

УДК @@@

## О ВОЗМОЖНОСТИ ОБНАРУЖЕНИЯ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

© 2003 г. В. И. Карась<sup>2</sup>, О. В. Калантарьян<sup>1</sup>, С. И. Кононенко<sup>1</sup>, В. И. Муратов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина

<sup>2</sup>Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”, Харьков, Украина

Поступила в редакцию 26.03.2002 г.

Представлены экспериментальные результаты исследования люминесценции кремния, вызываемой бомбардировкой протонами с энергией (0.8–2.4) МэВ. В диапазоне длин волн 250–700 нм спектры ионOLUMИНЕСЦЕНЦИИ состояли из нескольких широких полос без тонкой структуры. Наиболее интенсивной была полоса, которая идентифицировалась как коротковолновое крыло собственной люминесценции кремния. Природу полосы с максимумом на 326–328 нм определить не удалось. Интенсивность этого излучения возрастает с увеличением энергии налетающего иона и зависит от состояния поверхности. В зависимости от состояния поверхности образцов и энергии бомбардирующих частиц могли наблюдаться хорошо известные полосы люминесценции SiO<sub>2</sub>. Найден оптимальный диапазон значений энергий налетающих частиц, при которых возможно обнаружение тонких оксидных пленок на поверхности кремния. Методика обладает высокой чувствительностью и может быть применена для контроля поверхности кремния.

### ВВЕДЕНИЕ

Широко применяемая в электронной промышленности структура Si–SiO<sub>2</sub> является важнейшим объектом многочисленных исследований. Эта структура создается путем окисления кремния различными способами, и толщина ее оксидной пленки составляет обычно от десяти до двухсот нанометров. Оптическое излучение, возбуждаемое различными способами в такой системе, несет богатую информацию о состоянии и структуре образца. Спектры фотолюминесценции [1], катодOLUMИНЕСЦЕНЦИИ [2–5] и электролюминесценции [1, 6, 7] этих образцов состоят из нескольких широких полос с максимумами при длинах волн 650 нм (1.9 эВ), 540–560 нм (2.3–2.2 эВ), 460–480 нм (2.7–2.6 эВ) и 280–290 нм (4.4–4.3 эВ). Предложен ряд механизмов генерации такого излучения. В частности, излучение с максимумом на 650 нм связывают с центрами нестикового кислорода в окисной пленке, а излучение с максимумом на 460–480 нм – с рекомбинацией короткоживущих дефектов типа разорванных связей кремний–кислород в SiO<sub>2</sub>. Вместе с тем существуют и альтернативные модели центров люминесценции.

В [8] предложен механизм генерации полосы с максимумом 650 нм (1.9 эВ). При захвате термализованного электрона из зоны проводимости образуется дефектный центр нестикового кислорода в возбужденном состоянии. Последующая релаксация возбужденного нестикового кислорода приводит к появлению этой характерной полосы.

Источником генерации полосы с максимумом 460 нм (2.7 эВ) является короткоживущий дефект, который представляет собой разорванную

связь кремний–кислород. Этот разрыв осуществляется разогретых электрическим полем электронов (в случае электролюминесценции) с матрицей окисла. В результате восстановления связи кремний–кислород излучается вышеупомянутая люминесцентная полоса [8].

Изучению люминесценции кремния посвящено значительное количество экспериментальных исследований. В большинстве из них методом фотолюминесценции исследовались спектры в ИК-области [9–14]. Спектры состояли из полосы собственной люминесценции в диапазоне от 0.8 мкм до 1.27 мкм (1.15–0.06 эВ) и нескольких узких линий. Эти линии обусловлены наличием примесных центров и дефектов, которые образовались в результате различного рода воздействий на образец (облучение ионами [9, 12], электронами [10, 11], нейтронами и гамма-квантами [14], температурного отжига, раскола [15]). Вместе с тем, в последнее время, при проведении исследований по фотолюминесценции пористого кремния была обнаружена широкая полоса в видимой области спектра с максимумом при длине волны 690 нм, которая обусловлена наличием кластеров, образовавшихся в процессе создания пористого слоя [16].

Так как окись кремния прозрачна как в ультрафиолетовой, так и в видимой области спектра, то в люминесценцию структуры Si–SiO<sub>2</sub> существенный вклад может вносить излучение от Si. В настоящей работе исследовалась возможность обнаружения оксидного слоя, образовавшегося естественным путем на поверхности Si, а также изучалась ионOLUMИНЕСЦЕНЦИЯ кремния в ближнем ультрафиолетовом и видимом диапазоне длин волн.

