

Фотолюминесценция кремния после осаждения поликристаллических пленок алмаза

© Д.Ф. Аминев, В.С. Багаев, Т.И. Галкина, А.Ю. Клоков[¶], В.С. Кривобок,
В.Г. Ральченко*, А.В. Савельев*

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

* Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

(Получена 26 января 2009 г. Принята к печати 4 февраля 2009 г.)

Исследована низкотемпературная (5 К) фотолюминесценция в области 0.8–1.2 эВ подложек кремния до и после осаждения пленок поликристаллического алмаза. Алмазные пленки осаждались в микроволновой плазме при температуре 750–850 °С на чистый ($\rho \approx 3 \text{ кОм} \cdot \text{см}$) бездислокационный кремний, подвергнутый механической полировке или более совершенной химико-механической полировке. В спектре фотолюминесценции образцов, в которых кремниевая подложка подвергалась химико-механической полировке, регистрируются линии D_1 и D_2 , связанные с дислокационным излучением. Возникновение дислокаций в этих подложках определяется хорошей адгезией алмазной пленки и, как следствие, появлением внутренних напряжений, релаксирующих в виде дислокаций. Полученные спектры практически идентичны спектрам фотолюминесценции, измеренным для кремния ($\rho \approx 100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) с плотностью дислокаций $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$.

PACS: 78.55.Ap, 81.15.Gh, 81.40.Tv

1. Введение

Выращивание из газовой фазы (CVD-процесс) поликристаллического алмазного теплоотводящего слоя на пластине кремния является одним из подходов к реализации концепции „кремний-на-алмазе“ — КНА (silicon on diamond — SOD) [1]. Следующим этапом подготовки структуры КНА должно быть утоньшение подложки кремния для последующего изготовления приборного слоя. Однако прежде всего должна быть решена проблема качества границы раздела алмаз/кремний [2] (на эту же тему для известной технологии „кремний-на-сапфире“ — КНС см., например, [3]).

Наконец, нужно также получить информацию об изменении параметров кремниевой подложки, таких как удельное сопротивление, наличие термодфектов, дислокаций и т.п., после технологического процесса осаждения поликристаллического алмаза при достаточно высоких температурах (700–900 °С) в сверхвысокочастотной (СВЧ) плазме и атмосфере углеводородов [4].

Одной из наиболее чувствительных методик, позволяющих неразрушающим образом регистрировать изменения электронного спектра, связанные как с точечными, так и протяженными дефектами, является низкотемпературная фотолюминесценция (ФЛ). В то же время наиболее информативным методом исследования структурных изменений является просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения [5].

Известно, что при разнообразных модификациях кремния, например при ионной имплантации с последующим лазерным отжигом, в люминесценции кремния появляются новые линии излучения, так называемые D -линии [6]. Впервые подобные линии в люминесценции

были обнаружены при введении дислокаций в интервале концентрации 10^6 – 10^9 см^{-2} обычным методом изгиба [7].

Мы в данной работе не ставим задачу подробно исследовать типы дислокаций и их взаимодействие, как это было сделано в [8] исчерпывающим образом, а ограничимся задачей — исследуя спектры фотолюминесценции, выяснить возможное влияние качества обработки поверхности подложки кремния и режимов осаждения алмазных слоев на возникающие напряжения и вызванное ими появление дефектов в кремнии.

Зондирование границы раздела Si/алмаз потоком акустических фононов [2] также требует информации об изменении свойств объема кремния, так как дополнительное рассеяние фононов на протяженных и точечных термодфектах в объеме вносит неконтролируемое рассеяние при диагностике границы раздела.

