

Детектирование парамагнитных центров рекомбинации на поверхности пластин кремния

© Л.С. Власенко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
194021 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Leovlas@solid.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 20 мая 2024 г.
В окончательной редакции 20 июня 2024 г.
Принята к публикации 5 июля 2024 г.

Методами спин-зависимой рекомбинации и детектирования резонансного изменения микроволновой фотопроводимости исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса центров, возникающих на поверхности пластин кремния с ориентацией (111), (110) и (100) после их естественного окисления на воздухе. Установлены основные закономерности поведения спектров парамагнитного резонанса в различных экспериментальных условиях, таких, как температура, интенсивность освещения, мощность микроволнового резонансного поля. Показано, что основными центрами спин-зависимой рекомбинации являются оборванные связи атомов кремния, локализованные на границе Si/SiO₂ на поверхностях (111) и (110), и пары оборванных связей на поверхности (100).

Ключевые слова: кремний, поверхность, спин-зависимая рекомбинация, электронный парамагнитный резонанс.

DOI: 10.61011/FTP.2024.05.58762.6715

1. Введение

Центры на поверхности кристаллов кремния и на границе Si/SiO₂ влияют на процессы рекомбинации неравновесных носителей, на характеристики различных полупроводниковых приборов и на процессы их деградации [1–4]. Поверхностные центры в кремнии интенсивно изучаются в течение нескольких десятилетий. 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 [5–9]. Однако метод ЭПР требует достаточно высокой поверхностной плотности парамагнитных центров, порядка 10¹²–10¹³ см⁻², которая достигается при высокотемпературном (800–1200°C) окислении поверхности кремния [9]. В таких образцах были обнаружены и детально исследованы спектры ЭПР центров со спином $S = 1/2$, так называемые P_b-центры на поверхностях (111) и (110) и центры P_{b0} и P_{b1} на поверхности (100). Для увеличения интенсивности спектров ЭПР и улучшения отношения сигнал/шум обычно используют образцы, составленные из 10–20 тонких, < 80 мкм, пластин кремния, и применяют накопление спектров при многократном прохождении магнитного резонанса [8,9].

Представляет интерес развитие относительно простых методов детектирования и исследования микроструктуры и свойств поверхностных центров, образующихся при естественном окислении, а также при различных обработках поверхности стандартных пластин кремния, использующихся в современной электронике. Значительное увеличение, на несколько порядков, чувстви-

тельности метода ЭПР получено в предыдущих работах при использовании методов регистрации спектров ЭПР по резонансному изменению фотопроводимости кристаллов [10–12] с использованием эффектов спин-зависимой рекомбинации (СЗР). Изменение фотопроводимости может быть зарегистрировано как по изменению фототока через образец, так и по изменению микроволновой фотопроводимости за счет поглощения электрической компоненты микроволнового поля в резонаторе ЭПР спектрометра. В тонких, 100–300 мкм, 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 изменению фотопроводимости в объеме кристалла. На этом эффекте были основаны проведенные ранее эксперименты по регистрации и исследованию спектров СЗР-ЭПР центров рекомбинации в тонких приповерхностных слоях кремния, имплантированных ионами водорода [13], мышьяка [14], висмута [15], а также были обнаружены новые центры рекомбинации на поверхности пластин кремния с ориентацией (100), представляющие собой пары оборванных связей [16].

В настоящее время интенсивно развиваются методы электрического детектирования магнитного резонанса (ЭДМР) в полупроводниковых МДП структурах с использованием электрических контактов для регистрации спин-зависимого изменения тока через структуры Si/SiO₂ [17,18] и структуры на основе карбида кремния [19]. На основе эффектов СЗР и ЭДМР в структурах SiC разработаны полупроводниковые датчики магнито-

метров [20,21]. Кроме того, развиваются исследования структур Si/SiC [22], в том числе и исследования СЗР в таких структурах [23].

В настоящей работе изложены результаты исследования основных закономерностей регистрации спектров ЭПР парамагнитных центров рекомбинации на поверхности пластин кремния и в слоях Si/SiO₂ без использования электрических контактов. Применение детектирования изменения микроволновой фотопроводимости при магнитном резонансе позволило исследовать спектры ЭПР в кристаллах кремния, специально не подвергнутых высокотемпературному окислению, когда с помощью традиционного метода ЭПР никаких спектров не наблюдается. Изучены оптимальные экспериментальные условия детектирования поверхностных парамагнитных центров рекомбинации. Показано, что центры спин-зависимой рекомбинации на поверхностях кремния (111) и (110) отличаются от центров на поверхности (100) как по симметрии, так и по реакции на химическую обработку в плавиковой кислоте.

