

02

Совместный анализ спектров катодолюминесценции и электролюминесценции слоев Si-SiO₂ на кремнии

© А.П. Барабан, В.А. Дмитриев[✉], И.Е. Габис, Ю.В. Петров, В.А. Прокофьев

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

[✉] e-mail: esssec@gmail.com

Поступила в редакцию 30.06.2021 г.

В окончательной редакции 15.08.2021 г.

Принята к публикации 17.08.2021 г.

Показана возможность получения дополнительной информации о свойствах центров люминесценции при совместном анализе спектров электролюминесценции и катодолюминесценции структур Si-SiO₂ в спектральном диапазоне 250–800 nm. Показано, что концентрация центров люминесценции, ответственных за полосу 2.2 eV, не зависит от конечной толщины окисного слоя при равномерном распределении центров по толщине SiO₂. Установлено, что ответственные за полосу 4.2 eV центры люминесценции характеризуются неоднородным распределением с преимущественным формированием во внешней части окисного слоя (~ 30 nm) в количестве, пропорциональном корню квадратному от времени термического окисления, что позволяет связать их образование с процессом диффузии компонентов окислителя.

Ключевые слова: катодолюминесценция, электролюминесценция, спектральное распределение, центры люминесценции.

DOI: 10.21883/OS.2021.12.51740.2500-21

Введение

Люминесцентные методы широко используются при проведении фундаментальных и прикладных исследований твердотельных объектов, включая структуры полупроводник-диэлектрик [1–3]. При этом особый интерес вызывают исследования процессов электролюминесценции (ЭЛ) в структурах Si-SiO₂, что обусловлено потенциальной возможностью их использования в оптоэлектронных приборах на основе кремниевой технологии. Структуры Si-SiO₂ исследовались с использованием различных люминесцентных методов, включая и метод ЭЛ [4–8]. В результате было установлено, что спектральное распределение люминесценции слоев SiO₂ имеет сложную структуру, содержащую набор полос, максимумы наиболее типичных из которых расположены в областях 650–680 (1.8–1.9 eV), 555–568 (2.2 eV), 443–480 (2.6–2.8 eV) и 285–288 nm (4.2–4.3 eV). Это свидетельствует о присутствии в объеме окисного слоя различных центров люминесценции (ЦЛ), обусловленных наличием дефектов в слоях SiO₂. Однако до настоящего времени природа ЦЛ и их пространственное распределение в слоях SiO₂ на кремнии окончательно не установлены. Получение дополнительной информации о свойствах ЦЛ, ответственных за конкретную полосу люминесценции, несомненно будет способствовать заполнению данного пробела.

Цель работы заключалась в совместном анализе результатов люминесцентных исследований слоев SiO₂ на кремнии при различных способах ее возбуждения электронами (катодолюминесценция (КЛ), ЭЛ) и получении

на этой основе дополнительной информации о свойствах центров люминесценции.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования были использованы структуры Si-SiO₂, полученные термическим окислением монокристаллического кремния *p*-типа (концентрация легирующей примеси составляла $8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) в сухом кислороде при температуре 1000°C. Толщины окисных слоев определялись эллипсометрически и составляли 54, 70, 123 и 184 nm.

Для реализации метода КЛ использовался сканирующий электронный микроскоп Zeiss SUPRA 40VP с системой регистрации КЛ Gatan MonoCL3+. Регистрация спектров КЛ проводилась в диапазоне 250–800 nm в режиме непрерывного сканирования электронным пучком поверхности образца. Каждый спектр регистрировался на новом месте образца. Ширина области сканирования 30 μm, время регистрации одной точки на спектре 1 s, спектральное разрешение 2 nm, энергия электронов, возбуждающих люминесценцию, составляла 5, 10 и 15 keV, ток пучка 2–11 nA.

