

Структура, примесный состав и фотолюминесценция механически полированных слоев монокристаллического кремния

© Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Н.М. Хуснуллин*, Е.И. Теруков**, В.Х. Кудоярова**, Г.Н. Мосина**, Б.А. Андреев***, Д.И. Крыжков***

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук, 420029 Казань, Россия

* Казанский государственный университет, 420008 Казань, Россия

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

*** Институт физики микроструктур Российской академии наук, 603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: bayaz@kfti.knc.ru

Рассмотрено введение в монокристаллический кремний оптически активных дефектов (атомных кластеров, дислокаций, преципитатов) путем радиационных воздействий, пластической деформации или термической обработки как один из возможных подходов к созданию кремниевых структур, излучающих в ближней ИК-области. Дефекты вводились в кремний с помощью традиционной механической полировки пластин. Трансформация дефектной структуры и примесный состав нарушенных слоев кремния в процессе термического отжига (ТО) кристалла исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской флуоресценции. Оптические свойства дефектов исследовались с помощью фотолюминесценции (ФЛ) в ближней ИК-области при 77 К. Показано, что в результате ТО при температурах 850–1000°С имеет место трансформация дефектов, полученных при механической полировке, в дислокации и дислокационные петли, а также формирование преципитатов SiO₂. В зависимости от температуры отжига в спектрах ФЛ преобладает вклад от окисных преципитатов либо дислокаций, декорированных атомами меди, геттерированными из объема кристалла.

Работа выполнена при поддержке программы Отделения физических наук РАН „Новые материалы и структуры“ и программы „Фундаментальные исследования и высшее образование“ (BRHE REC-007).

Несмотря на то что монокристаллический кремний является основным материалом микроэлектроники, он малоприменим для создания светоизлучающих структур вследствие своей не прямой зонной структуры и низкой вероятности излучательных переходов. Перспектива интеграции на одном кристалле Si микро- и оптоэлектронных приборов способствует интенсивному развитию в последние 10–15 лет нового направления исследований (кремниевая оптоэлектроника), нацеленного на формирование кремниевых структур, излучающих в видимой и ближней ИК-областях, и на их интеграцию с существующими микроэлектронными приборами [1].

Одним из подходов к формированию кремниевых структур, излучающих на коммуникационных длинах волн (1.3 и 1.55 μm), является введение в Si различных видов дефектов (точечных, линейных и объемных). К точечным дефектам относятся центры, состоящие из атомов кремния и примесных атомов (кислород и углерод), образующиеся в результате облучения кристаллов Si потоками высокоэнергетических частиц (γ-кванты, электроны, нейтроны) [2]. Примерами оптически активных радиационных дефектов являются комплексы из междоузельных (*i*) и узельных (*s*) атомов углерода (C_iC_s) и кислорода (C_iO_i), излучающие в области 1.3 и 1.6 μm соответственно. Первый кремниевый светодиод, использующий дефекты в качестве центров излучательной рекомбинации, был продемонстрирован в работе [3].

В середине 90-х годов сообщалось об изготовлении кремниевых светодиодов, в которых протяженные дефекты (дислокации) вводились при пластической деформации либо с помощью лазерного плавления кристалла Si [4,5]. Установлено также, что введение объемных дефектов в Si (преципитатов диоксида кремния — SiO₂) в процессе многоступенчатой и длительной термообработки сопровождается генерацией фотолюминесценции (ФЛ) в ближней ИК-области (0.78–0.86 eV) [6,7].

Несмотря на многообразие методов введения дефектов в Si, традиционная механическая обработка кремниевых пластин (шлифовка и полировка) не применялась ранее для введения протяженных дефектов и исследования их люминесцентных свойств в процессе последующих термообработок. Недавно нами сообщалось об обнаружении интенсивного сигнала ФЛ с максимумом при 0.83 eV (1.5 μm), возникающего в результате термообработки пластины *n*-Si (100), предварительно подвергнутой механической полировке с обратной (нерабочей) стороны [8].

Предполагалось, что вероятной причиной возникновения данного сигнала ФЛ является декорирование протяженных дефектов, генерированных механической обработкой, атомами переходных металлов (Cu, Ni, Fe) или кислорода, присутствующих в исходных кристаллах Si на уровне концентраций < 10¹⁴ и ~ 10¹⁸ cm⁻³ соответственно. Ранее сообщалось о влиянии металлических

примесей, декорирующих дефекты, на спектры дислокационной ФЛ (серия линий $D1-D4$) [9,10]. Поэтому в данной работе исследовалась взаимосвязь ФЛ механически полированных и термически отожженных слоев Si со структурой и примесным составом нарушенных слоев.