2. Методика экспериментов

Эксперименты проводились с образцами кремния, вырезанными из промышленных пластин кремния *n*-типа с ориентациями поверхности (111), (110), (100) и удельным сопротивлением $\rho = 0.1\text{--}3\text{ кОм}\cdot\text{см}$ и толщиной $h = 0.25\text{--}0.3\text{ мм}$.

Регистрация спектров СЗР-ЭПР осуществлялась с помощью спектрометра ЭПР 3-сантиметрового диапазона с максимальной мощностью микроволнового поля 80 мВт. Образцы размером $3.5 \times 8 \times h\text{ мм}$, с длинным ребром, направленным по оси кристалла $\langle 110 \rangle$, устанавливались вдоль оси цилиндрического резонатора в пучность магнитной компоненты микроволнового поля H_1 , направленной перпендикулярно постоянному магнитному полю B . Возбуждение фотопроводимости осуществлялось светом лампы накаливания мощностью 100 Вт. При этом наблюдалось поглощение электрической компоненты E_1 свободными носителями, что проявлялось в уменьшении добротности резонатора при включении света. Сигналы СЗР-ЭПР регистрировались по изменению добротности резонатора при сканировании магнитного поля B , так же, как и при регистрации обычных сигналов ЭПР с использованием модуляции магнитного поля B на частоте 100 кГц и синхронного детектирования для регистрации первой производной сигнала поглощения по магнитному полю. Однако при детектировании микроволновой фотопроводимости по поглощению E_1 компоненты следует учитывать достаточно длинные времена жизни неравновесных носителей, которые в чистых кристаллах кремния больше периода модуляции магнитного поля, равного 10^{-5} с , что требует сдвига фазы синхронного детектора.

Для улучшения разрешения линий в спектрах СЗР-ЭПР их детектирование осуществлялось в виде

второй производной поглощения с использованием двух частот модуляции магнитного поля на частотах 100 кГц и 100 Гц и амплитудами модуляции 0.1 и 0.05 мТл соответственно, с последовательным синхронным детектированием на этих частотах.

Для идентификации СЗР-ЭПР спектров исследовались угловые зависимости положения линий ЭПР при вращении образца вокруг оси кристалла $\langle 110 \rangle$ и сравнение результатов с литературными данными. Калибровка магнитного поля осуществлялась по линиям ЭПР ионов Mn^{2+} в порошке MgO в кварцевой ампуле, расположенной вблизи исследуемого образца кремния при комнатной температуре. В основном измерения проводились при температуре жидкого азота. Исследования температурных зависимостей спектров СЗР-ЭПР поверхностных центров рекомбинации, в частности с пластинами кремния с удельным сопротивлением $5\text{ Ом}\cdot\text{см}$, проводились при температурах 10–300 К с использованием гелиевого проточного криостата.

Для исследования влияния слоя окисла на спектры СЗР-ЭПР применялась обработка поверхности в 50% водном растворе HF в течение 1–5 мин и регистрация спектров в течение нескольких недель при естественном окислении кремния на воздухе при комнатной температуре.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Спектры СЗР-ЭПР центров рекомбинации

На рис. 1 показаны спектры парамагнитного резонанса, зарегистрированные при комнатной температуре в образцах промышленных пластин высокоомного ($\rho > 1000\text{ Ом}\cdot\text{см}$) кремния с ориентациями поверхности (111), (110) и (100), а также третья и четвертая из шести линий ЭПР сверхтонкой структуры ионов Mn^{2+} в калибровочном образце. Без освещения спектры ЭПР не наблюдаются (рис. 1, спектр 1).

При освещении возникают спектры (рис. 1, спектры 2–4), линии которых имеют знак, противоположный обычным линиям ЭПР от ионов марганца и соответствующий увеличению добротности резонатора ЭПР спектрометра при магнитном резонансе. Это свидетельствует о том, что при магнитном резонансе поверхностных центров увеличивается скорость рекомбинации возбужденных светом носителей, уменьшается их концентрация, а также и поглощение электрической компоненты E_1 микроволнового поля. Возможность регистрации спектров ЭПР поверхностных центров рекомбинации даже при комнатной температуре на одном образце свидетельствует о высокой чувствительности использования микроволновой фотопроводимости, по крайней мере в 10 раз по сравнению с обычным методом ЭПР, когда для исследований используются пакеты из 10–20 пластин кремния.