Спектры ЭЛ регистрировались при положительном смещении на кремниевой подложке в системе электролит-диэлектрик-полупроводник в спектральном диапазоне 250–800 nm на автоматизированной установке на базе светосильного монохроматора, выполненного по схеме Черни-Тернера с одной дифракционной решеткой 600 lines/mm. Необходимо отметить, что возможность надежного получения спектров ЭЛ структур Si-

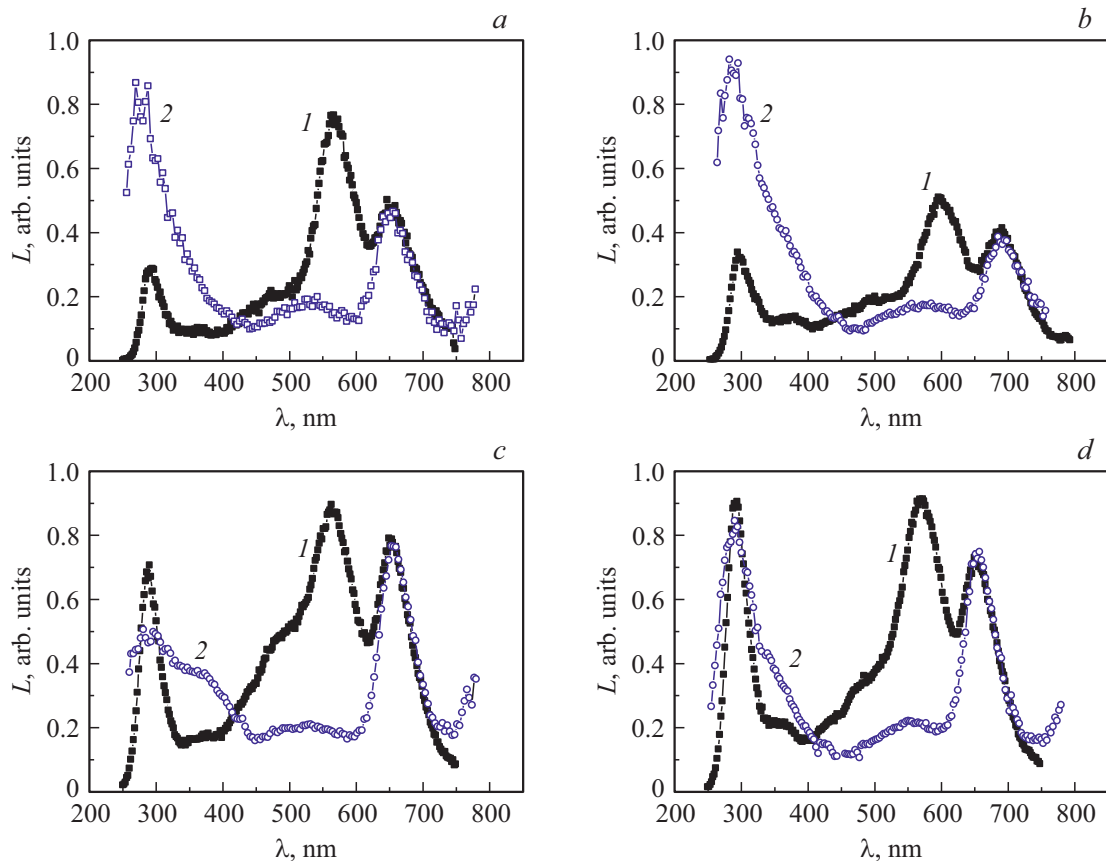


Рис. 1. Спектры КЛ (1) и ЭЛ (2) структур Si-SiO₂. Толщина окисного слоя *a* — 54, *b* — 70, *c* — 123 и *d* — 184 nm.

SiO₂ обусловлена использованием оригинальной системы электролит-диэлектрик-полупроводник, обеспечивающей реализацию в окисном слое электрических полей с напряженностью более 10 MV/cm, не вызывая в нем деструктирующего пробоя [2,9]. В качестве электролита использовался водный раствор Na₂SO₄.

