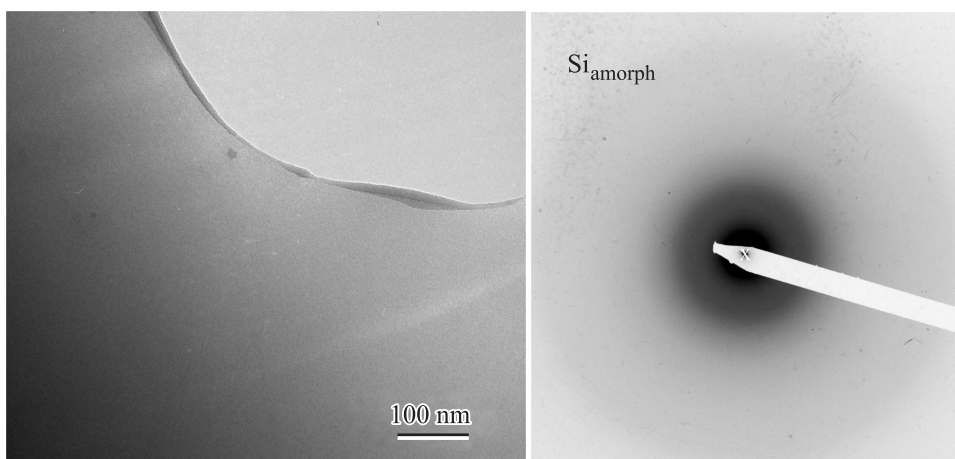
Спектры катодолюминесценции исследовались при различных энергиях первичного электронного пучка (от 2 до 5 кэВ). Это позволило исследовать изменения люминесцентных свойств пленки по глубине. Это возможно в связи с тем, что увеличение энергии электронного пучка увеличивает область генерации катодолюминесценции. При энергии первичного электронного пучка 2 кэВ глубина проникновения электронов и соответственно толщина области генерации катодолюминесценции составляет 70 нм, при энергии 5 кэВ глубина проникновения электронов составляет 350 нм. Ток первичного электронного пучка составлял 5 нА, диаметр пучка 10 микрон. Спектры катодолюминесценции приведены на рис. 1.

Спектры КЛ аморфного диоксида кремния содержат полосы, связанные с люминесценцией точечных дефектов: полоса 1.9 эВ — нестиковый атом кислорода [12], 2.2 эВ — вакансия кислорода [13], 2.6 эВ — двухкоординированный кремний [14]. Как видно на рис. 1, при энергии первичных электронов 5 кэВ (глубина проникновения 350 нм) спектры пленок, полученных до и после отжига, не отличаются, и только в спектрах, полученных

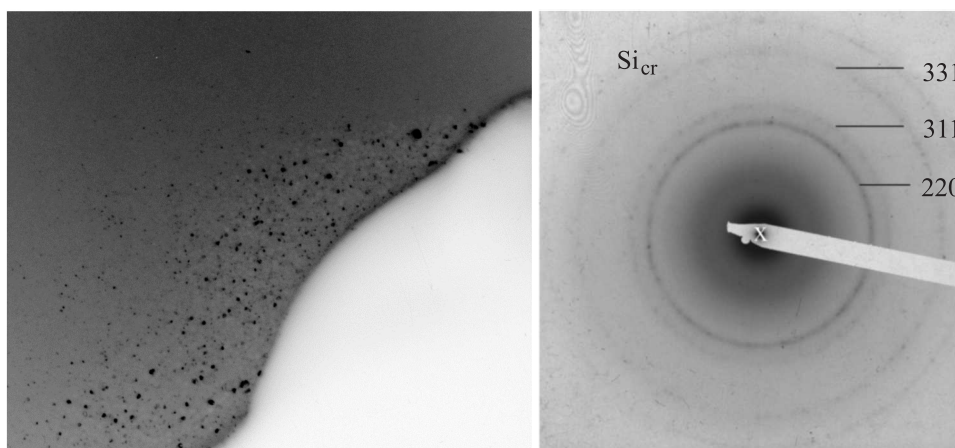
при 2 кэВ (глубина проникновения электронов 70 нм) наблюдается значительное изменение люминесценции после отжига. Этот факт говорит о том, что наиболее значительные изменения происходят в приповерхностном слое пленки диоксида кремния.