При температуре жидкого азота амплитуда спектров СЗР-ЭПР поверхностных центров рекомбинации уве-

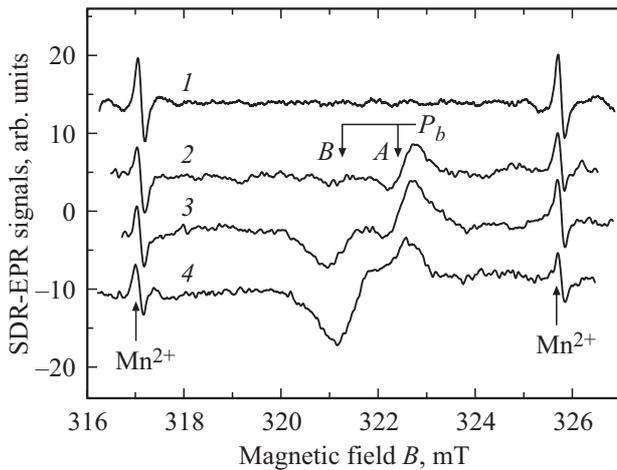


Рис. 1. Спектры парамагнитного резонанса центров рекомбинации на поверхностях пластин кремния без освещения (спектр 1) и при освещении высокоомных пластин кремния n -типа с ориентациями поверхности (111) — спектр 2, (110) — спектр 3 и (100) — спектр 4. Спектры записаны в виде первой производной поглощения по магнитному полю при комнатной температуре, ориентации магнитного поля $B \parallel \langle 110 \rangle$ и частоте микроволнового поля 9.0325 ГГц.

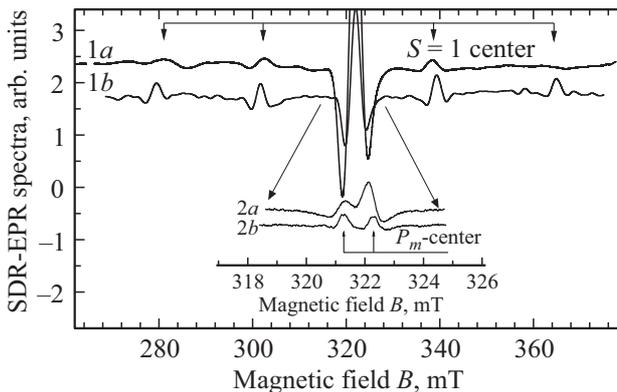


Рис. 2. Спектры СЗР-ЭПР возбужденного триплетного состояния со спином $S = 1$ (спектры 1а и 1б) и центров со спином $S = 1/2$ (спектры 2а и 2б) парамагнитных центров рекомбинации на поверхности (100) кремния n -типа с удельным сопротивлением 2700 Ом·см. Спектры записаны в виде второй производной поглощения по магнитному полю при $T = 77$ К и ориентации магнитного поля $B \parallel \langle 110 \rangle$. Спектры 1а и 2а — в исходном образце, а спектры 1б и 2б — после травления поверхности в HF.

личивается на порядок, что позволяет более детально исследовать поведение спектров поверхностных центров при изменении интенсивности света, мощности микроволнового поля, температуры. Кроме того, можно регистрировать спектры в виде второй производной поглощения по магнитному полю, что позволяет улучшить разрешение линий в спектрах и более точно анализировать угловые зависимости положения линий, определять спиновые параметры и симметрию

парамагнитных центров рекомбинации. В предыдущей работе [24] показано, что основными центрами спин-зависимой рекомбинации на поверхностях (111) и (110) являются P_b -центры, имеющие тригональную (C_{3v}) симметрию g -тензора вдоль оси $\langle 111 \rangle$ кристалла с главными значениями $g_{\parallel} = 2.00136$ и $g_{\perp} = 2.0088$. На поверхности (111) P_b -центры ориентированы преимущественно перпендикулярно поверхности, что соответствует наиболее интенсивной линии А на рис. 1 (спектр 2). На поверхности (110) P_b -центры ориентированы по двум направлениям $\langle 111 \rangle$ в плоскости (110), перпендикулярной поверхности. Это приводит к появлению двух линий (А и В) в спектре СЗР-ЭПР (см. рис. 1, спектр 3).

Основными центрами рекомбинации на (100)-поверхности кремния являются P_m -центры [16], представляющие собой пары оборванных связей соседних атомов кремния, ориентированные по двум взаимно перпендикулярным направлениям $\langle 110 \rangle$ на этой поверхности. Аналогично А-центру в облученном кремнии (комплекс кислород+вакансия) [25,26] соседние оборванные связи атомов кремния образуют связывающую и разрыхляющую молекулярные орбитали. Два электрона с антипараллельными спинами локализованы на связывающей орбитали. При захвате фотовозбужденного электрона на разрыхляющую орбиталь (или дырки на связывающую орбиталь) центр будет парамагнитным со спином $S = 1/2$. P_m -центры имеют спин $S = 1/2$ и орторомбическую симметрию (C_{2v}) g -тензора с главными значениями компонент $g_1 = 2.0093$, $g_2 = 2.0029$ и $g_3 = 2.0036$ [16].

