

04,09

## Трансформация точечных дефектов в диоксиде кремния в процессе отжига

© Е.В. Иванова, М.В. Загорянская

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

E-mail: Ivanova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 12 апреля 2016 г.)

Ранее авторами было показано, что отжиг диоксида кремния в бескислородной среде приводит к образованию кластеров кремния вблизи поверхности. Механизм формирования кластеров кремния таким способом изучен недостаточно, однако установлено, что скорость образования нанокластеров и их размер зависят от содержания точечных дефектов в диоксиде кремния и содержания примесей, например гидроксильных групп. В продолжение этих исследований изучено изменение содержания точечных дефектов в пленках диоксида кремния в процессе отжига. Для оценки изменения содержания точечных дефектов до и после отжига предложена новая методика. Предложена модель трансформации точечных дефектов в диоксиде кремния в нанокластеры кремния в результате высокотемпературного отжига.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ при поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение о предоставлении субсидии № 14.621.21.0007 id RFMEFI62114X0007), а также при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках гранта № 15-03-06206 А.

### 1. Введение

В работах [1,2] авторами представлены результаты, демонстрирующие процесс образования нанокластеров кремния при облучении диоксида кремния электронным пучком в вакууме. Было показано, что кластеры кремния формируются в результате нагрева облучаемой области диоксида кремния электронным пучком, что приводит к высвобождению кислорода и его диффузии к поверхности образца. Использование электронного пучка для локального нагрева диоксида кремния позволило исследовать изменения в спектрах катодolumинесценции (КЛ) из облучаемой области непосредственно в процессе облучения. Было продемонстрировано, что в облучаемой области первоначально возрастает содержание точечных дефектов, затем формируется область с дефицитом кислорода. Далее в этой области происходит зарождение и последующий рост нанокластеров кремния [2]. Также было показано, что присутствие точечных дефектов играет решающую роль в образовании нанокластеров кремния [3].

В последующих исследованиях авторами было обнаружено, что при высокотемпературном отжиге ( $T = 1150^\circ\text{C}$ ) в среде осушенного азота в приповерхностном слое термического диоксида кремния также происходит образование нанокластеров кремния [4]. Такой способ получения нанокластеров кремния ранее не изучался. Динамика роста нанокластеров кремния подробно исследовалась при синтезе в высокочастотной плазме силана [5], в результате химического синтеза [6], а также в случае метода плазмохимического осаждения [7,8]. Процесс образования зародышей нанокластеров в пленке диоксида кремния и динамика их роста при отжиге исследованы недостаточно. В том числе остается

нерешенным вопрос образования зародышей и избыточного кремния для формирования нанокластеров кремния при отжиге стехиометрического диоксида кремния. Как и при облучении пленок электронным пучком, важную роль в процессе образования кластеров кремния при отжиге играют точечные дефекты в диоксиде кремния. Для определения изменения содержания точечных дефектов в диоксиде кремния была использована оригинальная методика. Это позволило количественно оценить содержание точечных дефектов в диоксиде кремния и исследовать влияние высокотемпературного отжига в атмосфере осушенного азота на их содержание. Исследования проводились для термических пленок диоксида кремния с различным содержанием ОН-групп.

### 2. Методика количественного определения содержания точечных дефектов

В работе [9] был предложен метод, позволяющий определять содержание люминесцирующих центров по интенсивности полос КЛ. Этот метод был опробован на объемных образцах аморфного диоксида кремния [10], также он может быть экстраполирован на пленки диоксида кремния на кремнии.

Содержание точечных дефектов может быть оценено при помощи следующего метода. Зависимость интенсивности КЛ люминесцентного центра от плотности тока может быть представлена в виде

$$I = A \frac{LJN\tau_{\text{rad}}^{-1}}{LJ + \tau^{-1}}, \quad (1)$$

где  $I$  — интенсивность полосы люминесценции,  $A$  — коэффициент, который зависит только от условий экспе-

римента и не зависит от изучаемого образца,  $L$  — эффективность возбуждения КЛ,  $J$  — плотность тока электронного пучка,  $N$  — количество люминесцентных центров,  $\tau$  — время затухания КЛ полосы,  $\tau_{\text{rad}}$  — излучательное время жизни.