В спектрах КЛ при 2 кэВ наблюдается изменение соотношения интенсивности полос связанных с точечными дефектами аморфного диоксида кремния. В процессе отжига уменьшается интенсивность полосы 1.9 эВ, связанной с нестиковым атомом кислорода, и увеличивается интенсивность полосы 2.3 эВ, связанной с дефицитом кислорода. В данном случае можно говорить о формировании области на поверхности пленки диоксида кремния с дефицитом кислорода. Также в спектре КЛ, полученном для пленки после 10 ч отжига в атмосфере азота, наблюдается узкий пик 2.17 эВ и слабоинтенсивный пик 1.7 эВ, которые могут быть связаны с люминесценцией наноразмерного кремния [15].

Для подтверждения формирования нанокластеров кремния в процессе отжига в атмосфере азота были подготовлены образцы для исследования методом просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 2 представлено планарное изображение приповерхностной области диоксида кремния до отжига и электронная дифракция. На дифракции наблюдается гало, связанное с дифракцией электронов от аморфного материала. Как видно, на поверхности диоксида кремния кластеры кремния не наблюдаются. На рис. 3 представлено планарное изображение приповерхностной области диоксида



**Рис. 2.** Планарное изображение приповерхностной области исходного образца с соответствующей картиной электронной дифракции.

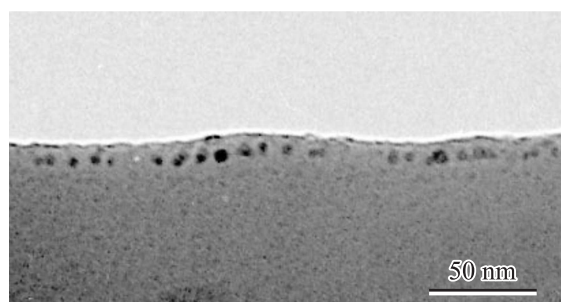


**Рис. 3.** Планарное изображение приповерхностной области образца после отжига в течение 10 ч в атмосфере азота с соответствующей картиной электронной дифракции.

кремния после отжига в течение 10 ч в атмосфере азота при  $1150^{\circ}\text{C}$ . На рис. 3 наблюдается массовое образование нанокластеров кремния вблизи поверхности, согласно приведенной картине электронной дифракции. Это ограниченные кристаллические частицы, большинство из которых имеют размер в интервале 3–5.5 нм. Также были подготовлены образцы для исследования в поперечном сечении. На рис. 4 видно, что нанокластеры кремния расположены в пленке аморфного диоксида кремния на глубине около 10 нм от поверхности.

Как было показано ранее [10], при отжиге аморфного диоксида кремния при температуре более  $800^{\circ}\text{C}$  не может происходить разрушение связи кремний-кислород, поэтому для формирования нанокластеров кремния необходимо высокое содержание точечных дефектов. На основании проведенных исследований можно представить следующую модель формирования нанокластеров кремния в аморфном диоксиде кремния. В процессе отжига аморфного диоксида кремния происходит раз-

рушение связей кислород — кремний около точечных дефектов, например, нестикового атома кислорода с выделением атомарного кислорода. В случае, если выделение атомарного кислорода происходит около поверхности, кислород диффундирует к поверхности, таким



**Рис. 4.** Изображение, полученное в поперечном сечении образца после отжига в течение 10 ч в атмосфере азота.

образом формируется область с дефицитом кислорода. Как известно, нестехиометричный окисел кремния  $\text{SiO}_x$  не стабилен и при температурах более  $800^\circ\text{C}$  распадается на диоксид кремния и кристаллические включения кластеров кремния [16].