При освещении в результате последовательного захвата электрона и дырки P_m -центр может быть в метастабильном возбужденном состоянии со спином $S = 1$, когда два электрона с параллельными спинами находятся на различных молекулярных орбиталях: связывающей и разрыхляющей. Спектры СЗР-ЭПР возбужденного триплетного состояния P_m -центра на (100)-поверхности кремния показаны на рис. 2.

Спектры 2а и 2б на рис. 2 получены при меньшей амплитуде модуляции и наблюдается лучшее разрешение линий СЗР-ЭПР при $B \cong 320$ мТл. Как видно на рис. 2, обработка поверхности в HF приводит к сужению линий в спектре триплетных центров, увеличению их амплитуды и расстояния между ними. Также наблюдается изменение линий спектров центров со спином $S = 1/2$. Влияние удаления слоя окисла травлением поверхности в HF будет обсуждено далее в разд. 3.4.

3.2. Особенности детектирования СЗР-ЭПР спектров

Методика регистрации спектров магнитного резонанса по изменению микроволновой фотопроводимости образцов применима при достаточной чувствительности добротности резонатора ЭПР спектрометра к изменению фотопроводимости при включении света. В экспериментах образцы помещались вдоль оси цилиндриче-

ского резонатора в пучность магнитной компоненты H_1 микроволнового поля, индуцирующей магнитные спиновые переходы парамагнитных центров рекомбинации. Ввиду конечности размеров образцов и незначительного смещения их от центра резонатора электрическая компонента E_1 также присутствует в объеме образцов, а появление носителей при включении света приводит к поглощению микроволнового поля.

Таким образом, величина сигналов СЗР-ЭПР будет пропорциональна мощности микроволнового поля $P_{mw} \propto (H_1 E_1)$, в отличие от обычных сигналов ЭПР, когда их величина пропорциональна $(P_{mw})^{1/2} \propto H_1$. На рис. 3 показана зависимость амплитуды сигналов СЗР-ЭПР P_b -центров на поверхности Si(111) и амплитуды обычных сигналов ЭПР Mn^{2+} от $(P_{mw})^{1/2}$.

Аналогичные зависимости СЗР-ЭПР сигналов наблюдались для центров на поверхностях (110) и (100). Различное поведение обычных ЭПР и СЗР-ЭПР сигналов указывает на то, что при регистрации спектров поверхностных парамагнитных центров с использованием эффектов спин-зависимой рекомбинации участвуют обе компоненты микроволнового поля: магнитная и электрическая.

При изменении интенсивности света также проявляется влияние электрической компоненты микроволнового поля. На рис. 4 показаны зависимости амплитуды сигналов поверхностных центров рекомбинации и сигналов ЭПР Mn^{2+} в калибровочном образце MgO с примесью марганца от интенсивности света.

Видно, что СЗР-ЭПР сигналы P_b -центров (рис. 4, кривая 1) увеличиваются с увеличением интенсивности света, достигают максимума и уменьшаются при дальнейшем увеличении интенсивности света, одновременно с уменьшением сигналов от ионов Mn^{2+} (рис. 4, кривая 2). Это уменьшение связано с ростом стационарной концентрации фотовозбужденных носителей, увеличением поглощения E_1 компоненты и уменьшением добротности резонатора и чувствительности ЭПР спектрометра.

Концентрацию фотовозбужденных носителей при максимальной интенсивности света можно оценить путем сравнения уменьшения чувствительности ЭПР спектрометра при помещении в резонатор не освещенного образца кремния с меньшим удельным сопротивлением. Такое же уменьшение амплитуды калибровочных ЭПР сигналов ионов Mn^{2+} , как при максимальной интенсивности света на рис. 4, наблюдалось при помещении в резонатор спектрометра образца кремния n -типа с удельным сопротивлением 20–30 Ом·см, что соответствует концентрации электронов в зоне проводимости при комнатной температуре $\cong 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Это позволяет заключить, что при освещении высокоомного кремния возникает примерно такая же концентрация фотовозбужденных носителей.

