

05.2;07.2;13.3;15.2

Идентификация парамагнитных центров спин-зависимой рекомбинации на поверхности пластин кремния

© Л.С. Власенко, И.С. Федосов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Leovlas@solid.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 19 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 19 декабря 2023 г.

Принято к публикации 24 декабря 2023 г.

Методами спин-зависимой рекомбинации и детектирования резонансного изменения микроволновой фотопроводимости зарегистрированы и исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса центров на поверхности пластин кремния с ориентациями (111), (110) и (100), не подвергнутых термическому окислению, после их естественного окисления на воздухе. Обсуждены оптимальные экспериментальные условия регистрации спектров с чувствительностью на порядок больше, чем в случае обычного метода электронного парамагнитного резонанса.

Ключевые слова: кремний, поверхностные центры, электронный парамагнитный резонанс.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.09.57559.19849

Научная информация о структуре и свойствах поверхностных центров в полупроводниках и центров на границе окисел/полупроводник [1,2] важна для технологии изготовления полупроводниковых приборов и режимов их эксплуатации, так как такие центры существенно влияют на процессы рекомбинации носителей, параметры различных полупроводниковых приборов и процессы их деградации. Основным методом исследования таких центров является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволяющий не только установить их микроструктуру, но и изучать поведение центров при различных обработках поверхности [3–6]. Однако метод ЭПР требует довольно высокой поверхностной плотности парамагнитных центров (порядка $10^{12}–10^{13} \text{ cm}^{-2}$), которая достигается при высокотемпературном ($600–800^\circ\text{C}$) окислении поверхности кремния [3]. В ЭПР-экспериментах обычно используются образцы, составленные из 10–20 тонких пластин кремния, а также накопление спектров при многократном прохождении магнитного резонанса [3,6]. Были обнаружены и детально исследованы спектры ЭПР центров со спином $S = 1/2$, такие как центры P_b на поверхности (111) и центры P_{b0} и P_{b1} на поверхности (100), связанные с оборванными связями атомов кремния на границе Si/SiO₂ [5].

Значительное (на несколько порядков) увеличение чувствительности метода ЭПР было продемонстрировано при использовании методов регистрации спектров ЭПР по резонансному изменению микроволновой фотопроводимости кристаллов [7] с применением эффектов спин-зависимой рекомбинации (СЗР). В тонких ($100–300 \mu\text{m}$) пластинах чистого высокоомного кремния длина свободного пробега фотовозбужденных носителей сравнима с толщиной пластин, и их рекомбинация определяется в основном поверхностными

центрами. Изменение спинового состояния этих центров при магнитном резонансе сокращает время жизни неравновесных носителей, что приводит к уменьшению микроволновой фотопроводимости, детектируемой по поглощению электрической компоненты микроволнового поля в объеме кристалла и увеличению добротности резонатора ЭПР-спектрометра. С использованием этой методики были обнаружены новые центры рекомбинации (P_m -центры) на (100)-поверхности кремния [8]. Эксперименты по детектированию спектров СЗР–ЭПР центров рекомбинации на поверхностях (111) и (110) пластин кремния ранее не проводились.

В настоящей работе изложены результаты исследования спектров СЗР–ЭПР поверхностных центров в пластинах кремния с ориентациями (111), (110) и (100), не подвергнутых высокотемпературному окислению, когда с помощью традиционного метода ЭПР спектры поверхностных центров не наблюдаются.

Эксперименты проводились с образцами кремния, вырезанными из промышленных пластин кремния n - и p -типа с удельным сопротивлением $\rho \sim (2–3) \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ и толщиной $h \approx 0.25–0.3 \text{ mm}$. Регистрация спектров СЗР–ЭПР осуществлялась с помощью ЭПР-спектрометра трехсантиметрового диапазона с максимальной мощностью микроволнового поля 80 mW . Образцы размером $3.5 \times 8 \times h \text{ mm}$ с длинным ребром, направленным по оси кристалла $\langle 110 \rangle$, устанавливались вдоль оси цилиндрического резонатора в лучность магнитной компоненты микроволнового поля H_1 . Возбуждение фотопроводимости осуществлялось светом лампы накаливания мощностью 100 W . При этом также наблюдалось поглощение электрической компоненты E_1 свободными носителями, что проявлялось в уменьшении добротности резонатора при включении света. Для улучшения разрешения спектров СЗР–ЭПР сигналы ре-