Все измерения выполнены при температуре 293 К.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектры возбуждаемой электронами люминесценции (КЛ, ЭЛ) структур Si-SiO₂ для разных толщин окисного слоя приведены на рис. 1. Было установлено, что данные спектры аппроксимируются в пределах погрешности единым набором гауссовых распределений, отличающихся только амплитудой при совпадающих дисперсиях и положениях максимума гауссовых кривых. Это позволило сопоставлять относительные амплитуды полученных полос люминесценции в спектрах КЛ и ЭЛ структур Si-SiO₂ при нормировке на интенсивность полосы с максимумом при энергии ~ 1.9 eV. Параметры гауссовых распределений, обеспечивающих наиболее точную аппроксимацию спектров КЛ и ЭЛ, приведены в таблице. Пример такой аппроксимации показан на рис. 2.

Параметры гауссовых распределений, обеспечивающих наиболее точную аппроксимацию спектров КЛ и ЭЛ структур Si-SiO₂. Относительная интенсивность полос указана для толщины окисного слоя $d_{ox} = 184$ nm

	Положение максимума, nm	Положение максимума, eV	Дисперсия, eV	Относительная интенсивность	
				КЛ	ЭЛ
1	660 ± 7	1.88 ± 0.02	0.07 ± 0.01	1	1
2	564 ± 8	2.20 ± 0.03	0.15 ± 0.03	1.4	0.25
3	494 ± 8	2.51 ± 0.03	0.17 ± 0.02	0.4	0.2
4	435 ± 8	2.85 ± 0.05	0.17 ± 0.03	0.3	0.1
5	376 ± 3	3.30 ± 0.02	0.18 ± 0.05	0.2	0.3
6	344 ± 3	3.60 ± 0.02	0.18 ± 0.05	0.2	0.4
7	318 ± 4	3.90 ± 0.05	0.18 ± 0.05	0.2	0.5
8	292 ± 4	4.25 ± 0.05	0.20 ± 0.05	1.4	1.1

Необходимо отметить, что конкретный набор полос для аппроксимации спектров люминесценции зависит от технологии формирования окисного слоя [10]. Особенности данных спектров в зависимости от толщины окисного слоя (d_{ox}) и условий возбуждения люминесценции были подробно рассмотрены в работе [6].

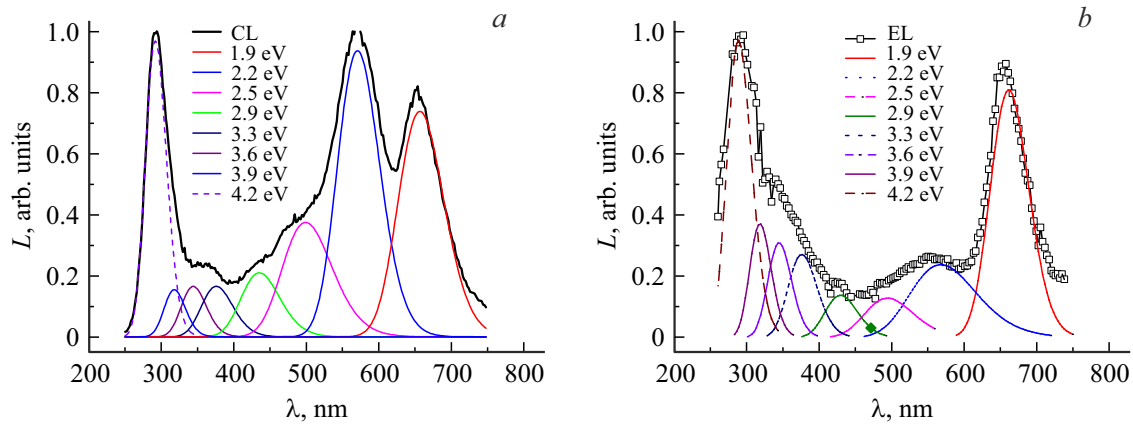


Рис. 2. Пример аппроксимации спектров КЛ (а) и ЭЛ (б) структур Si-SiO₂ с толщиной окисного слоя 184 nm набором гауссовых распределений.