1. Эксперимент

В настоящей работе использовались механически полированные с обратной стороны пластины n -Cz-Si (100) с сопротивлением $4-5 \Omega \cdot \text{см}$. Термический отжиг (ТО) кристаллов проводился в азотной среде при температурах $T_1 = 850^\circ\text{C}$ и $T_2 = 1000^\circ\text{C}$ в течение $20-60 \text{ min}$ с последующим медленным охлаждением. Структура нарушенного слоя до и после ТО исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) как вблизи поверхности Si, так и на глубине $\sim 7 \mu\text{m}$ после химического удаления слоя. Примесный состав приповерхностных слоев Si для атомов с $Z > 20$ исследовался методом рентгеновской флуоресценции (РФ). ФЛ нарушенных слоев Si до и после ТО измерялась при 77 K с помощью Фурье-спектрометра WOMEM, оснащенного охлаждаемым германиевым детектором.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* представлено ПЭМ-изображение микроструктуры нарушенного слоя Si на обратной стороне пластины вблизи поверхности. Видно, что поверхность Si испещрена полосами и царапинами шириной около $0.5 \mu\text{m}$, индуцированными финишной механической полировкой микропорошками окиси хрома со схожей зернистостью. Толщина нарушенного слоя Si составляет $1-1.5 \mu\text{m}$. ПЭМ-исследование после химического травливания слоя Si толщиной около $7 \mu\text{m}$ не обнаруживало следов механических повреждений, вызванных полировкой на данной глубине (на рисунке не показано). При этом наблюдались лишь ямки травления квадратной формы, связанные с присутствием в исходном кристалле дислокаций с плотностью около 10^3 cm^{-2} .

Термообработка кристалла Si при температуре $T_1 = 850^\circ\text{C}$ приводила к существенному изменению дефектной структуры нарушенного слоя (рис. 1, *b*). При этом на месте царапин остаются их следы, в которых присутствуют дислокации разной длины ($100-450 \text{ nm}$) и дислокационные петли размером $40-50 \text{ nm}$. Плотность петель и дислокаций составляет $\sim 4 \cdot 10^8$ и $\sim 3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Более глубокие царапины являются источником повышенной концентрации дислокаций.

Помимо образования дислокационных структур на месте царапин наблюдается формирование частиц округлой формы с размерами около $0.2 \mu\text{m}$, являющихся выделениями второй фазы. Данные электронной микродифракции свидетельствуют о появлении на дифракционной картине дополнительных точечных рефлексов, расшифровка которых показала, что они принадлежат

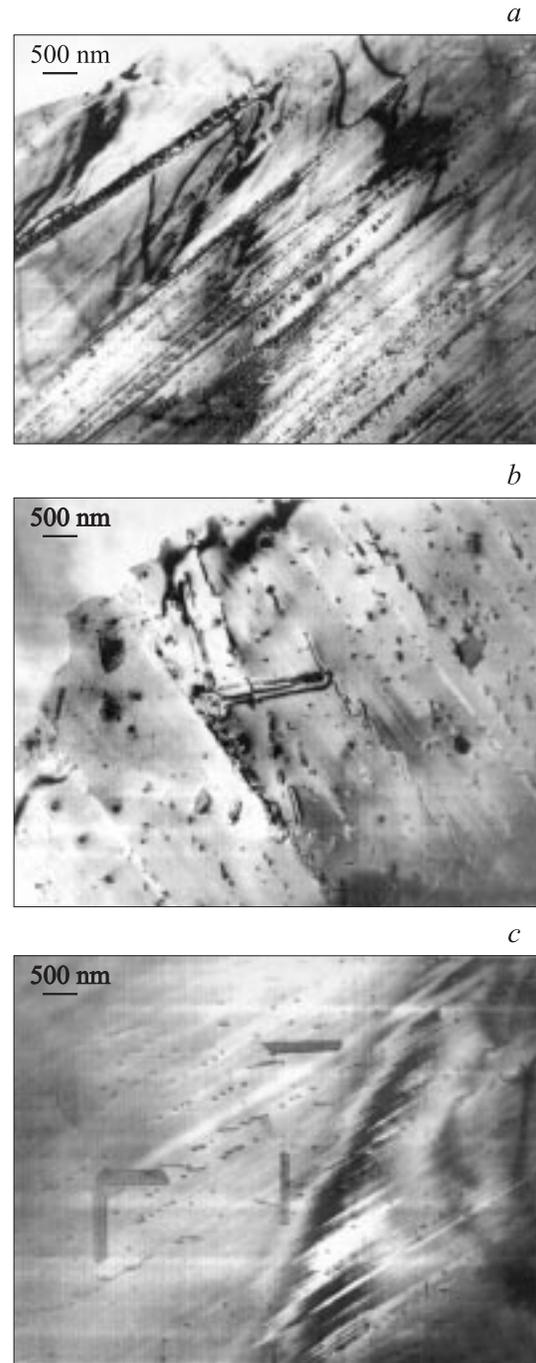


Рис. 1. Светлопольное ПЭМ-изображение (в плане) приповерхностного слоя кремния, подвергнутого механической полировке (*a*) и последующему термическому отжигу в течение 20 min при 850 (*b*) и 1000°C (*c*).

