

# Образование нанокластеров кремния при модификации силикатной матрицы электронным пучком

© В.Н. Богомолов, С.А. Гуревич, М.В. Загорянская, А.А. Ситникова, И.П. Смирнова, В.И. Соколов

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

(Поступила в Редакцию 23 мая 2000 г.)

Показано, что полоса зеленой катодолюминесценции возникает в силикатных системах при энергетическом воздействии, превышающем некоторый порог. Наши опыты с опалами показали, что облучение создает в их пустотах свободные Si-нанокластеры. Появление при этом зеленой люминесценции можно связать с появлением межфазной границы Si-SiO<sub>2</sub>.

Спектры катодолюминесценции (КЛ) пленок термического окисла на кремнии определяются типом подложки и условиями получения пленок [1,2]. Основной задачей данной работы было исследование зависимостей спектров КЛ от особенностей строения силикатной матрицы и определение условия модификации этой структуры под воздействием электронного пучка, сопровождающейся появлением полос излучения в диапазоне 2.0–2.5 eV.

## 1. Методы исследования

Основными методами исследования были локальная катодолюминесценция, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ).

Основные объекты исследования представляли собой пленки SiO<sub>2</sub>, выращенные на поверхности кремния электронной и дырочной проводимости при высокотемпературном окислении в сухом или влажном кислороде, а также модельные системы: пленки двуокиси кремния на кремнии, легированные в процессе их формирования бором и медью, различные кварцевые стекла, опалы, α-кварц и двуокись кремния, легированная ураном.

## 2. Экспериментальные результаты

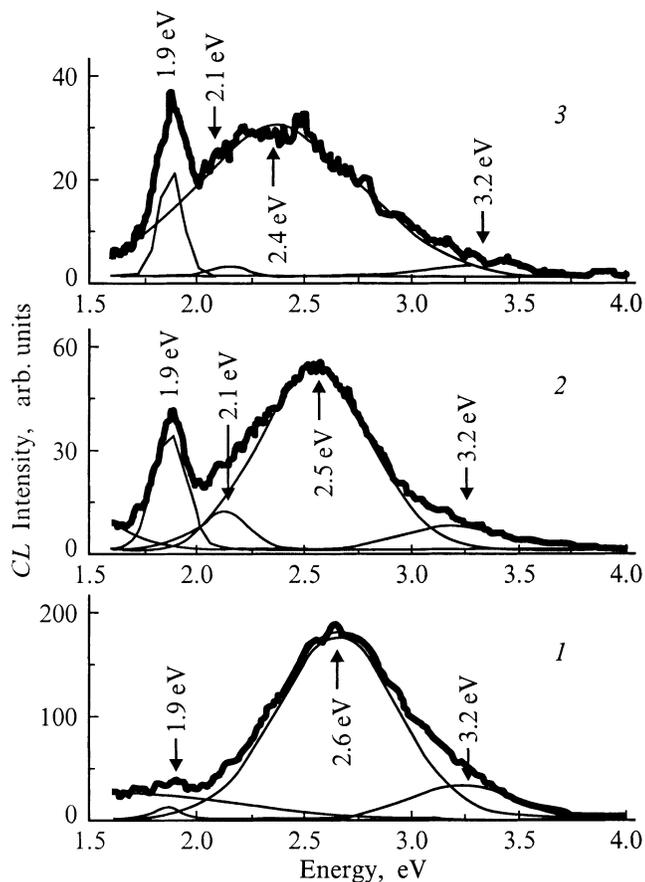
В спектрах катодолюминесценции силикатных систем, в том числе и термических пленок, хорошо известны две полосы, связанные с собственными дефектами SiO<sub>2</sub>: красная с максимумом интенсивности 1.9 eV (немости-ковый кислород) и синяя с максимумом 2.65 eV (двухкоординированный кремний) [3,4]. Нами была разработана методика послойного анализа оксидных пленок методом катодолюминесценции с пространственным разрешением не хуже 10 nm [1,2]. Исследования термических пленок по глубине показали, что на границе раздела пленка-подложка в спектрах катодолюминесценции проявляются дополнительные полосы в зеленой области спектра (2.0–2.5 eV). Положение и интенсивность этих полос меняются в зависимости от типа кремния и технологии получения пленки. Наибольшая интенсивность этих полос наблюдается для пленок, выращенных на *p*-кремнии. В пленках термического окисла на *p*-кремнии