Если  $LJ$  много больше, чем  $\tau^{-1}$ , интенсивность КЛ достигает насыщения. При насыщении интенсивность КЛ может быть выражена как

$$I_{\text{sat}} = AN\tau_{\text{rad}}^{-1}. \quad (2)$$

Для количественной оценки содержания точечных дефектов необходимо определить коэффициент  $A(\lambda)$ , который зависит только от условий эксперимента и не зависит от образца, интенсивности насыщения КЛ и времени жизни  $\tau$ . Для определения коэффициента  $A(\lambda)$  необходим реперный образец, в котором люминесцентный центр будет иметь максимум КЛ в нужной спектральной области, а содержание таких центров может быть определено другим методом. В качестве реперного образца был выбран лейкосапфир с примесью  $\text{Cr}^{3+}$ . КЛ-спектры этого образца содержат полосу, связанную с ионом  $\text{Cr}^{3+}$ , с максимумом интенсивности при 1.8 eV. Содержание хрома было определено методом рентгеноспектрального микроанализа. Таким образом, коэффициент  $A$  может быть определен для данного спектрального диапазона. Поскольку коэффициент  $A$  не зависит от образца, можно определить содержание люминесцентных центров в других образцах.

В спектрах пленок диоксида кремния содержится полоса с максимумом 1.9 eV, которая связана с точечным дефектом (немостиковым атомом кислорода). Содержание этих дефектов может быть оценено по формуле

$$N_{\text{ox}} = \frac{I_{\text{ox}}\tau_{\text{ox}}}{I_{\text{Cr}}\tau_{\text{Cr}}} N_{\text{Cr}}, \quad (3)$$

где  $N_{\text{ox}}$  — содержание немостиковых атомов кислорода,  $N_{\text{Cr}}$  — содержание  $\text{Cr}^{3+}$  в лейкосапфире,  $I_{\text{ox}}$  и  $I_{\text{Cr}}$  — интенсивности КЛ соответствующих полос в режиме насыщения,  $\tau_{\text{ox}}$  и  $\tau_{\text{Cr}}$  — времена затухания соответствующих полос.

В работе [10] было показано, что насыщения полоса  $\text{Cr}$  достигает при плотностях тока более  $0.015 \text{ A/cm}^2$ . Содержание хрома было определено методом рентгеноспектрального микроанализа:  $N = 2.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Время затухания полосы  $\text{Cr}^{3+}$  было определено равным 4.3 ms.

### 3. Результаты исследований

Образцы были подготовлены следующим образом. На кремниевой подложке КЭФ-1.0(111) были выращены термические пленки толщиной около 400–450 nm с различным содержанием ОН-групп. Пленка 1a была выращена в атмосфере сухого кислорода, пленки 2a и 3a в атмосфере влажного (с различной степенью влажности). Затем пленки были отожжены в атмосфере азота при температуре  $1150^\circ\text{C}$  в течение 5 h. Исходные

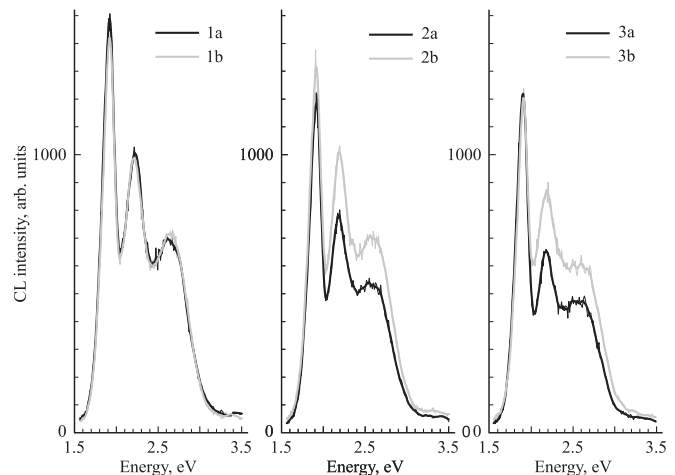


Рис. 1. Спектры КЛ пленок диоксида кремния до (1a, 2a, 3a) и после (1b, 2b, 3b) отжига в атмосфере азота в течение 5 h.

образцы (1a, 2a, 3a) и отожженные (1b, 2b, 3b) были исследованы методом локальной КЛ на катодолюминесцентной станции, описанной в работе [11].