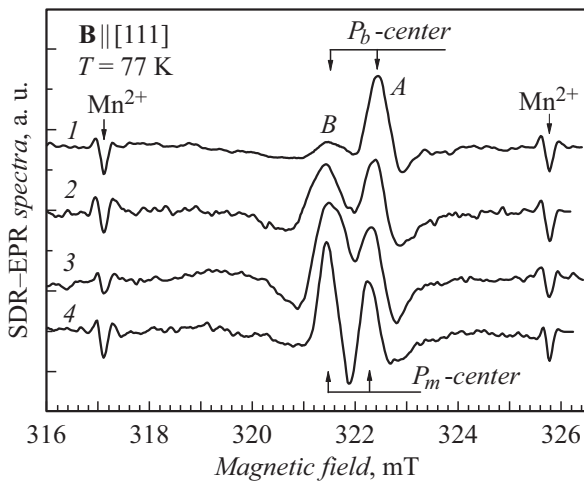


Рис. 1. Спектры СЗР–ЭПР центров рекомбинации P_b и P_m , зарегистрированные по изменению микроволновой фотопроводимости в пластинах кремния с различными ориентациями поверхности. Спектр 1 — (111), спектр 2 — (110), спектры 3 и 4 — (100) (3 — в исходном образце, 4 — после травления образца в HF). A и B — линии в спектрах P_b -центров. Показаны обычные сигналы ЭПР поглощения для двух из шести линий сверхтонкой структуры ионов Mn^{2+} в MgO .

гистрировались в виде второй производной поглощения по магнитному полю. Для калибровки магнитного поля использовались линии ЭПР ионов Mn^{2+} в MgO .

На рис. 1 показаны спектры СЗР–ЭПР центров рекомбинации на поверхностях (111), (110) и (100) при ориентации магнитного поля \mathbf{B} вдоль оси кристаллов $\langle 111 \rangle$. Следует отметить, что знаки линий СЗР–ЭПР противоположны знакам обычных линий ЭПР ионов Mn^{2+} в MgO , показанных на рис. 1, и соответствуют увеличению добротности резонатора ЭПР-спектрометра при магнитном резонансе, что свидетельствует об увеличении скорости рекомбинации возбужденных светом носителей и уменьшении фотопроводимости образцов, регистрируемой по поглощению электрической компоненты микроволнового поля E_1 . Кроме того, амплитуда сигналов СЗР–ЭПР линейно зависит от мощности микроволнового поля P вплоть до $P_{max} = 80 \text{ mW}$, в то время как амплитуда обычных сигналов ЭПР поглощения пропорциональна $P^{1/2}$ при малых уровнях мощности. Амплитуда сигналов СЗР–ЭПР сначала увеличивается с ростом интенсивности света, а затем уменьшается, что связано с уменьшением добротности резонатора ЭПР-спектрометра.

Для образцов с ориентациями поверхности (111) и (110) (спектры 1 и 2 на рис. 1 соответственно) спектры СЗР–ЭПР не наблюдаются сразу после обработки поверхности в HF в течение 1 min, что связано с пассивацией оборванных связей кремния атомами водорода [6]. Спектры восстанавливаются после 12–14 дней окисления на воздухе при комнатной температуре, когда слой окисла на поверхности составляет порядка

5 Å [9]. Травление поверхности (100) в HF не приводит к полному исчезновению спектра, а ведет только к его упрощению (спектры 3 и 4 на рис. 1). Это свидетельствует о различной природе центров рекомбинации на поверхности (100) в отличие от поверхностей (111) и (110) и проявляется в различии угловых зависимостей положения линий в спектрах при вращении образцов в магнитном поле.

Угловые зависимости положения линий A и B, показанных на рис. 1, представлены на рис. 2 линиями 1 и 2 соответственно. На поверхностях (111) и (110) Si/SiO₂ центрами рекомбинации являются P_b -центры, имеющие тригональную (C_{3v}) симметрию g -тензора вдоль оси $\langle 111 \rangle$. Сплошными линиями на рис. 2, a и b показаны рассчитанные зависимости для