Как показали эксперименты, детектирование парамагнитных центров рекомбинации на поверхности пластин

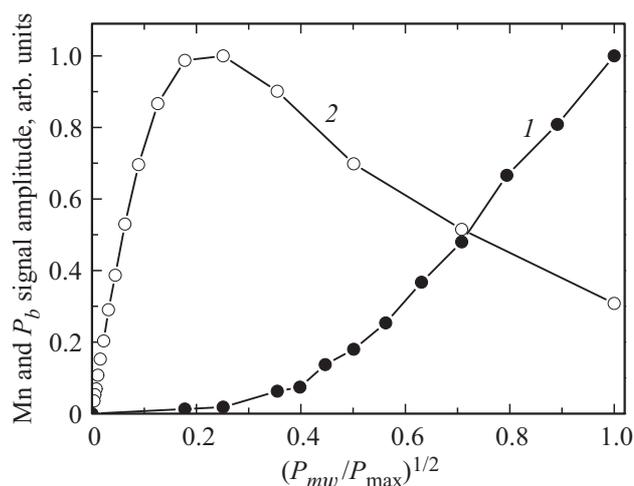


Рис. 3. Зависимость амплитуды сигналов СЗР-ЭПР P_b -центров на поверхности Si(111) (кривая 1) и амплитуды обычных сигналов ЭПР Mn^{2+} (кривая 2) от $(P_{mw})^{1/2}$.

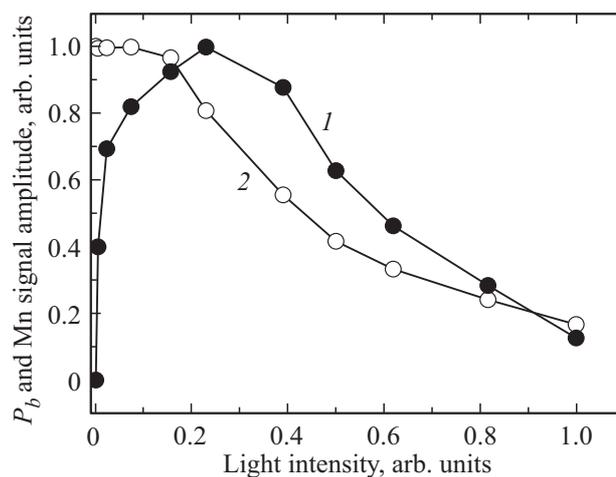


Рис. 4. Зависимости амплитуды СЗР-ЭПР сигналов P_b -центров (кривая 1) и ЭПР сигналов Mn^{2+} (кривая 2) от интенсивности света.

кремния в диапазоне температур 77–300 К можно осуществить для образцов с удельным сопротивлением $> 100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Для образцов с меньшим удельным сопротивлением необходимо использовать низкие температуры.

3.3. Влияние температуры на СЗР-ЭПР спектры

На рис. 5 показаны зависимости амплитуды СЗР-ЭПР спектров P_b -центров на поверхности пластин кремния n -типа с удельным сопротивлением 5 и 2500 Ом·см.

Как видно из рис. 5 (кривая 1), спектры ЭПР поверхностных центров спин-зависимой рекомбинации в кремнии с малым удельным сопротивлением наблюдаются при температурах ниже 40 К, когда электроны прово-

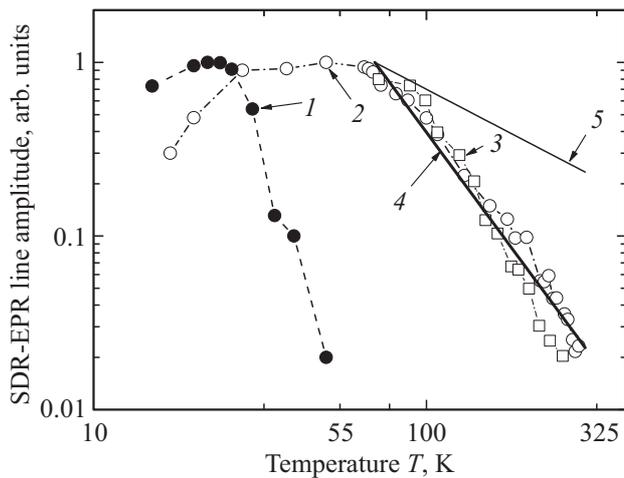


Рис. 5. Экспериментальные зависимости амплитуды СЗР-ЭПР спектров поверхностных центров от температуры для образцов n -Si 5 Ом·см с ориентацией поверхности (111) — кривая 1, n -Si 2500 Ом·см с ориентациями поверхности (111) — кривая 2 и (100) — кривая 3. Линия 4 — рассчитанная зависимость $T^{-2.6}$, пропорциональная температурной зависимости подвижности электронов в высокоомном кремнии [27]. Линия 5 — зависимость T^{-1} , соответствующая поведению бoльцмановской спиновой поляризации.