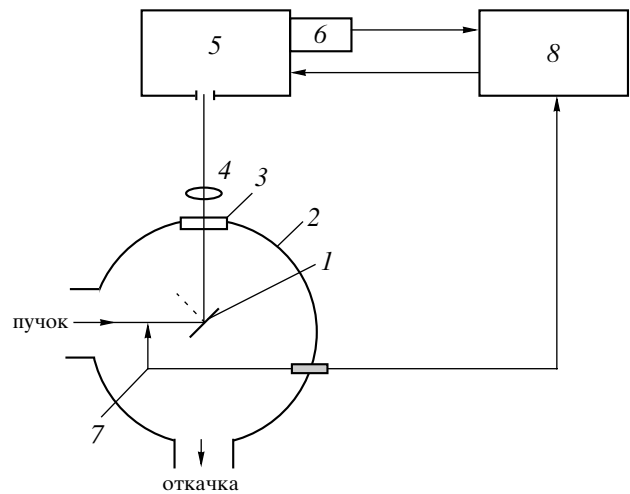
## ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследования ионolumинесценции проводились на экспериментальной установке, схематически изображенной на рис. 1. Исследуемый образец кремния *1* помещался в вакуумную камеру *2*, давление остаточных газов в которой было не выше, чем  $10^{-4}$  Па. Вакуум создавался и поддерживался безмасляной системой откачки с использованием магниторазрядного насоса типа НМД-0.4-1. Предварительное разрежение создавалось форвакуумным насосом типа НВПР с азотной ловушкой, что исключало попадание вакуумного масла в камеру.

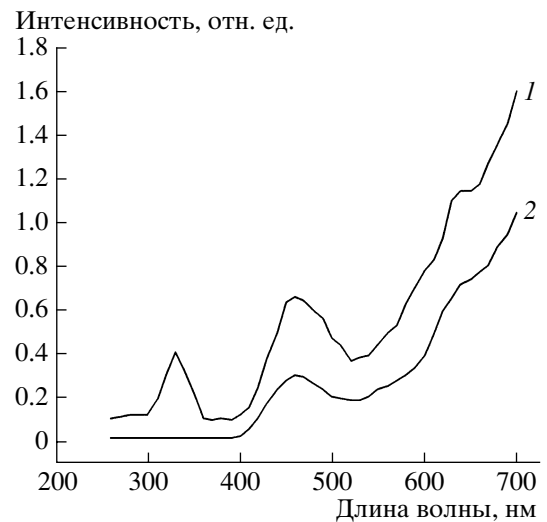
Люминесценция образца возбуждалась пучком протонов с электростатического ускорителя. Ускоритель позволял получать пучки ионов с энергией от 0.8 до 3.0 МэВ и плотностью тока на мишени не более  $50 \text{ мкА/см}^2$ . Мишень устанавливалась под углом  $45^\circ$  к направлению пучка. Исследовались образцы кремния двух типов: с шероховатой и полированной поверхностями и толщинами, существенно превышающими пробег иона в веществе. Люминесцентное излучение с поверхности образца через кварцевое окно *3* проецировалось кварцевым конденсором *4* на входную щель монохроматора *5* типа МДР-23 и преобразовывалось в электрический сигнал фотоэлектрическим умножителем *6* типа ФЭУ-100. Оптический сигнал исследовался в диапазоне длин волн от 260 нм до 700 нм. Направление пучка и ось оптической системы во всех экспериментах составляли угол  $90^\circ$ . Одновременно со световым сигналом измерялся и ток пучка с неподвижного зонда *7*. Регистрация и обработка этих сигналов, а также управление работой монохроматора осуществлялось модернизированным спектральным вычислительным комплексом *8* типа КСВУ-23. Калибровка оптического тракта проводилась по накальной вольфрамовой спектральной лампе СИ10-300У. Спектры люминесценции корректировались по спектральной чувствительности и нормировались на ток пучка.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Во всем исследуемом диапазоне энергий протонов спектральная интенсивность люминесцентного излучения для шероховатого образца была выше, чем для полированного. На рис. 2 приведен спектр ионolumинесценции шероховатого (кривая *1*) и полированного (кривая *2*) образцов при облучении их протонами с энергией 1.6 МэВ. Спектр состоит из трех широких полос с максимумами в районах длин волн 326–328 нм, 460 нм и 650 нм, а также полосы, интенсивность которой непрерывно нарастала с увеличением длины волны во всем исследуемом диапазоне спектра. Эта последняя полоса начиналась с 380 нм и была наиболее интенсивной. С ростом энергии протонов