Приведенные выше спектры люминесценции структур Si-SiO₂ характеризуются наличием трех явно выраженных полос излучения. Особенности полосы люминесценции в красной области спектра (650 nm) были детально рассмотрены в работе [6]. В рамках настоящей работы предложен подход, позволяющий получить дополнительную информацию о свойствах центров люминесценции в УФ области спектра 300 nm (полоса излучения с максимумом при энергии 4.2 eV) и в области 560 nm (полоса излучения с максимумом при энергии 2.2 eV).

Рассмотрение особенностей полос излучения в области энергий 2.2 и 4.2 eV в спектрах КЛ и ЭЛ начнем с оценки пространственного распределения соответствующих центров люминесценции. На рис. 3 приведены спектры КЛ структуры Si-SiO₂ с исходной толщиной окисного слоя 123 nm и после его стравливания до толщины окисного слоя 54 nm, а также спектр КЛ структуры Si-SiO₂ с исходной толщиной окисного слоя 54 nm. Два последних спектра практически совпадают в спектральной области 500–600 nm. Это указывает в первом приближении на однородное распределение центров люминесценции по толщине окисного слоя, ответственных за происхождение полосы с максимумом при энергии 2.2 eV.

Большая интенсивность полосы КЛ 4.2 eV для окисла, полученного в результате травления, по сравнению с окисным слоем, выращенным до приблизительно такой же толщины (рис. 3), указывает на увеличение концентрации ЦЛ, ответственных за полосу 4.2 eV, в процессе роста окисного слоя. Такая ситуация не исключает равномерное распределение ЦЛ по толщине окисного слоя с концентрацией, определяемой конечной его толщиной.

Существенные различия в поведении интенсивности полос люминесценции 2.2 и 4.2 eV в случаях КЛ и ЭЛ при изменении толщины окисного слоя обусловлены особенностями внутрицентрального возбуждения ЦЛ. Для возбуждения соответствующих ЦЛ необходимо их взаимодействие с „горячими“ электронами с энергией порядка 5–10 eV [6]. В случае КЛ электроны с такой

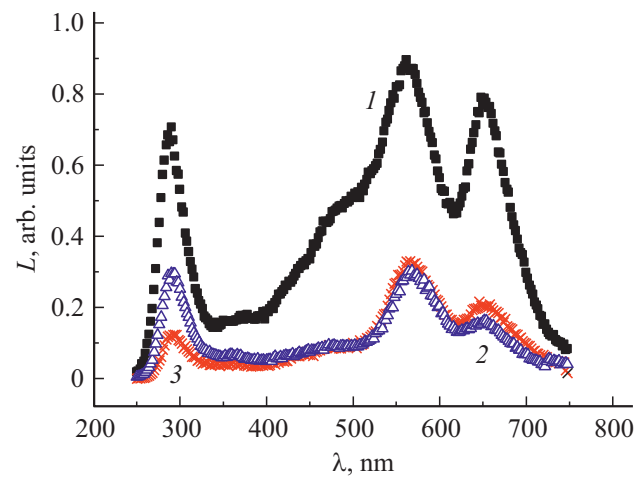


Рис. 3. Спектры КЛ структуры Si-SiO₂ с толщиной окисного слоя 123 nm (1) и после стравливания до толщины окисного слоя 54 nm (2), а также спектр КЛ структуры Si-SiO₂ с толщиной окисного слоя 54 nm (3).

энергией присутствуют практически по всей толщине окисного слоя в данном диапазоне толщин и используемой энергии возбуждения. В случае ЭЛ для разогрева электронов до такой энергии необходимо наличие в окисном слое толщиной не менее $d_{he} = 25$ nm напряженности электрического поля более 10 MV/cm, как это показано на рис. 4. Кроме того, необходимо учитывать часть окисного слоя ($d_t \approx 5$ nm), которую электроны преодолевают при инжекции из электролита в слой SiO₂ туннельным образом [2]. В случае ЭЛ потери энергии „горячих“ электронов на возбуждение ЦЛ не меняются, начиная с определенной толщины окисного слоя $d_{EL} = d_{ox} - d_t - d_{he} - d_{ox} - d_0$, на которой устанавливается стационарное распределение электронов по энергиям. Зависимости интенсивностей полос ЭЛ с максимумами при энергиях 2.2 и 4.2 eV от толщины окисного слоя приведены на рис. 5. Линейная аппрокси-