Содержание точечных дефектов определялось по методике, описанной выше. Были получены спектры КЛ и времена затухания полос для пленок диоксида кремния и лейкосапфира, активированного хромом. Спектры КЛ приведены на рис. 1. Они были получены при энергии электронов 5 keV, токе электронного пучка 100 nA и диаметре пучка  $10 \mu\text{m}$ . Спектры КЛ аморфного диоксида кремния содержат полосы, связанные с люминесценцией точечных дефектов: полоса 1.9 eV соответствует немостиковому атому кислорода [12], 2.2 eV — вакансии кислорода [13], 2.65 eV — двухкоординированному кремнию [14]. Содержание немостиковых атомов кислорода (полоса с максимумом при 1.9 eV) может быть определено при помощи методики, описанной выше. В данном случае реперным образцом являлся лейкосапфир, легированный  $\text{Cr}^{3+}$ . Изменение содержания двухкоординированного кремния также может быть определено, так как полоса с максимумом при 2.65 eV достигает насыщения в доступном нам диапазоне плотностей тока. Содержание вакансий кислорода (полоса КЛ с максимумом при 2.2 eV) не может быть определено, так как полоса КЛ имеет время жизни менее  $0.1 \mu\text{s}$  и не достигает насыщения в доступном диапазоне плотностей тока. Времена затухания полос КЛ пленок диоксида кремния приведены в табл. 1.

Оценка содержания точечных дефектов показала, что содержание немостиковых атомов кислорода в пленке 1 равно  $1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Результаты оценки изменения содержания точечных дефектов представлены в табл. 2. Также было показано, что после отжига в течение 5 h в атмосфере азота количество немостиковых атомов кислорода и двухкоординированного кремния в пленке 1, выращенной в сухом кислороде, изменяется не более чем на 5%, что соответствует ошибке измерений.

В пленке 2, выращенной во влажном кислороде, после отжига в течение 5 h в атмосфере азота содержание немостиковых атомов кислорода и двухкоординированного кремния увеличивается на 10%. В пленке 3 содержание немостиковых атомов кислорода после отжига уменьшается на ~ 10%, а содержание двухкоординированного кремния возрастает на ~ 30%, что указывает на формирование области с дефицитом кислорода.

Как было показано в [1,3], при облучении диоксида кремния электронным пучком в облучаемой области сначала возрастает содержание точечных дефектов, затем формируется область с дефицитом кислорода. По результатам оценки содержания точечных дефектов можно отметить, что после отжига в течение 5 h в атмосфере азота пленка 1 (с низким содержанием OH-групп) осталась стабильной. В пленке 2 (с высоким содержанием OH-групп) после отжига возрастает содержание точечных дефектов, а в пленке 3 (с самым высоким содержанием OH-групп) происходит формирование области с дефицитом кислорода, что свидетельствует о том, что пленка 3 наиболее сильно изменяется при выбранных условиях отжига.

#### 4. Модель трансформации точечных дефектов

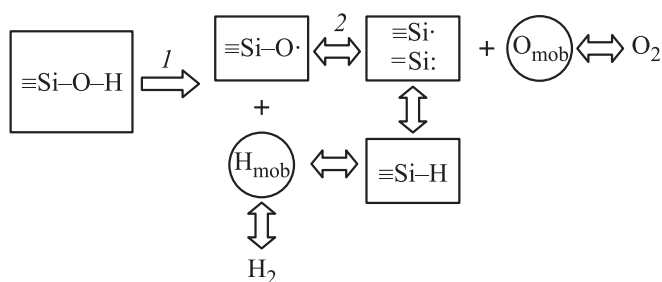
По литературным данным [15] при температурах ниже 1400°C наблюдается лишь незначительная диссоциация диоксида кремния. Это указывает на то, что отжига

**Таблица 1.** Времена затухания полос КЛ в пленках диоксида кремния

Пленка	Время затухания полосы КЛ с максимумом при 1.9 eV, $\mu s$	Время затухания полосы КЛ с максимумом при 2.65 eV, ms
1a	10	4.2
1b	10	4.4
2a	10	4.5
2b	10	4.5
3a	9.3	4
3b	9.3	4.3

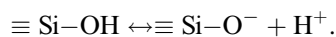
**Таблица 2.** Отношение содержания люминесцентных центров в отожженных и исходных пленках

	Отношение содержания люминесцентных центров 1.9 eV в отожженной и исходной пленках	Отношение содержания люминесцентных центров 2.65 eV в отожженной и исходной пленках
1b/1a	0.95	1.04
2b/2a	1.10	1.13
3b/3a	0.91	1.31



**Рис. 2.** Схема трансформации точечных дефектов в диоксиде кремния. 1 — диссоциация Si–OH-групп, 2 — формирование вакансии кислорода и двухкоординированного атома кремния.