димости локализованы на уровнях донорной примеси фосфора. При этих температурах концентрация фотозвужденных электронов существенно превосходит их равновесную концентрацию. В кремнии с высоким удельным сопротивлением спектры СЗР-ЭПР поверхностных центров наблюдаются вплоть до комнатной температуры (см. рис. 5 кривые 2–4).

Можно предположить, что увеличение величины СЗР-ЭПР спектров поверхностных центров при понижении температуры от 300 до 70 К связано с увеличением степени спиновой поляризации парамагнитных центров $P_s \propto \exp(\mu B/kT)$. Здесь μ — магнитный момент электрона, k — постоянная Больцмана. При $B = 0.325$ мТл и температуре > 77 К величина $\mu B/kT \ll 1$ и зависимость величины сигналов от температуры должна быть пропорциональна T^{-1} (см. рис. 5, линия 5) и увеличиваться при понижении температуры ниже 77 К. Однако, как показывают экспериментальные результаты, величина СЗР-ЭПР спектров возрастает быстрее зависимости (T^{-1}) при понижении температуры от 300 до 77 К и уменьшается при температурах ниже 25 К. Такое поведение характерно для температурной зависимости подвижности электронов, которая в области температур 300–77 К определяется рассеянием на фонах и зависит от температуры как $T^{-\alpha}$ при $\alpha = 1.5$.

Обычно для кремния показатель степени оказывается больше, $\alpha = 2.4$ – 2.6 [27]. Зависимость, пропорциональная $T^{-2.6}$, показана на рис. 5 (линия 4). Таким образом, из проведенного анализа следует, что величина сигналов ЭПР поверхностных центров, регистрируемых с исполь-

зованием спин-зависимой микроволновой фотопроводимости, не зависит от спиновой поляризации центров, а определяется подвижностью фотозвужденных электронов.

3.4. Влияние слоя окисла на СЗР-ЭПР спектры поверхностных центров

Исследованные парамагнитные центры локализованы на границе Si/SiO₂. Слой окисла на кремнии всегда образуется при хранении на воздухе, при комнатной температуре и может достигать десятков ангстрем [28]. Химическое травление поверхности кремния в плавиковой кислоте приводит к удалению слоя SiO₂ и изменению СЗР-ЭПР спектров поверхностных центров.

Центры P_b не наблюдаются сразу после обработки поверхностей (111) и (110) в HF, что связано с пассивацией оборванных связей кремния атомами водорода [8]. Однако спектры этих центров появляются со временем при хранении образцов на воздухе при комнатной температуре и достигают исходного уровня в течение двух-трех недель. Это показано на рис. 6.

Иное поведение СЗР-ЭПР спектров наблюдается при обработке пластин с ориентацией поверхности (100). На этой поверхности были обнаружены и исследованы спектры ЭПР центров со спином $S = 1/2$, такие, как P_{b0} и P_{b1} , связанные с одиночными оборванными связями атомов кремния на границе Si/SiO₂ [5]. Эти центры имеют значения компонент g -тензора, близкие к значениям P_b -центров, их линии СЗР-ЭПР недостаточно разрешены и могут перекрываться с линиями P_m -центров [16], приводя к уширению линий спектра, показанного на рис. 2 (спектр 2а). После обработки поверхности (100) в HF интенсивность линий СЗР-ЭПР спектра уменьшается

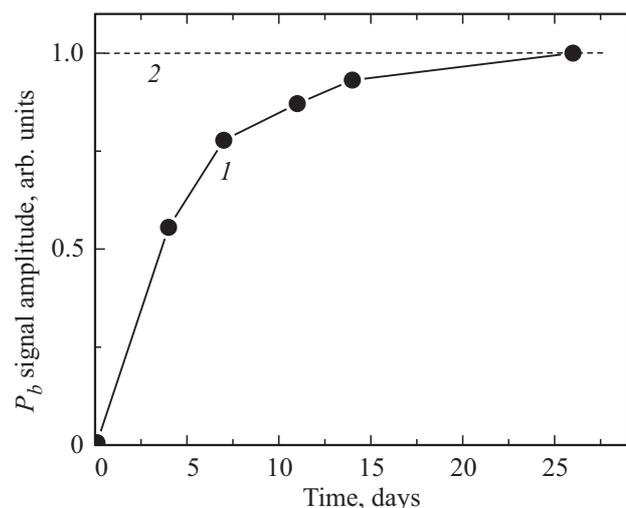


Рис. 6. Зависимость амплитуды СЗР-ЭПР сигналов P_b -центров на поверхности Si(111) от времени окисления образца на воздухе при комнатной температуре после травления в HF в течение 5 мин (кривая 1). Уровень сигнала в исходном образце (кривая 2).