при послойном анализе эта полоса проявляется на интерфейсе и в прилегающих слоях окисла толщиной 0.1–0.2 μm. Максимум интенсивности этой полосы приходится на 2.2–2.3 eV. Для окислов, выращенных на *n*-кремнии, эти полосы гораздо слабее и наблюдаются в виде плеча интенсивной синей полосы (2.65 eV). Положение этого плеча сдвигается от 2.1 eV на интерфейсе до 2.4 eV вблизи поверхности при толщине пленки 0.4 μm [4]. Следует отметить, что положение и интенсивность этих полос коррелируют с плотностью окисной пленки, а положение максимума зеленой полосы — с размером микропор. По данным ПЭМ окисные пленки, выращенные на *p*-кремнии, вблизи интерфейса (до 0.1–0.2 μm) имеют заметно меньшую плотность, чем в наружных слоях [2], причем плотность окисла меняется скачком. Это может быть обусловлено процессами перераспределения бора в системе Si-SiO<sub>2</sub>. При этом на границе раздела наблюдаются глухие микропоры диаметром до 6 μm. При удалении от межфазной границы Si-SiO<sub>2</sub> диаметр микропор и их количество уменьшаются [5]. Существует корреляция характера распределения интенсивности КЛ в области 2.0–2.5 eV с плотностью силикатной матрицы.

Для определения природы центров, ответственных за полосы в зеленой области спектра, были исследованы спектры катодолюминесценции различных силикатных систем, а также двуокись кремния с примесями, сильно отличающимися по своим свойствам: бора, меди и урана. Для анализа полученных спектров было проведено их разложение в программе "ORIGIN 6.0". При этом предполагалось, что форма полос описывается распределением Гаусса. На рисунках тонкими линиями представлены результаты разложения.

На рис. 1 приведены спектры катодолюминесценции оксида кремния с примесью урана. Как видно из рисунка, чем выше содержание урана, тем меньше интегральная интенсивность излучения и заметнее сдвиг спектра излучения в зеленую область.

На рис. 2 приведены спектры катодолюминесценции окисной пленки с примесью бора и меди. В спектрах образцов с небольшим содержанием примесей (бора и меди) полосы в зеленой области проявляются в виде небольшого плеча, но явно наблюдается дополнительная полоса в УФ области (3.1–3.2 eV). Спектр излучения



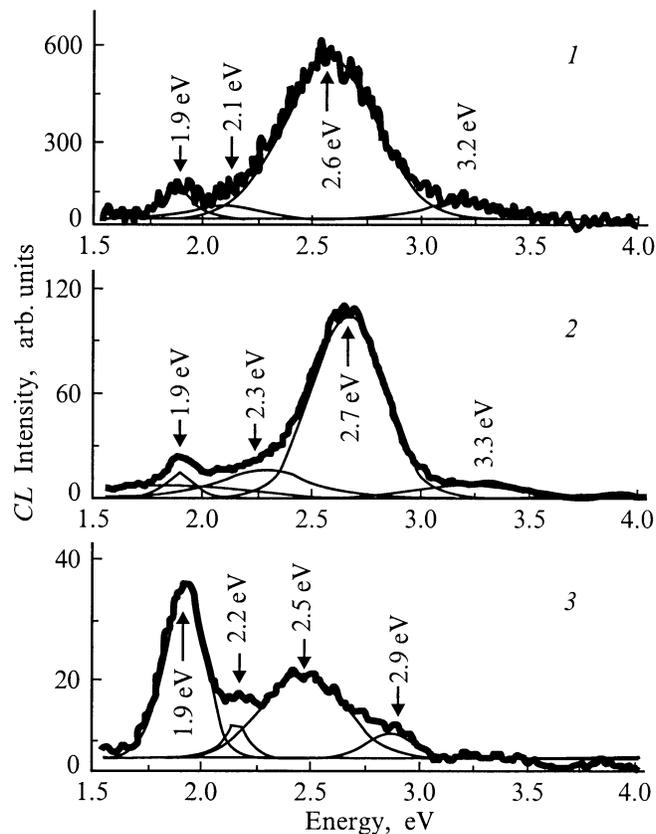
**Рис. 1.** Спектры катодолуминесценции окисла  $\text{SiO}_2$  с примесью урана. Содержание урана (wt.%): 1 — 1, 2 — 3, 3 — 8.

образца с большим содержанием меди аналогичен спектру катодолуминесценции окисла кремния с примесью урана (8% wt). На основании этих результатов можно сделать вывод, что спектральный состав излучения двуокиси кремния зависит от содержания примеси, а не от природы примесного элемента. Это позволяет сделать вывод, что изменение спектров излучения связано с возникновением каких-то структурных дефектов в самой силикатной матрице.