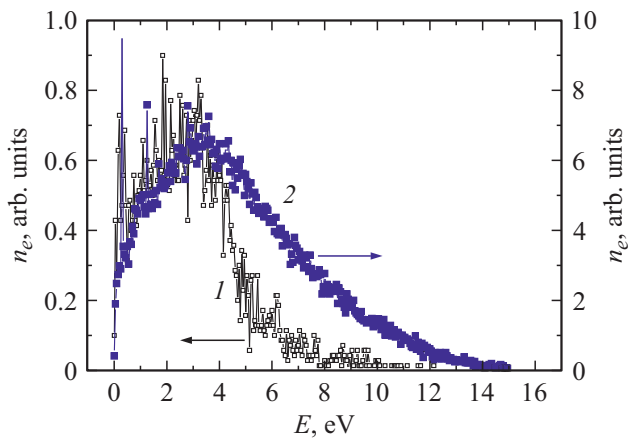


Рис. 4. Распределение электронов по энергиям в результате разогрева в окисном слое толщиной 25 nm при наличии в нем средней напряженности электрического поля 7 (1) и 17 MV/cm (2). Результаты моделирования процесса разогрева электронов в слоях SiO₂ методом макрочастиц [11].

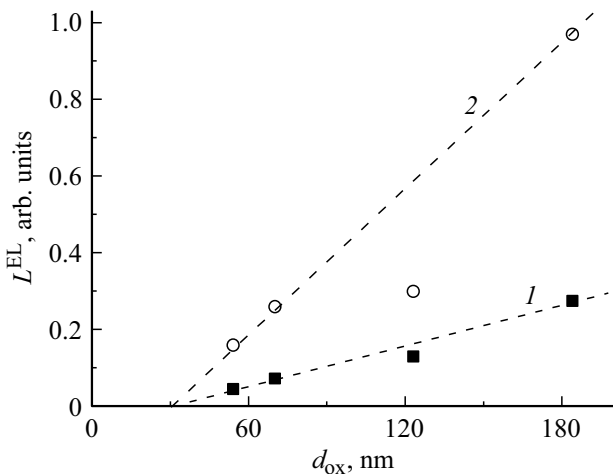


Рис. 5. Зависимость интенсивности полос ЭЛ структур Si-SiO₂ с энергиями 2.2 (1) и 4.2 eV (2) от толщины окисного слоя d_{ox} .

мания данных зависимостей, соответствующая однородному распределению ЦЛ, возбуждаемых в окисном слое толщиной $d_{ox} - d_0$, приведена на рис. 5 штриховыми линиями, а отсечка на оси абсцисс соответствует значению $d_0 = 30$ nm, которое совпадает со сделанной ранее оценкой толщины слоя, необходимого для возбуждения люминесценции.

В случае КЛ, учитывая, что энергия первичных электронов на два порядка больше, чем пороговая энергия, необходимая для возбуждения люминесценции, можно считать, что доля возбужденных ЦЛ на некоторой глубине пропорциональна потерям энергии электронов на той же глубине. Это положение основано на ударном механизме возбуждения ЦЛ, поскольку перенос энергии в данном случае можно не учитывать. В этом случае при условии, что концентрация ЦЛ постоянна, интенсив-

ность КЛ должна быть пропорциональна суммарным потерям энергии по всей толщине пленки. Потери энергии возбуждающих электронов (при постоянном токе электронного пучка) от толщины слоя SiO₂ были рассчитаны методом Монте-Карло с использованием программы CASINO [12] и приведены на рис. 6. Как видно, на рис. 6 интенсивность полосы КЛ 2.2 eV изменяется с толщиной пропорционально потерям энергии. Однако для интенсивности полосы КЛ 4.2 eV наблюдается значительно более быстрый рост с увеличением толщины окисного слоя.