2. Эксперимент

2.1. Образцы

Подложки кремния готовились в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 3 мм. Тестовые образцы кремния (до нанесения поликристаллического алмаза), выращенные методом Чохральского, были двух типов: первый являлся бездислокационным, достаточно высококачественным, с удельным сопротивлением $\rho \approx 3 \text{ кОм} \cdot \text{см}$ и временем жизни носителей заряда $\tau \approx 1 \text{ мс}$ (три образца Si1, Si2, Si3 вырезаны из одного слитка); второй — с $\rho \approx 100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и плотностью дислокаций $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$. Торцевые поверхности (100) шлифовались мелким наждаком, затем полировались. Финишная обработка для одной серии образцов представляла собой механическую

[¶] E-mail: klokov@lebedev.ru

полировку (МП) на батисте алмазным порошком с размером абразива ≤ 1 мкм; другая серия образцов после шлифовки подвергалась химико-механической полировке (ХМП) с качеством поверхности, обеспечивающим приборное применение. Исследование топографии полированных образцов с помощью интерферометра белого света (NewView 5000, ZYGO) показало, что средняя шероховатость поверхности R_a составляет 1 нм в случае ХМП, а для МП-обработки наблюдались достаточно глубокие царапины, хотя $R_a \approx 2$ нм.

Непосредственно перед измерением люминесценции образцы травились в смеси СР-8 (5 ч. — HNO_3 , 3 ч. — HF , 3 ч. — уксусной кислоты) в течение 3 мин, далее промывались в кипящей дистиллированной воде. В результате был стравлен поверхностный слой толщиной в несколько микрон. Характеристики образцов и их происхождение приведены в табл. 1.

2.2. Осаждение поликристаллических алмазных пленок

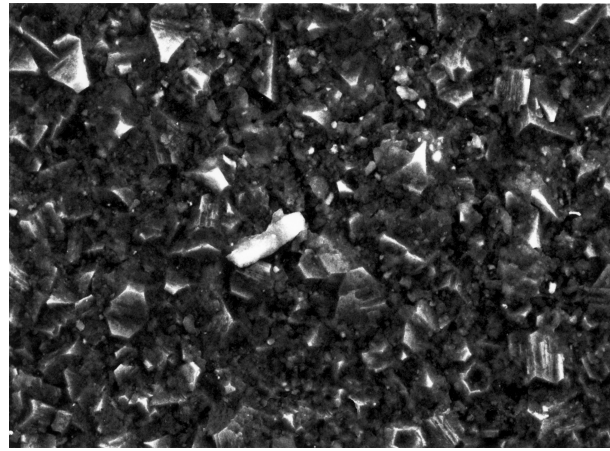
Перед наращиванием алмаза на подложки наносили („засевали“) частицы ультрадисперсного алмаза (УДА), служившие центрами зародышеобразования алмаза при последующем осаждении из газовой сферы. „Засев“ производили обработкой кремниевых пластин в суспензии УДА и ацетона в ультразвуковой ванне. Поликристаллические пленки алмаза осаждались в плазмохимическом реакторе УПСА-100 в СВЧ разряде (2.45 ГГц) в газовой смеси CH_4/H_2 с малым (несколько %) содержанием метана [4]. Общий расход газа составлял 1.0 станд.л/ч при давлении в камере 60 Торр. Остальные условия осаждения — вводимая в реактор СВЧ мощность W , концентрация метана, температура подложки T_d и время осаждения t — были несколько различными для подло-

Таблица 1. Параметры образцов Si: удельное сопротивление ρ , плотность дислокаций N_d , тип обработки, шероховатость R_a и температура осаждения алмаза T_d

№ образца	ρ , кОм · см	N_d , см ⁻²	Обработка	R_a , нм	Осаждение алмаза	T_d , °С
Si1	3.0	< 10	МП	—	Нет	—
Si2	3.0	< 10	ХМП	1.0	Да	850
Si3	3.0	< 10	МП	2	»	750
Si4	0.1	$\sim 10^4$	Нет	—	Нет	—

Таблица 2. Параметры осаждения алмазной пленки: СВЧ мощность W , концентрация метана в смеси, время роста t , температура подложки T_d , толщина пленки h

Серия	Обработка подложки	T_d , °С	Концентрация CH_4 , %	W , кВт	t , ч	h , мкм
2	МП	750	2.5	4.0	9.0	15
3	ХМП	850	3.0	3.2	10.5	30



— 10 мкм

Рис. 1. Изображение поверхности алмазной пленки, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа.