Аналогичные полосы катодолуминесценции в зеленом диапазоне спектра (2.1–2.2 eV) возникают в различных силикатных матрицах при увеличении плотности возбуждения. Характер изменения спектра в зависимости от плотности возбуждения одинаков для всех исследованных нами образцов (рис. 3). При этом для каждой из исследованных силикатных матриц существует некоторое пороговое значение плотности возбуждения, начиная с которого в спектре возникает полоса излучения с максимумом 2.1–2.2 eV. Для пористых материалов (опалы, силикагели) этот порог в 20–40 раз ниже, чем для более плотных материалов. При дальнейшем увеличении плотности возбуждения полоса 2.1–2.2 eV становится основной. В работе [6] эта полоса приписывается нанокластерами кремния.

При высоких плотностях возбуждения в силикатных системах не только активизируются процессы радиационного дефектообразования, но и происходит сильный локальный разогрев образца. Это может сопровождаться его испарением и частичной декомпозицией материала. В процессе декомпозиции удаляется кислород, и в объеме силикатной матрицы появляются свободные атомы кремния, которые могут образовывать нанокластеры, оседающие в возникающих при декомпозиции или уже имеющихся в структуре этой матрицы порах. При этом размер нанокластеров определяется размером полостей в образце.

На основании этих рассуждений для дальнейших исследований был выбран образец с известным дискретным размером полостей — опал. Опалы представляют собой регулярно расположенные сферы оксида кремния диаметром 200–250 nm. В опалах имеются полости размером 5, 10, 15 nm. При увеличении плотности возбуждения в образце образуются мелкие нанокластеры, которые впоследствии заполняют самые мелкие поры (5 nm). При этом разброс по размерам таких нанокластеров невелик и им должна соответствовать относительно узкая спектральная полоса в спектре КЛ. На рис. 4 приведены спектры опала, полученные при одинаковых условиях возбуждения, но при различном времени облучения образца электронами. Как видно

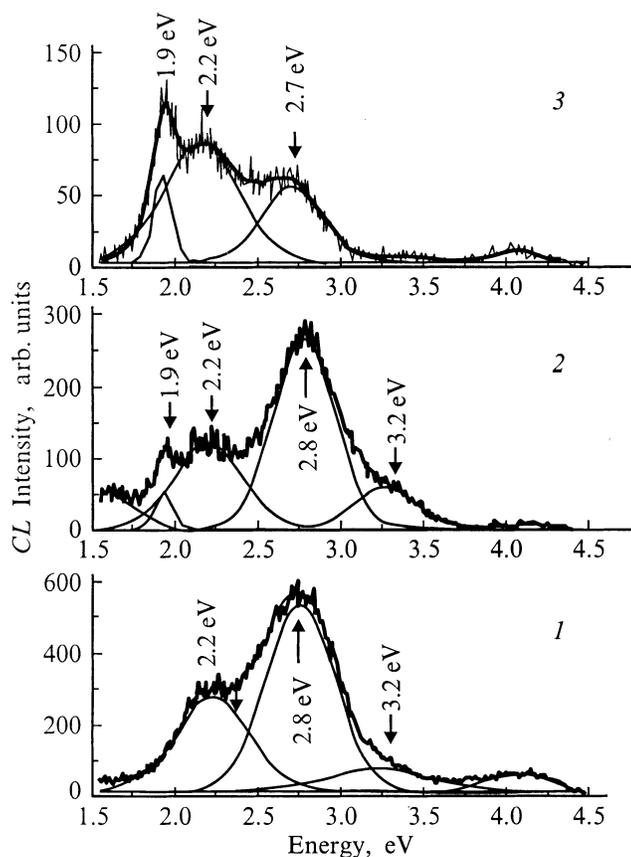


**Рис. 2.** Спектры катодолуминесценции пленки  $\text{SiO}_2$ , активированной различными примесями. 1 — бор, 2, 3 — медь (10 и 20% wt.) соответственно.