Анализируя приведенные на рис. 5 и 6 результаты, можно в первом приближении сделать вывод об однородном распределении по толщине окисного слоя ЦЛ, ответственных за полосу люминесценции 2.2 eV, и независимость их концентрации от конечной толщины окисного слоя и соответственно времени термического окисления. В этом случае естественно предположить, что концентрация данных ЦЛ задается непосредственно механизмом процесса термического окисления, который практически не изменяется с увеличением толщины окисного слоя в диапазоне 30–184 nm [13].

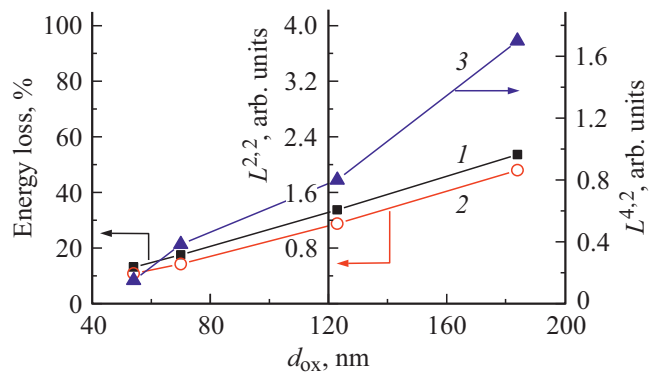


Рис. 6. Зависимость потерь энергии возбуждающих электронов (1) и интенсивности полос с энергиями 2.2 (2) и 4.2 eV (3) КЛ структур Si-SiO₂ от толщины окисного слоя.

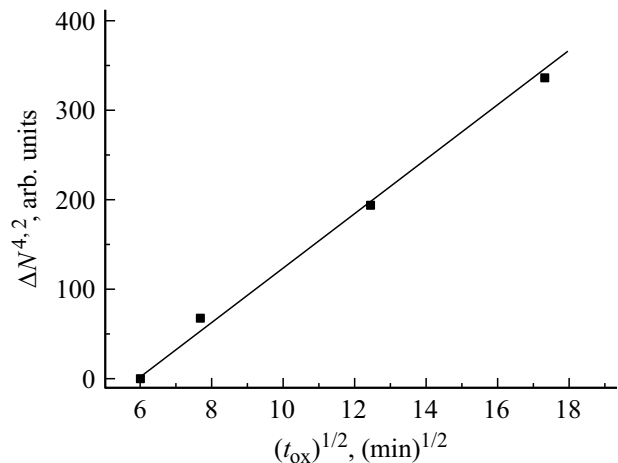


Рис. 7. Зависимость количества ЦЛ в полосе 4.2 eV во внешней части окисного слоя от времени термического окисления.

В случае полосы люминесценции с максимумом при энергии 4.2 eV в первом приближении можно считать, что по данным ЭЛ концентрация ЦЛ не зависит от конечной толщины окисного слоя, а по данным КЛ определяется ее конечным значением. Описанная ситуация имеет простое логичное объяснение, основанное на преимущественном росте окисного слоя вглубь кремниевой подложки при термическом окислении кремния [13]. В случае ЭЛ ЦЛ с максимумом при энергии 4.2 eV возбуждаются только в области $d_{EL} \approx d_{ox} - d_0$, в которой, согласно полученным оценкам, концентрация ЦЛ практически не изменяется, а увеличение интенсивности полосы ЭЛ происходит за счет увеличения конечной толщины окисного слоя d_{ox} . Таким образом, количество ЦЛ изменяется только в той части окисного слоя, в которой происходит возбуждение ЦЛ в процессе регистрации спектров КЛ, а при регистрации спектров ЭЛ такой процесс маловероятен, т.е. в приповерхностном слое SiO₂ толщиной порядка 30 nm. На основе вида зависимости (кривая 3 на рис. 6) можно сделать вывод, что количество ЦЛ во внешнем слое возрастает при увеличении времени окисления, поскольку условия возбуждения КЛ в этом слое остаются практически постоянными.