жек с обработкой МП и ХМП (табл. 2). При скорости осаждения 2.9 мкм/ч максимальная толщина алмазной пленки достигала 30 мкм. На рис. 1 представлено изображение этой пленки, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. Случайно ориентированные кристаллиты алмаза имеют типичные размеры 12–16 мкм.

В нашей предыдущей работе [9] мы пытались определить значение граничного теплового сопротивления R_{bd} интерфейса алмаз/кремний в зависимости от качества обработки поверхности кремния (образцы серий 2 и 3). Полученные значения R_{bd} различались, но были того же порядка, что и точность эксперимента. Уверенность в том, что качество обработки подложки влияет на свойства получаемой структуры (качество границы раздела), заставила нас начать исследования, представленные в данной работе.

2.3. Экспериментальная установка для измерения люминесценции

Измерения спектров низкотемпературной фотолюминесценции проводились в парах жидкого гелия при температуре 5 К. Источником стационарного возбуждения служил Ag^+ -лазер ($\lambda = 488.0$ нм), излучение которого в зависимости от конкретного эксперимента фокусировалось в пятно диаметром 2–5 мм. Спектры ФЛ записывались в геометрии „на отражение“ и анализировались монохроматором ИКС-31 с линейной дисперсией 3.2 нм/мм. Для регистрации сигнала ФЛ использовался германиевый фотоприемник, работающий в режиме синхронного детектирования.

Так как исследовался чистый кремний с достаточно большими временами жизни экситонов, глубина приповерхностной области, из которой происходило рекомбинационное излучение, определялась в основном диффузией свободных экситонов и была не меньше

20–30 мкм. Для образцов, на которые был осажден алмаз, ФЛ измерялась со стороны, противоположной алмазной пленке.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

На рис. 2 приведены обзорные спектры ФЛ всех исследованных кристаллов Si, записанные при одинаковых условиях (плотность мощности возбуждения 2.2 Вт/см²). Во всех спектрах доминирует излучение свободных (FE) и связанных (BE) экситонов, сопровождающееся испусканием поперечных оптических (ТО) фононов. Для образцов с большим удельным сопротивлением (Si1, Si2 и Si3) проявляется также ТО-компонента излучения электронно-дырочной жидкости (ЕНЛ). Помимо краевого излучения, в длинноволновой области образцов Si4 и Si2 регистрируются линии D_1 и D_2 , связанные с протяженными дефектами [7]. В случае образца Si4 это излучение определяется небольшой ($\sim 10^4$ /см²) концентрацией дислокаций, которые вводились при росте кристалла по методу Чохральского.

Отметим появление линий D_1 и D_2 в спектре излучения изначально бездислокационного кремния Si2 после осаждения алмаза. По-видимому, этот эффект объясняется тем, что хорошая адгезия алмазной пленки при улучшении качества поверхности приводит к возрастанию напряжений в кремнии и последующей их частич-