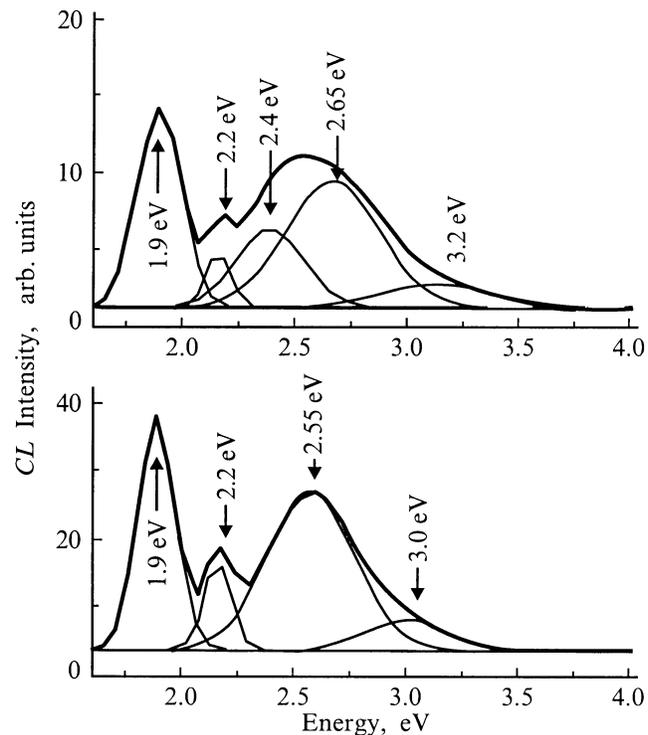
из рисунка, при более длительном облучении опала электронами в спектре излучения полосы синего и УФ диапазонов сдвигаются в длинноволновую область, а полоса 2.2 eV становится более яркой и интенсивной. При этом в оптическом и растровом микроскопах наблюдаются очевидные изменения в структуре возбуждаемого микрообъема, т. е. происходит модификация силикатных матриц. Кроме спектральных измерений для опала были проведены измерения поглощенного тока электронов в модифицированном и немодифицированном опалах. В модифицированных участках опала величина поглощенного тока в 10–20 раз выше, чем в немодифицированных участках, что свидетельствует о появлении в этих участках каких-то каналов проводимости. Появление нанокластеров кремния в опалах после модификации подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). По данным ПЭМ на поверхности сфер  $\text{SiO}_2$  диаметром 250 nm наблюдаются нанокластеры кремния размером до 4–5 nm внутри полостей.

Получены следующие основные результаты.

1) При локальном разогреве силикатных матриц электронным пучком высокой мощности образцы модифицируются с образованием нанокластеров кремния. Наиболее подверженными модификации являются пористые материалы: опалы и силикагели.



**Рис. 3.** Спектры КЛ при высокой плотности возбуждения (20 kV, 50 nA, диаметр пучка 3  $\mu\text{m}$ ): 1 — опала, 2 — пленки  $\text{SiO}_2:\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  ( $C_{\text{Cu}}$  — 10% вес), 3 — термической пленки.



**Рис. 4.** Спектры катодолуминесценции опала при различных условиях возбуждения. Напряжение (kV), ток (nA) и экспозиция (ms): 1 — 10, 1.5 и 100, 2 — 10, 1.5 и 300.

2) При введении примесей в силикатных матрицах формируются межфазные границы раздела, на которых возникают нанокластеры кремния.

3) Электронное облучение силикатных материалов может быть использовано для создания нанокластеров кремния в силикатной матрице, когда источником кремния является сама матрица, а геометрия расположения нанокластеров определяется диаметром и траекторией электронного пучка [7].

4) Зеленая линия, возможно, связана со свойствами интерфейса Si– $\text{SiO}_2$  [8].

## Список литературы

- [1] М.В. Заморянская, В.И. Соколов. ФТТ **40**, 1984 (1998).
- [2] M.V. Zamoryanskaya, V.I. Sokolov, A.A. Sitnikova, C.G. Konnikov. Solid State Phenomena **63–64**, 237 (1998).
- [3] L.N. Skuja, A.R. Silin. Phys. Stat. Sol. (a) **70**, 43 (1982).
- [4] J.P. Mitchell, D.G. Denure. Solid State Electronics **16**, 825 (1973).
- [5] S.A. Litvinenko, V.I. Sokolov. Phys. Stat. Sol. (a) **116**, 615 (1989).
- [6] В.Г. Бару, М.И. Елинсон, В.А. Житов, Л.Ю. Захаров, В.А. Лазанов, Н.Н. Мельник, Г.В. Степанов, А.П. Чернушич. Микроэлектроника **27**, 45 (1998).
- [7] В.Н. Богомолов, М.В. Заморянская, В.И. Соколов. Патент России N 215308.
- [8] V.N. Bogomolov. Phys. Rev. **B51**, 17040 (1995).