Увеличение количества ЦЛ 4.2 eV во внешней части окисного слоя для заданного значения d_{ox} можно оценить как превышение экспериментально определенной интенсивности полосы КЛ над интенсивностью, рассчитанной из интенсивности полосы КЛ для $d_{ox} = 54$ nm путем ее увеличения пропорционально заданной d_{ox} и потерям энергии возбуждающих электронов для данной толщины окисного слоя. Было установлено, что количество ЦЛ с максимумом при энергии 4.2 eV во внешней части окисного слоя линейно зависит от корня квадратного из времени окисления, $(t_{ox})^{1/2}$, как это показано на рис. 7, что характерно для протекания диффузионных процессов при постоянной температуре [13].

Заключение

Полученные экспериментальные данные позволяют высказать некоторые предположения о свойствах ЦЛ, ответственных за полосы люминесценции с максимумами при энергиях 2.2 и 4.2 eV. ЦЛ, ответственные за полосы КЛ и ЭЛ с максимумом при энергии 2.2 eV, характеризуются независимостью концентрации от конечной толщины окисного слоя (времени окисления) и равномерно распределены по толщине SiO₂.

Концентрация ЦЛ, ответственных за полосу с максимумом при энергии 4.2 eV и возбуждаемых в случае КЛ, в первом приближении пропорциональна конечной толщине окисного слоя, в то время как концентрация тех же ЦЛ, возбуждаемых в случае ЭЛ, практически не зависит от конечной толщины окисного слоя, начиная с 54 nm. Это указывает на преимущественное формирование данных ЦЛ во внешней части окисного слоя и

позволяет связать их образование с процессом диффузии компонентов окислителя, например избыточного кислорода, во внешнюю часть окисного слоя. Этот процесс начинается с толщины окисного слоя примерно 30 nm и связан с заметным увеличением времени термического окисления кремния при использовании данной технологии.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ „Междисциплинарный центр по направлению нанотехнологий“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Coenenland T., Haege N.M. // Appl. Phys. Rev. 2017. V. 4.031103. P. 1. doi 10.1063/1.4985767
- [2] Барабан А.П., Дмитриев В.А., Петров Ю.В. Электролюминесценция в твердотельных слоистых структурах на основе кремния. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2009. 195 с. ISBN 978-5-288-04985-9
- [3] Константинова-Шлезингер М.А. Люминесцентный анализ. М.: Физ.-мат. литература, 1961. 400 с.
- [4] Solomon P., Klein N. // J. Appl. Phys. 1976. V. 1023. doi 10.1063/1.322739
- [5] Барабан А.П., Коноров П.П., Кручинин А.А., Тарантов Ю.А. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 4. С. 539.
- [6] Baraban A.P., Samarin S.N., Prokofiev V.A., Dmitriev V.A., Selivanov A.A., Petrov Y. // J. Lumin. 2019. V. 205. P. 102. doi 10.1016/j.jlumin.2018.09.009
- [7] McKnight S.W., Palic E.D. // J. Non. Cryst. Solids. 1980. V. 40. P. 595. doi 10.1016/0022-3093(80)90133-7
- [8] Zamoryanskaya M.V., Sokolov V.I. // Phys. Sol. State. 1998. V. 40. N 11. P. 1797.
- [9] Babaran A.P., Bulavinov V.V., Troshikhin A.G. // Tech. Phys. Lett. 1993. V. 19. N 9. P. 577.
- [10] Baraban A.P., Dmitriev V.A., Petrov Yu.V., Timofeeva K.A. // Semiconductors. 2013. V. 47. N 13. P. 1711. doi 10.1134/S1063782613130022
- [11] Baraban A.P., Semykina E.A., Vaniouchov M.B. // Semiconductor Sci. and Technology. 2000. V. 15. N 6. P. 546. doi 10.1088/0268-1242/15/6/310
- [12] Drouin D. // Microscopy and Microanalysis. 2006. V. 12. N S02. P. 1512. doi 10.1017/S1431927606069686
- [13] Deal B.E., Grove A.S. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. N 12. P. 3770. doi 10.1063/1.1713945