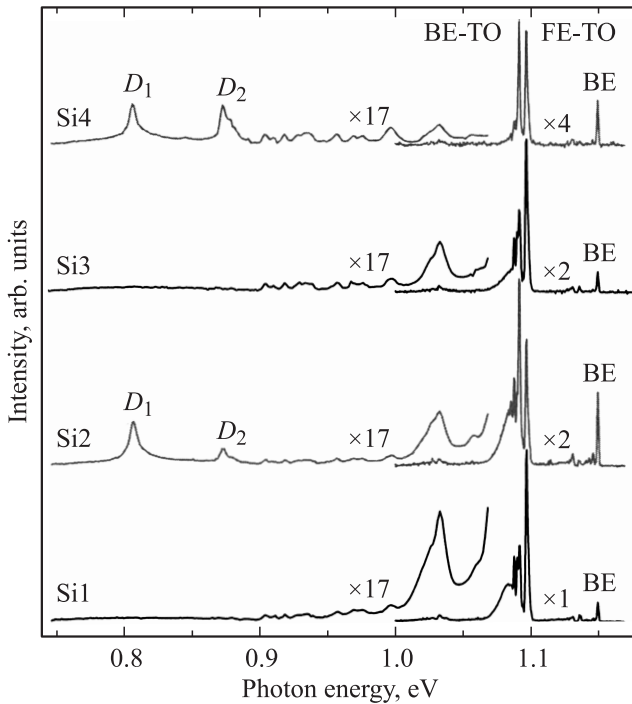


Рис. 2. Обзорные спектры фотолюминесценции кристаллов Si1–Si4. В области 0.8–1.05 эВ спектры записаны при больших щелях. Множители учитывают различный режим записи спектров, приведенных на рисунке. Форма линии D_2 может быть искажена атмосферным поглощением.

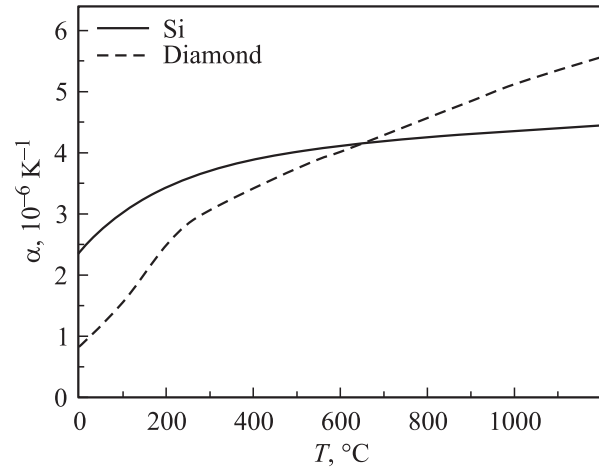


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента линейного расширения $\alpha(T)$ для кремния и алмаза [11].

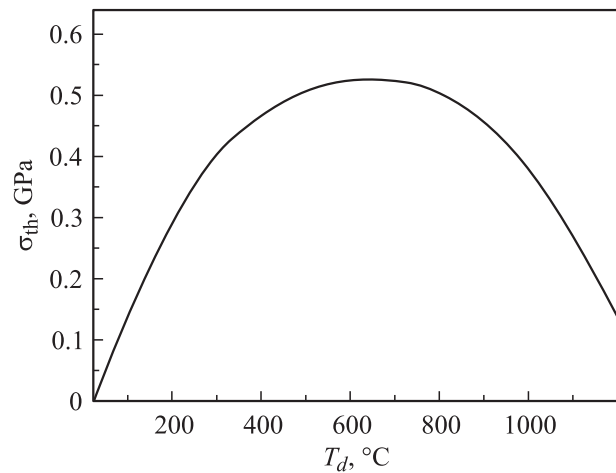


Рис. 4. Расчетные зависимости напряжения в алмазной пленке σ_{th} от температуры осаждения T_d на подложке Si.

ной релаксации. Заметим, что в литературе [10] описан эффект увеличения адгезии для системы алмаз/кремний, который достигается при приложении электрического смещения к подложке. Механизм образования напряжений в этом случае носит тепловой характер, определяясь отличием коэффициентов линейного расширения алмаза (10^{-6} K^{-1} при 297 К) и кремния ($2.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (рис. 3). Напряжения (сжимающие для алмаза и растягивающие для кремния) появляются и нарастают на стадии остывания образца от T_d до комнатной температуры после окончания процесса роста алмазной пленки.