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках гранта № 15-03-06206 А. Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

#### 4. Заключение

В работе предложен новый способ формирования нанокластеров кремния в аморфном диоксиде кремния. Показано, что после отжига при температуре  $1150^\circ\text{C}$  в атмосфере азота происходит формирование слоя, содержащего нанокластеры кремния, на глубине около 10 нм от поверхности. Нанокластеры кремния имеют кристаллическую структуру и размер от 3 до 5.5 нм.

#### Список литературы

- [1] J. Dutta, H. Hofmann, C. Hollestein, H. Hofmeister. *In: Nanoparticles and Nanostructured Films: Preparation, Characterization and Application* (1998) chap. 5, p. 101.
- [2] R.A. Bley, S.M. Kauzlarich. *In: Nanoparticles and nanostructured films: Preparation, Characterization and Application* (1998) chap. 8 p. 173.
- [3] B.M. Monroy, G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz, J.C. Alonso. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6** (12), 3752 (2006).
- [4] P.R.J. Wilson, T. Roschuk, K. Dunn, E.N. Normand, E. Chelomentsev, O.H.Y. Zalloum, J. Wojcik, P. Mascher. *Nanoscale Res. Lett.*, **6**, 168 (2011).
- [5] E.W. Draeger, J.C. Grossman, A.J. Williamson, G. Galli. *Phys. Status Solidi B*, **239** (1), 11 (2003).
- [6] J. Dutta, R. Houriet, H. Hofmann, H. Hofmeister. *Nanostructured Mater.*, **9**, 359 (1997).
- [7] Y. Wu, Y. i Cui, L. Huynh, C.J. Barrelet, D.C. Bell, C.M. Lieber. *Nano Lett.*, **4** (3), 433 (2004).
- [8] A.J. Adamczyk, M.F. Reyniers, G.B. Marin, L.J. Broadbelt. *Chem. Phys. Chem.*, **11** (9), 1978 (2010).
- [9] T. Muller, K.-H. Heinig, W. Moller. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3049 (2002).
- [10] M.V. Zamoryanskaya, E.V. Ivanova, A.A. Sitnikova. *Phys. Solid State*, **53** (7), 1474 (2011).
- [11] E.V. Kolesnikova, M.V. Zamoryanskaya. *Physica B: Condens. Matter*, **404**, 4653 (2009).
- [12] L.N. Skuja, A.R. Silin. *Phys. Status Solidi A*, **70**, 43 (1982).
- [13] C.M. Gee, M. Kastner. *J. Non-Cryst. Sol.*, **40**, 577 (1980).
- [14] H.-J. Fitting, T. Barfels, A.N. Trukhin, B. Schmidt, A. Gulans, A. Von Czarnovski. *J. Non-Cryst. Sol.*, **303**, 218 (2002).
- [15] G.D. Sanders, Y.C. Chang. *Phys. Rev. B*, **45**, 9202 (1992).
- [16] J. Wang, X.F. Wang, Q. Li, W. Hryciw, A. Meldrum. *Philosophical Magazine*, **87** (1), 11 (2007).

Редактор Г.А. Оганесян

#### Silicon nanoclusters growth in thermal silica at annealing in nitrogen atmosphere

E.V. Ivanova\*, A.A. Sitnikova\*, O.V. Aleksandrov<sup>+</sup>, M.V. Zamoryanskaya\*

\* Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>+</sup> Saint Petersburg Electrotechnical University „LETI“,  
197376 St. Petersburg, Russia

**Abstract** It was first found that nitrogen annealing of thermal silica at  $1150^\circ\text{C}$  leads to formation of silicon nanoclusters in the top layer of the material. CL spectra study denotes that the surface defect layer with silicon nanoclusters is formed during annealing. By the means of TEM it was shown that silicon clusters have sizes of 3–5.5 nm and are 10 nm deepened from the surface. Thereby, it is silicon from the thermal film of silica that acts as forming material for nanoclusters. This method of silicon nanoclusters formation was first presented.