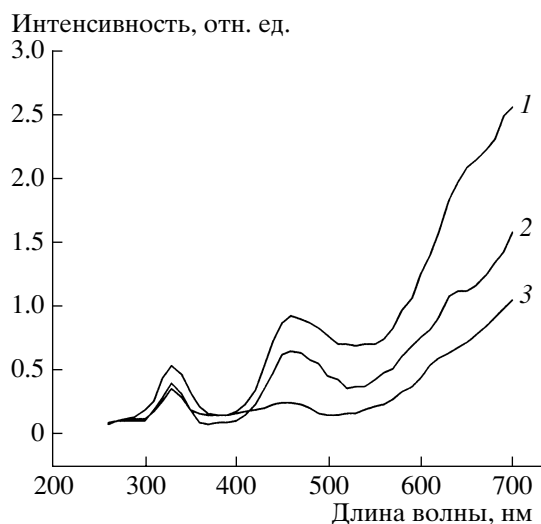
**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: *1* – образец, *2* – вакуумная камера, *3* – кварцевое окно, *4* – кварцевый конденсор, *5* – монохроматор, *6* – фотоэлектрический приемник, *7* – токовый зонд, *8* – вычислительный комплекс.



**Рис. 2.** Спектры ионolumинесценции кремния (энергия протонов 1.6 МэВ): *1* – шероховатый образец, *2* – полированный образец.

происходит увеличение светового выхода в данной полосе из неполированного образца (рис. 3). Это справедливо также и для полированного образца, но в этом случае интенсивность излучения несколько ниже (в нашем случае примерно в 1.3 раза).

Ионolumинесцентное излучение с максимумом на 326–328 нм ( $\sim 3.78 \text{ эВ}$ ) наблюдалось в спектре шероховатого образца в диапазоне энергий протонов от 0.8 до 2.4 МэВ (рис. 4). У полированного образца это излучение значительно меньшей интенсивности отчетливо наблюдалось лишь при энергии 2.4 МэВ. Эта полоса имеет ширину на полувысоте, равную 36 нм. С ростом энергии

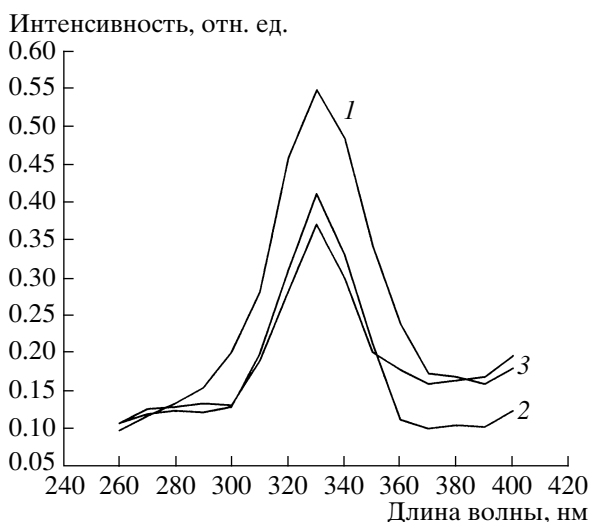


**Рис. 3.** Спектры ионолюминесценции шероховатого образца кремния для различных энергий протонов: 1 – 0.8 МэВ, 2 – 1.6 МэВ, 3 – 2.4 МэВ.

протонов интенсивность излучения в ней увеличивается.

Полоса с максимумом на длине волны 460 нм (2.7 эВ) хорошо выражена на фоне наиболее интенсивной полосы и присутствует во всех спектрах ионолюминесценции шероховатого образца (рис. 3). Для полированного образца ее интенсивность меньше (рис. 2, кривая 2). Мощность излучения этой полосы падает с ростом энергии протонов (рис. 5). Наиболее явно она выражена в диапазоне энергий 0.8–1.6 МэВ (рис. 3 и 5).