при температуре 1050°C недостаточно для разрыва связи кремний–кислород и образования точечных дефектов. Данное предположение подтверждается тем, что при высокотемпературном отжиге не происходит изменений в структуре пленки с низким содержанием OH-групп. Тем не менее значительные изменения происходят в пленках с высоким содержанием OH-групп. Соответственно можно предположить, что формирование свободного кислорода и затем кремниевых преципитатов происходит именно на точечных дефектах диоксида кремния. Как было показано в [16] при изучении и визуализации окислительно-восстановительных реакций в пористом кремнии, возможна диссоциация Si–OH-групп, причем реакция является обратимой:



На рис. 2 представлена схема возможных процессов трансформации точечных дефектов. Как видно, при диссоциации Si–OH-групп формируются немостиковые атомы кислорода (полоса КЛ с максимумом при 1.9 eV). При дальнейшей диссоциации возможно формирование вакансии кислорода (полоса КЛ с максимумом при 2.2 eV) и двухкоординированного атома кремния (полоса КЛ с максимумом при 2.65 eV). Такая схема объясняет возрастание содержания точечных дефектов и последующее уменьшение содержания немостиковых атомов кислорода и увеличение содержания двухкоординированного кремния.

#### 5. Заключение

В работе использовалась методика количественной оценки содержания точечных дефектов. Были исследованы пленки с различным содержанием OH-групп до и после высокотемпературного отжига в атмосфере осушенного азота в течение 5 h. Показано, что для образцов с низким содержанием OH-групп (пленка 1) не происходит заметного изменения содержания точечных дефектов в процессе отжига, тогда как для пленок с высоким содержанием OH-групп (пленки 2 и 3) наблюдается заметное изменение содержания точечных

дефектов после отжига в атмосфере азота. По-видимому, высокое содержание примесей, в частности ОН-групп, является необходимым условием для формирования нанокompозитной области. Предложена модель трансформации точечных дефектов в диоксиде кремния в процессе высокотемпературного отжига.

Авторы выражают благодарность О.В. Александрову за предоставление образцов.

## Список литературы

- [1] Л.А. Бакалейников, М.В. Заморянская, Е.В. Колесникова, В.И. Соколов, Е.Ю. Флегонтова. *ФТТ* **46**, 6, 989 (2004).
- [2] М.В. Заморянская, Е.В. Иванова, А.А. Ситникова. *ФТТ* **53**, 7, 1399 (2011).
- [3] E.V. Kolesnikova, M.V. Zamoryanskaya. *Physica B* **404**, 23–24, 4653, (2009).
- [4] Е.В. Иванова, А.А. Ситникова, О.В. Александров, М.В. Заморянская. *ФТП* **50**, 6, 807 (2016).
- [5] J. Dutta, H. Hofmann, C. Hollestein, H. Hofmeister, In: *Nanoparticles and nanostructured films: preparation, characterization and application* / Ed. J.H. Fendler. Wiley-VCH (1998). Ch. 8. P. 173.
- [6] R.A. Bley, S.M. Kauzlarich. In: *Nanoparticles and nanostructured films: preparation, characterization and application* / Ed. J.H. Fendler. Wiley-VCH (1998). Ch. 5. P. 101.
- [7] B.M. Monroy, G. Santana, J. Fandio, A. Ortiz, J.C. Alonso. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 12, 3752 (2006).
- [8] 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**, 1, 168 (2011).
- [9] M.V. Zamoryanskaya. *Solid State Phenom.* **156–158**, 487 (2010).
- [10] E.V. Ivanova, M.V. Zamoryanskaya. *Solid State Phenom.* **205–206**, 457 (2014)
- [11] М.В. Заморянская, С.Г. Конников, А.Н. Заморянский. *Приборы и техника эксперимента* **4**, 62 (2004).
- [12] L.N. Skuja, A.R. Silin. *Phys. Status Solidi A* **70**, 1, 43 (1982).
- [13] C.M. Gee, M. Kastner. *J. Non-Cryst. Solids* **40**, 1–3, 577 (1980).
- [14] H.-J. Fitting, T. Barfels, A.N. Trukhin, B. Schmidt, A. Gulans, A. Von Czarnovski. *J. Non-Cryst. Solids* **303**, 2, 218 (2002).
- [15] П.А. Куликов. *Термическая диссоциация соединений. Металлургия, М.* (1969). 573 с.
- [16] Е.А. Тутов, М.Н. Павленко, И.В. Протасова, В.М. Кашкаров. *Письма в ЖТФ* **28**, 17, 45 (2002).