фазе α -SiO₂ (кристобалит). Преципитация кислорода в Si в виде частиц SiO₂ при повышенных температурах обработки ($> 800^\circ\text{C}$) связана с его пересыщением вследствие значительного превышения концентрации кислорода в Si ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) над его равновесной растворимостью ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) при таких температурах. Плотность частиц SiO₂ в приповерхностной области Si

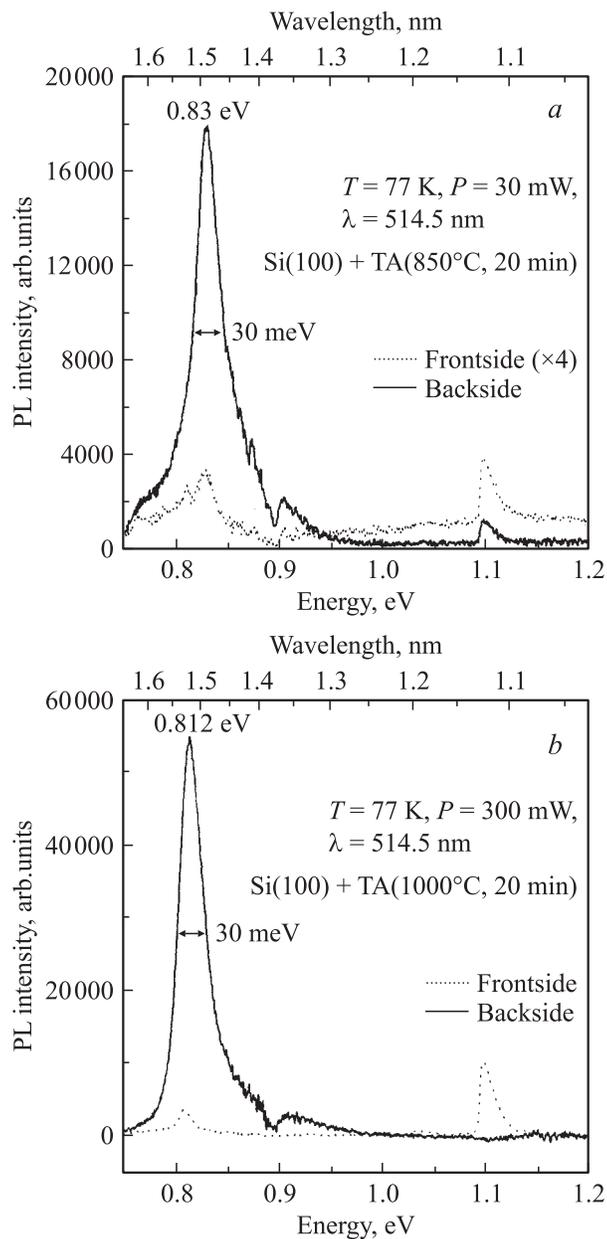


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции кремния, подвергнутого механической полировке и термическому отжигу в течение 20 min при температуре 850 (a) и 1000°C (b). Спектры сняты как с лицевой, так и с обратной стороны пластины. Провал в спектрах при 0.9 eV связан с поглощением излучения кварцевым окном дьюара.

составляет около 10^8 cm^{-2} . В то же время в более глубоких областях кристалла ($\sim 7 \mu\text{m}$ от поверхности) плотность частиц SiO_2 значительно выше ($\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$), а их размеры несколько меньше (50–150 nm).

Отжиг кристалла Si при температуре $T_2 = 1000^\circ\text{C}$ (рис. 1, c) приводил к дальнейшему улучшению структурного состояния нарушенного слоя (следы от царапин менее заметны). При этом плотность петель и дислокаций несколько уменьшалась до $3 \cdot 10^8$ и 10^8 cm^{-2} соответ-

ственно при укрупнении петель до $0.2 \mu\text{m}$. Наблюдалось также появление дефектов упаковки при плотности около 10^7 cm^{-2} , характерных для распада пересыщенного твердого раствора кислорода в Si, выращенном по методу Чохральского. Заметим, что на рисунке практически отсутствуют частицы SiO_2 , тогда как в более глубоких слоях Si их плотность остается на прежнем уровне ($\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$) при дальнейшем сокращении их размеров до 30–50 nm. Это может быть объяснено эффектом обеднения приповерхностных слоев Si кислородом, которое наблюдается при повышенных температурах отжига ($\geq 1000^\circ\text{C}$) [11].