Ионолюминесцентное излучение с максимумом на длине волны 650 нм слабо различимо на

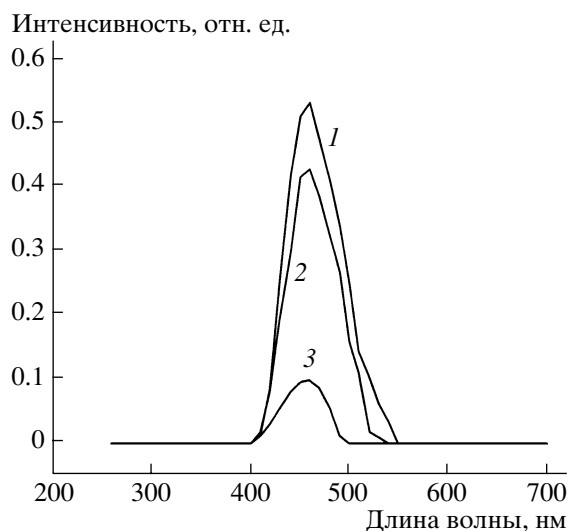


**Рис. 4.** Спектры ионолюминесцентного излучения в полосе с максимумом на длине волны 326 нм для шероховатого образца кремния при различных энергиях протонов: 1 – 2.4 МэВ, 2 – 1.6 МэВ, 3 – 0.8 МэВ.

фоне непрерывно нарастающей полосы. Ее поведение для шероховатого и полированного образцов с изменением энергий ионов аналогично полосе с максимумом на 460 нм.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Самая мощная полоса, интенсивность которой с увеличением длины волны возрастает, является, по-видимому, коротковолновым краем полосы собственной люминесценции кремния. Она наблюдалась рядом авторов в ИК-области при исследовании фотолюминесценции Si [9, 11]. В то же время это излучение не наблюдалось при исследовании электролюминесценции [1, 6] и катодолюминесценции [2–5] систем Si–SiO<sub>2</sub>. Она возбуждалась при облучении обоих образцов протонами во всем диапазоне исследованных энергий. Ее интенсивность зависит от состояния поверхности образца: для шероховатой поверхности световой выход излучения в среднем в 1.3 раза выше, чем для полированной. Это соотношение для различных энергий первичного пучка изменялось в пределах от 1.28 до 1.31, что находится в пределах ошибок эксперимента. В области длин волн 400–700 нм кремний практически непрозрачен. Расчеты, основанные на оптических постоянных кремния, взятых из источника [17], показали, что глубина скин-слоя не превышает 0.07 мкм и 0.98 мкм для длин волн 386 нм и 620 нм, соответственно. Длина пробегов исследуемых энергий, рассчитанная согласно [18], составляла 12.4 мкм (0.8 МэВ) и 65.5 мкм (2.4 МэВ), что значительно больше глубины скин-слоя. Кроме того, энергетические потери  $dE/dx$  в этой области энергий уменьшаются с ростом скорости иона  $v$  согласно формуле Бете–



**Рис. 5.** Спектры ионолюминесцентного излучения в полосе с максимумом на длине волны 460 нм для шероховатого образца кремния при различных энергиях протонов: 1 – 0.8 МэВ, 2 – 1.6 МэВ, 3 – 2.4 МэВ.

Блоха:

$$-dE/dx = (4\pi Z_1^2 e^4 / m v^2) Z_2 N \ln(2m v^2 / I),$$

где  $m$ ,  $e$  – масса и заряд электрона,  $Z_1$  – заряд падающей частицы,  $Z_2$  – заряд атомов тормозящей среды,  $N$  – плотность атомов вещества,  $I$  – средний потенциал возбуждения атомов тормозящей среды [19]. Следовательно, рост светового выхода с уменьшением энергии протона можно объяснить увеличением энергетических потерь, которые идут на возбуждение центров генерации излучения в узком приповерхностном слое, откуда свет может выйти наружу.

Наличие полос с максимумами на длинах волн 460 нм и 650 нм связано с существованием окисной пленки на поверхности кремния. Такие же полосы наблюдались при изучении фотолюминесценции, катодолуминесценции и электролюминесценции структур Si–SiO<sub>2</sub> [1–7]. Подавляющее большинство авторов считает, что источником излучения первой полосы является рекомбинация короткоживущих дефектов – разорванных кремний–кислородных связей, а второй – нестиковый кислород. Однако динамика процесса генерации и возбуждения дефектов для указанных выше структур при бомбардировке ионами существенно отличается от известного для случая воздействия электрического поля. При электролюминесценции наиболее интенсивной полосой является полоса с максимумом на 650 нм (1.9 эВ), источником которой считают нестиковый кислород, следующей по интенсивности – полоса с максимумом на 280–290 нм (4.4–4.3 эВ), которую связывают с кислородной вакансией, а наименее интенсивная полоса имеет максимум на 460 нм (2.7 эВ). Подобные же результаты получены в ряде исследований по катодолуминесценции [3–5] с той лишь разницей, что интенсивность голубой полосы (460 нм) была несколько больше или порядка ультрафиолетовой (280–290 нм).