и хорошо наблюдаются две линии, соответствующие P_m -центрам (см. рис. 2, спектр $2b$). Вероятно, в этом случае происходит пассивация одиночных оборванных связей P_{b0} - и P_{b1} -центров атомами водорода, так же, как и в случае P_b -центров. Видимо, захват атомов водорода P_m -центрами, представляющими собой пары ближайших оборванных связей кремния, происходит менее эффективно.

Как видно на рис. 2, амплитуда СЗР-ЭПР спектра возбужденного триплетного состояния P_m -центра (спектр $1b$) увеличивается после удаления слоя окисла, его линии сужаются и увеличивается расстояние между линиями тонкой структуры при значениях магнитного поля $B \cong 280$ и 364 мТл. Для центров со спином $S = 1$ расщепление тонкой структуры определяется дипольным магнитным взаимодействием между двумя электронами соседних оборванных связей атомов кремния и зависит от расстояния r между ними как $1/r^3$ [29]. Механическое давление, создаваемое слоем окисла, увеличивая расстояние r , приводит к уменьшению дипольного взаимодействия и уменьшению расстояния между линиями СЗР-ЭПР спектра. Кроме того, механическое напряжение приводит к уширению линий в спектре. Следует отметить то, что после удаления слоя окисла спектры $1b$ и $2b$, показанные на рис. 2, возвращаются к исходным спектрам $1a$ и $2a$ со временем естественного окисления образцов на воздухе, так же, как и возникновение P_b -центров, показанное на рис. 6.

4. Заключение

Таким образом, показано, что применение эффектов спин-зависимой рекомбинации и детектирования микроволновой фотопроводимости позволяет регистрировать и исследовать парамагнитные центры на поверхности промышленных пластин кремния в широком диапазоне температур с чувствительностью на порядок выше, чем при регистрации обычным методом ЭПР. Установлены основные закономерности и оптимальные экспериментальные условия детектирования спектров ЭПР поверхностных центров рекомбинации. Показано, что интенсивность СЗР-ЭПР спектров линейно возрастает с увеличением мощности микроволнового поля P_{mw} , в отличие от обычных сигналов ЭПР, величина которых пропорциональна $P_{mw}^{1/2}$ при малых уровнях мощности и уменьшается при дальнейшем увеличении P_{mw} . Для регистрации СЗР-ЭПР спектров необходимо подбирать оптимальную интенсивность света, при которой поглощение микроволнового поля фотовозбужденными носителями не уменьшает значительно добротность резонатора ЭПР спектрометра и его чувствительность.

Показано, что основными центрами, участвующими в процессах спин-зависимой рекомбинации на поверхностях Si(111) и Si(110), являются оборванные связи атомов кремния, локализованные на границе Si/SiO₂ (P_b -центры). Спектры СЗР-ЭПР этих центров исчезают

сразу после удаления слоя окисла травлением в HF и восстанавливаются в течение 2–3 недель естественного окисления на воздухе. На поверхности Si(100) основными центрами рекомбинации являются P_m -центры, представляющие собой пары ближайших оборванных связей атомов кремния, и возбужденные триплетные состояния этих центров. Обработка поверхности (100) в HF не приводит к исчезновению этих центров рекомбинации.

Изложенные результаты позволяют заключить, что детектирование спектров СЗР-ЭПР на границе Si/SiO₂ с использованием спин-зависимой микроволновой фотопроводимости может быть применено для контроля и исследования поведения центров рекомбинации на различных стадиях обработки поверхности кремниевых пластин при изготовлении полупроводниковых структур. К основным направлениям применения этой методики можно отнести изучение условий пассивации центров рекомбинации (оборванных связей атомов кремния) с целью увеличения времени жизни неравновесных носителей, что важно для создания фоточувствительных фотоприемников и детекторов излучений. Важным представляется изучение центров рекомбинации не только на границе Si/SiO₂, но и на границе кремния с другими диэлектриками, а также структур SiC на поверхности кремния.

Финансирование работы

Исследование выполнено по теме государственного задания № 0040-2019-0005.