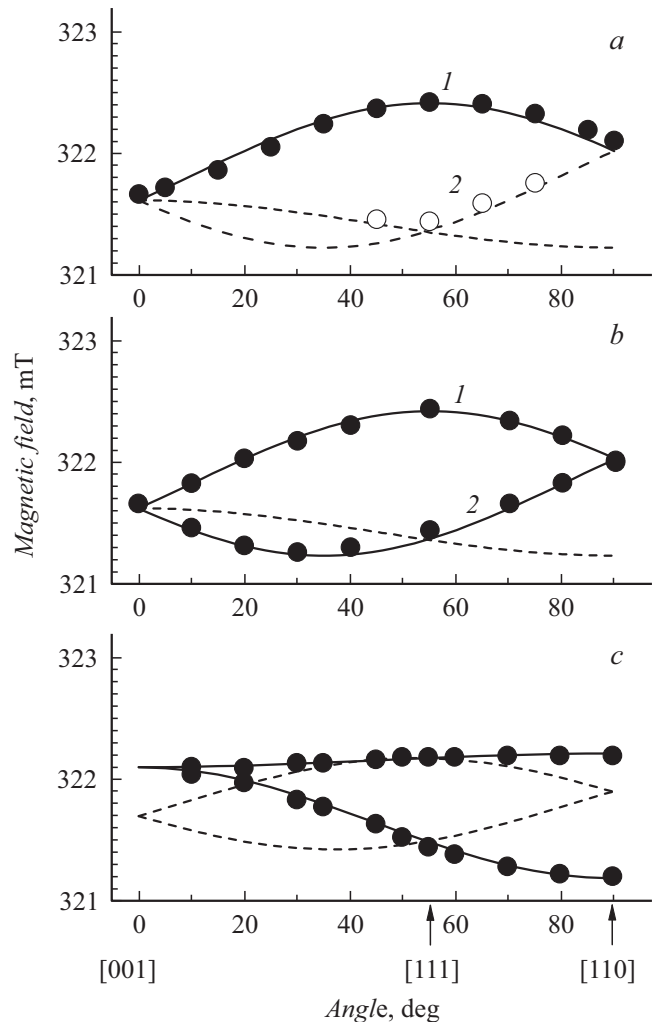


Рис. 2. Угловые зависимости положения линий в спектрах СЗР–ЭПР для пластины кремния с ориентациями поверхности (111) (a), (110) (b) и (100) (c). Точки — эксперимент, линии — рассчитанные зависимости для центров P_b (a, b) и P_m (c). Линии 1 и 2 соответствуют сигналам A и B P_b -центров, показанным на рис. 1. Штриховые линии отвечают эквивалентным ориентациям центров, которые наблюдались бы для центров в объеме кристаллов, но не наблюдаются на поверхности.

значений $g_{\parallel} = 2.00136$, $g_{\perp} = 2.0088$ [3]. На поверхности (111) Si/SiO₂ P_b -центры ориентированы преимущественно перпендикулярно поверхности, что соответствует наиболее интенсивной линии А на рис. 1 (спектр 1). На поверхности (110) P_b -центры ориентированы по двум направлениям $\langle 111 \rangle$ в плоскости (110), перпендикулярной поверхности. Это приводит к появлению двух линий в спектре СЗР–ЭПР. Угловая зависимость этих линий показана на рис. 2, *b*.

Центры рекомбинации на поверхности (100) имеют орторомбическую симметрию (C_{2v}), но наблюдаются только две линии, соответствующие центрам, ориентированным по двум взаимно перпендикулярным направлениям $\langle 110 \rangle$ на этой поверхности образца. Угловая зависимость положения этих линий при вращении образца в магнитном поле показана на рис. 2, *c* сплошными линиями. Основными центрами рекомбинации на (100)-поверхности кремния являются P_m -центры [8], представляющие собой пары оборванных связей соседних атомов кремния. Угловая зависимость P_m -центров, рассчитанная для значений компонент g -тензора $g_1 = 2.0093$, $g_2 = 2.0029$ и $g_3 = 2.0036$ [8], показана на рис. 2, *c*.

В отличие от традиционных ЭПР-экспериментов, когда использовались образцы, составленные из 10–20 пластинок, спектры, показанные на рис. 1, получены на одной пластинке без использования накопления сигналов при многократном сканировании магнитного поля. Это позволяет заключить, что чувствительность использованной методики по крайней мере на порядок выше, чем для обычного метода ЭПР при исследовании поверхностных центров в кремнии.

Таким образом, использование методов спин-зависимой рекомбинации позволяет с высокой чувствительностью регистрировать спектры ЭПР центров, возникающих при окислении на воздухе при комнатной температуре на пластинах кремния с различной ориентацией поверхности, и исследовать влияние различных технологических обработок поверхности на свойства этих центров рекомбинации.

Финансирование работы

Исследование выполнено по теме госзадания № 0040-2019-0005.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Lannoo, Rev. Phys. Appl. (Paris), **25** (9), 887 (1990). DOI: 10.1051/rphysap:01990002509088700
- [2] P.M. Lenahan, J.F. Conley, Jr., J. Vac. Sci. Technol. B, **16** (4), 2134 (1998). DOI: 10.1116/1.590301
- [3] K.L. Brower, Semicond. Sci. Technol., **4** (12), 970 (1989). DOI: 10.1088/0268-1242/4/12/002
- [4] A. Stesmans, V.V. Afanas'ev, J. Appl. Phys., **83** (5), 2449 (1998). DOI: 10.1063/1.367005
- [5] E.H. Poindexter, P.J. Caplan, B.E. Deal, R.R. Razouk, J. Appl. Phys., **52** (2), 879 (1981). DOI: 10.1063/1.328771
- [6] K.L. Brower, Phys. Rev. B, **38** (14), 9657 (1988). DOI: 10.1103/PhysRevB.38.9657
- [7] L.S. Vlasenko, Appl. Magn. Reson., **47** (7), 813 (2016). DOI: 10.1007/s00723-016-0799-z
- [8] H. Saito, S. Hayashi, Y. Kusano, K.M. Itoh, M.P. Vlasenko, L.S. Vlasenko, J. Appl. Phys., **123** (16), 161582 (2018). DOI: 10.1063/1.5010816
- [9] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, M. Ohwada, J. Appl. Phys., **68** (3), 1272 (1990). DOI: 10.1063/1.347181