Кроме того, возбуждение излучения с максимумом 460 нм было возможно только тогда, когда толщина окисной пленки превышала 40–50 нм. В нашем случае полоса с максимумом на 460 нм генерируется в тонкой окисной пленке, которая образовалась естественным путем и имела толщину порядка нескольких атомных слоев. Полоса с максимумом на 650 нм была существенно менее интенсивна, чем голубая, а ультрафиолетовое излучение (с максимумом на 280 нм) было неразличимо на фоне других сигналов. Спектр, у которого интенсивность люминесцентной полосы с максимумом на 460 нм существенно превышает интенсивность полос на 650 нм и 280 нм, характерен для люминесценции кварца при различных типах возбуждения [20, 21]. В случае облучения SiO<sub>2</sub> быстрыми ионами основным источником генерации и возбуждения дефектов в поверхност-

ном слое является энергия иона, которую он теряет за счет электронного торможения [22]. На основании наших экспериментальных результатов очевидно, что этот механизм действует и в случае облучения естественного окисленного кремния быстрыми протонами. Подтверждением этому факту является нарастание интенсивности в полосе с максимумом на 460 нм при уменьшении энергии протона. В этом случае энергетические потери в окисном слое возрастают. Эта полоса может быть использована для определения наличия пленки на поверхности кремния. Наиболее оптимальным диапазоном энергий для этого являются 0.8–1.6 МэВ. В этом случае отношение интенсивности в полосе с максимумом на 460 нм к фоновым значениям максимально.

Зависимость светового выхода в этой полосе от шероховатости поверхности может быть связана с двумя факторами: во-первых, разветвленная (шероховатая) поверхность способствует образованию более толстой окисной пленки; во-вторых, шероховатая поверхность увеличивает площадь границы, на которой происходит трансформация твердотельных возбуждений в электромагнитную волну, кроме того, она может оказаться дополнительным источником радиационного распада возбуждений в окисном слое (шероховатость поверхности может способствовать дополнительному выходу частиц и квазичастиц из Si в SiO<sub>2</sub>).

Механизм генерации полосы с максимумом на 326–328 нм остается неясным. Кремний непрозрачен для данного диапазона света, поскольку глубина скин-слоя, рассчитанная по данным [17], не превышает 10<sup>-2</sup> нм. В этом случае регистрируется только излучение, возникающее на поверхности или в узкой приповерхностной области. Источником его не может быть собственный или примесный дефект. Так как при увеличении скорости протона количество энергии, теряющееся в приповерхностном слое, уменьшается, то интенсивность излучения расположенных в этой области центров должна также уменьшаться [18], а в эксперименте все происходит наоборот. Источником этого излучения не может быть окисная пленка, так как у кварца при ионной бомбардировке нет такой люминесцентной полосы. Это излучение не может быть также тормозным или переходным. Для этого необходимо, чтобы пропускающая способность материала в данном диапазоне длин волн существенно изменялась [23]. Оптические постоянные кремния не имеют особенностей (например, связанных с межзонными переходами) в указанном выше диапазоне длин волн [17].

По поводу люминесцентного излучения с максимумом на 326–328 нм, природу которой пока не удалось выяснить, хочется сделать несколько замечаний. Во-первых, на генерацию этой полосы влияет состояние поверхности: на шероховатом