Благодарности

Автор благодарит И.С. Федосова за помощь в проведении экспериментов.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P.M. Lenahan, M.A. Jupina. Colloid. Surf., **45**, 191 (1990).
- [2] M. Lannoo. Revue Phys. Appl., **25**, 887 (1990).
- [3] P.M. Lenahan, J.F. Conley, jr. J. Vac. Sci. Technol. B, **16** (4), 2134 (1998).
- [4] C.R. Helms, E.H. Poindexter. Rep. Progr. Phys., **57**, 791 (1994).
- [5] E.H. Poindexter, P.J. Caplan, B.E. Deal, R.R. Razouk. J. Appl. Phys., **52** (2), 879 (1981).
- [6] K.L. Brower. Semicond. Sci. Technol., **4**, 970 (1989).
- [7] K.L. Brower. Phys. Rev. B, **33** (7), 4471 (1986).
- [8] K.L. Brower. Phys. Rev. B, **38** (14), 9657 (1988).
- [9] A. Stesmans, V.V. Afanas'ev. J. Appl. Phys., **83** (5), 2449 (1998).
- [10] Л.С. Власенко, М.П. Власенко, В.Н. Ломасов, В.А. Храпцов. ЖЭТФ, **91**, 1037 (1986).
- [11] Л.С. Власенко. ФТТ, **41** (5), 774 (1999).

- [12] L.S. Vlasenko. Appl. Magn. Reson., **47**, 813 (2016).
- [13] Л.С. Власенко, М.П. Власенко, В.А. Козлов, В.В. Козловский. ФТП, **33** (10), 1164 (1999).
- [14] D. P. Franke, M. Otsuka, T. Matsuoka, L. S. Vlasenko, M.P. Vlasenko, M.S. Brandt, K.M. Itoh. Appl. Phys. Lett., **105**, 112111 (2014).
- [15] P.A. Mortemouque, T. Sekiguchi, C. Culan, M.P. Vlasenko, R.G. Elliman, L.S. Vlasenko, K.M. Itoh. Appl. Phys. Lett., **101**, 082409 (2012).
- [16] H. Saito, S. Hayashi, Y. Kusano, K.M. Itoh, M.P. Vlasenko, L.S. Vlasenko. J. Appl. Phys., **123**, 161582 (2018).
- [17] Elias B. Frantz, Nicholas J. Harmon, David J. Michalak, Eric M. Henry, Michael E. Flatté, Sean W. King, James S. Clarke, Patrick M. Lenahan. J. Appl. Phys., **130**, 234401 (2021).
- [18] Kenneth J. Myers, Patrick M. Lenahan, James P. Ashton, Jason T. Ryan. J. Appl. Phys., **132**, 115301 (2022).
- [19] C.J. Cochrane, P.M. Lenahan. J. Appl. Phys., **112**, 123714 (2012).
- [20] Corey J. Cochrane, Jordana Blacksberg, Mark A. Anders, Patrick M. Lenahan. Sci. Reports, **6**, 37077 (2016).
- [21] Hesham Okeil, Gerhard Wachutka. Appl. Phys. Lett., **124**, 192101 (2024).
- [22] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Конденсированные среды и межфазные границы, **24** (4), 407 (2022).
- [23] M.A. Anders, P.M. Lenahan, C.J. Cochrane, Johan van Tol. J. Appl. Phys., **124**, 215105 (2018).
- [24] Л.С. Власенко, И.С. Федосов. Письма ЖТФ, **50** (9), 3 (2024).
- [25] G. Bemski. J. Appl. Phys., **30** (8), 1195 (1959).
- [26] K.L. Brower. Phys. Rev. B, **4** (6), 1968 (1971).
- [27] Т.А. Пагава, Н.И. Майсурадзе, М.Г. Беридзе. ФТП, **45** (5), 582 (2011).
- [28] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, M. Ohwada. J. Appl. Phys., **68** (3), 1272 (1990).
- [29] Дж. Вертц, Дж. Болтон. *Теория и практические приложения метода ЭПР* (М., Мир, 1975) гл. 10.

Редактор Г.А. Оганесян

Detection of paramagnetic recombination centers on the surface of silicon wafers

L.S. Vlasenko

loffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The electron paramagnetic resonance spectra of centers localized on the (111), (110), and (100) oriented surfaces of silicon wafers were observed and investigated using the spin dependent recombination change in microwave photoconductivity of samples. It was shown that dominant recombination centers created after natural oxidization on air at room temperature on the (111)- and (110)-surfaces are the silicon dangling bond centers, so called P_b -centers. On (100)-surface the pairs of dangling bonds are responsible for spin dependent recombination. The optimal experimental conditions such as microwave power, light intensity, and temperature were discussed for detection of surface recombination centers with higher sensitivity compared to usual electron paramagnetic resonance method.