Исследование примесного состава Si до и после ТО методом РФ позволило обнаружить повышенное содержание меди в нарушенном слое после ТО. До ТО характеристическая линия меди (CuK_α при $E = 8 \text{ keV}$) на обеих поверхностях Si не детектировалась. После ТО при $T_1 = 850^\circ\text{C}$ в спектрах РФ (в настоящей работе не приводятся) наблюдалось появление линии CuK_α , интенсивность которой была выше с обратной (нарушенной) стороны пластины. После ТО при $T_2 = 1000^\circ\text{C}$ интенсивность линии CuK_α с дефектной стороны увеличилась. Повышенное содержание меди в дефектном слое Si объясняется ее геттерированием из объема кристалла в процессе ТО. Извлечение технологических примесей (Cu, Ni, Fe) из активных (приборных) областей кристалла Si путем механического повреждения его обратной стороны и формирование оксидных преципитатов в объеме кристалла при его термообработке являются одним из наиболее широко используемых на практике методов геттерирования фоновых примесей [12].

На рис. 2 показаны спектры ФЛ механически полированных и термически отожженных слоев Si, снятые с лицевой и обратной сторон пластины. После ТО при $T_1 = 850^\circ\text{C}$ (рис. 2, a) в обоих спектрах видна линия ФЛ с максимумом при 0.83 eV ($1.5 \mu\text{m}$), интенсивность которой значительно выше с обратной стороны пластины. Кроме того, в спектрах присутствует сигнал собственного излучения Si при 1.1 eV, интенсивность которого выше с лицевой (химически полированной) стороны пластины. Отжиг Si при $T_2 = 1000^\circ\text{C}$ (рис. 2, b) приводит к сдвигу максимума дефектной линии к 0.808–0.812 eV, т.е. к положению дислокационной линии D1 при криогенных температурах [4,5]. При этом форма линии становилась несимметричной, появлялся хвост с коротковолновой стороны, а интенсивность сигнала с обратной стороны значительно возрастала при одновременном исчезновении сигнала от Si при 1.1 eV.

Таким образом, в процессе термообработки кристалла Si имеет место трансформация дефектной структуры нарушенного слоя, сопровождающаяся образованием дислокационных структур и оксидных преципитатов, которые декорируются атомами меди из объема кристалла. Трансформация дефектов в процессе отжига сказывается на спектрах ФЛ, в которых превалирует вклад того или иного дефекта (частицы SiO_2 или дислокации) в зависимости от температуры отжига. Важную роль в

появлении интенсивной ФЛ с обратной стороны пластины играет декорирование дефектов атомами меди, концентрация которых связана с концентрацией дефектов, возникающих в процессе механической полировки.

Список литературы

- [1] L. Pavesi. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, R1169 (2003).
- [2] М.В. Бортник, В.Д. Ткачев, А.В. Юхневич. *ФТП* **1**, 353 (1967).
- [3] L.T. Canham, K.G. Barraclough, D.J. Robbins. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1509 (1987).
- [4] V.V. Kveder, E.A. Steinman, S.A. Shevchenko, H.G. Grimmeiss. *Phys. Rev. B* **51**, 10 520 (1995).
- [5] E.O. Sveinbjorsson, J. Weber. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2686 (1996).
- [6] S. Binetti, S. Pizzini, E. Leoni, R. Somaschini, A. Castaldini, A. Cavallini. *J. Appl. Phys.* **92**, 2437 (2002).
- [7] A.J. Kenyon, E.A. Steinman, C.W. Pitt, D.E. Hole, V.I. Vdovin. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, S2843 (2003).
- [8] Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Б.А. Андреев, Д.И. Крыжков, Е.И. Теруков, В.Х. Кудоярова. *ФТП* **37**, 1427 (2003).
- [9] V. Higgs, E.C. Lightowers, G. Davies, F. Schaffler, E. Kasper. *Semicond. Sci. Technol.* **4**, 593 (1989).
- [10] V. Higgs, M. Goulding, A. Brinklow, P. Kightley. *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1369 (1992).
- [11] T.J. Magee, C. Leung, H. Kawayoshi, B.K. Furman, C.A. Evans, jr. *Appl. Phys. Lett.* **39**, 631 (1981).
- [12] A.A. Istratov, H. Hieslmair, E.R. Weber. *Appl. Phys. A* **70**, 489 (2000).