образце излучение возбуждается намного лучше, чем на полированном. Во-вторых, люминесцентная полоса с максимумом на 326–328 нм наблюдалась при облучении ионами ряда металлических образцов: при бомбардировке массивного медного образца ионами водорода и гелия [24] и с тыльной стороны алюминиевой фольги при воздействии на нее протонами [25].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была изучена ионoluminesценция полированного и шероховатого образцов кремния в процессе облучения протонами мегаэлектронвольтовых энергий. Наиболее интенсивной в спектре оказалась полоса, которая являлась коротковолновым краем собственной люминесценции кремния. Природу полосы с максимумом на 326–328 нм определить не удалось. Интенсивность этого излучения возрастает с увеличением энергии налетающего иона и зависит от состояния поверхности. Источником излучения с максимумом на 460 нм и 650 нм являются собственные дефекты в пленке SiO<sub>2</sub>, образованной естественным путем на поверхности мишеней. По люминесцентному излучению на длине волны 460 нм можно уверенно определять наличие оксидной пленки толщиной в несколько атомных слоев при соответствующем выборе энергии протонов. В нашем случае оптимальный энергетический диапазон был от 0.8 до 1.6 МэВ. Шероховатый образец был более интенсивным излучателем в этом диапазоне длин волн, чем полированный.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барабан А.П., Булавинов В.В., Коноров П.П. Электроника слоев SiO<sub>2</sub> на кремнии Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1988. 304 с.
2. Kayata H. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. № 4. P. 2228.
3. Koyama H., Matsubara K., Mouri M. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. № 12. P. 5380.
4. Пандур А.П., Слоцениец Э.А., Эрнштейнс Р.В. // Микроэлектроника. 1984. Т. 13. Вып. 1. С. 89.
5. Пандур А.П., Слоцениец Э.А., Тарантов Ю.А., Булованов В.В. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физич. и химич. наук. 1983. № 1. С. 50.
6. Барабан А.П., Климов И.В., Теношвили Н.И. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 17. С. 44.
7. Барабан А.П., Климов И.В., Крупинин А.Л. // Вест. ЛГУ. Физика, химия. 1984. № 16. С. 93.
8. Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO<sub>2</sub>. Рига: Знание, 1985. 244 с.
9. Мудрый Л.В., Патук А.И., Шакин И.А. // ФТП. 1991. Т. 25. № 8. С. 1459.
10. Noonan I.R., Kirkpatrick C.G., Steetman B.G. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. № 7. P. 310.
11. Thonke K., Teschner A., Sauer R. // Solid. State Commun. 1987. V. 61. № 4. P. 241.
12. Мудрый Л.В., Патук А.И., Шакин И.А. // ЖПС. 1981. Т. 55. № 4. С. 582.
13. Дроздов Н.А., Козюциц Н.М., Патрин А.А. // ЖПС. 1989. Т. 51. № 6. С. 915.
14. Коршунов Ф.П., Соболев Н.А., Шераухов В.А. // ЖПС. 1989. Т. 51. № 2. С. 248.
15. Haneman D., McAlpine N. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 6. P. 758.
16. Xie Y.H., Wilson W.L., Ross F.M. et al. // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. № 5. P. 2403.
17. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова У.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1984. 216 с.
18. Немец О.Ф., Гофман Ю.В. Справочник по ядерной физике. Киев: Наук. думка, 1975. 414 с.
19. Калашиников Н.П., Ремизович В.С., Рязанов М.И. Столкновения быстрых заряженных частиц в твердых телах. М.: Атомиздат, 1980. 272 с.
20. Калантарьян О.В., Кононенко С.И., Муратов В.И. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1992. № 5. С. 45.
21. Tanabe T., Omori A., Fujivara M. // J. Nucl. Mater. 1998. 258–263, p. 1914.
22. Abu-Hassan L.I., Townsend P.D., Webb R.P. // Nucl. Instrum. and Methods. Phys. Res. B. 1987. V. 19/20. P. 927.
23. Boersch H., Dobberstein P., Fritzsche D., Sauerbrey G. // Z. Phys. 1965. B. 187. № 2. S. 97.
24. Kerkdijk C., Thomas E.W. // Physica. 1973. V. 63. № 3. P. 577.
25. Kalantaryan O.V., Kolesnik V.T., Kononenko S.I. et al. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 1996. V. 117. P. 68.

## Possibility of Oxide Film Detection on Silicon Surface

V. I. Karas', O. V. Kalantaryan, S. I. Kononenko, V. I. Muratov

This paper presents the study of silicon luminescence induced by 0.8–2.4 MeV proton beam. Ion luminescence spectra in a wavelength range of 250–700 nm consist of several broad bands which haven't a thin structure. The band which was identified as the short-wave wing of own silicon luminescence is the most intensive. The band origin with maximum at 326–328 nm wasn't determined. This band intensity rises with the increase of bombarding ion energy and depends on surface conditions. The well-known bands of SiO<sub>2</sub> luminescence were observed at certain surface conditions bombarding particle energy. It is possible to detect the thin oxide layers on silicon surface at certain bombarding particle energies. This optimum energy range was determined. The method has a high sensitivity and can be applied to silicon surface monitoring.