Для температуры осаждения T_d напряжение (термическое) σ_{th} в пленке можно оценить по формуле

$$\sigma_{th} = \frac{E}{1 - \nu} \int_{293 \text{ K}}^{T_d} (\alpha_f - \alpha_s) dT,$$

где $E = 1143 \text{ ГПа}$ и $\nu = 0.07$ есть соответственно модуль Юнга и коэффициент Пуассона для алмаза; α_f и α_s —

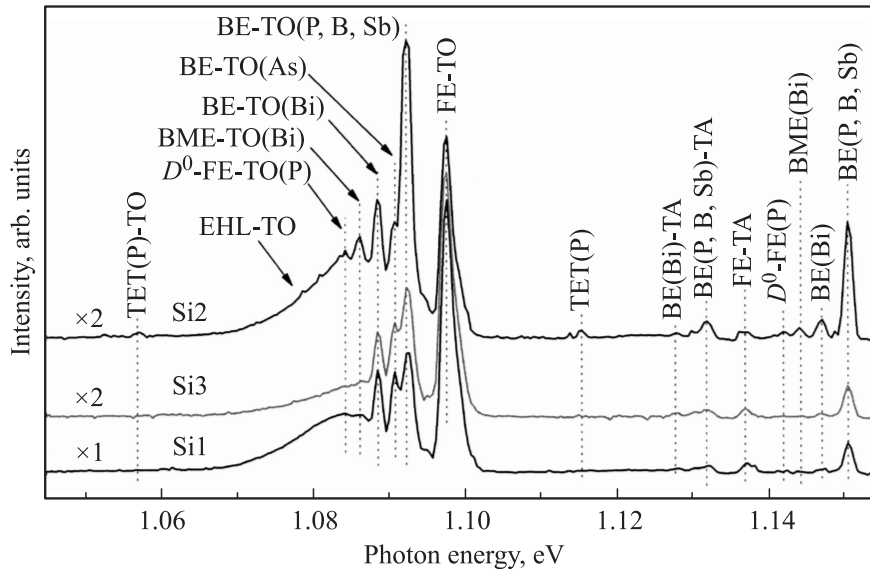


Рис. 5. Спектры фотолуминесценции кристаллов Si1–Si3 в краевой области. На рисунке отмечены линии излучения, связанные с примесями.

коэффициенты температурного расширения для пленки и подложки. Температурные зависимости $\alpha(T)$ табулированы в работе [11] (рис. 3). Рассчитанные зависимости $\sigma_{th}(T_d)$, представленные на рис. 4, показывают, что в области $T_d = 750\text{--}850^\circ\text{C}$ напряжения составляют около 0.5 ГПа.

Интересно, что для образца Si3 не обнаружено линий D_1 и D_2 , связанных с дислокациями, хотя расчетная величина напряжения для него даже несколько выше (на 0.03 ГПа), чем для образца Si2, выращенного при более высокой температуре. Возможно, наблюдаемое различие в реакции подложки на напряжения (в виде генерации дислокаций) связано с различием в структуре интерфейса Si/алмаз в сравниваемых образцах. Действительно, в зависимости от параметров осаждения и нюансов настройки процесса на начальной стадии роста (например, выбора момента подачи метана в водородную плазму) на интерфейсе наблюдается аморфный углерод, нанокристаллический карбид SiC, толщиной от единиц до сотен нанометров [12]. Слишком толстый промежуточный слой на границе раздела способен оказать влияние на адгезию пленки и релаксацию напряжений. Что касается обработки поверхности образца Si3 (МП), то очевидно, что под видимой полированной поверхностью находится нарушенный слой ($\lesssim 1$ мкм) с мелкодисперсными частицами Si.

Фрагменты спектров ФЛ, демонстрирующие тонкую структуру краевой люминесценции образцов Si1–Si3, приведены на рис. 5. Как отмечалось выше, эти спектры определяются излучением свободных экситонов и экситонно-примесных комплексов (ЭПК), сопровождающимся испусканием поперечных оптических (ТО) и акустических (ТА) фононов. Ввиду нарушения трансляционной симметрии примесями, для ЭПК также хо-

рошо видны бесфононные переходы. Их спектральное положение позволяет заключить, что до и после осаждения алмаза в кристаллах Si присутствует небольшая концентрация As, Bi, P и, возможно, Sb, B. Причем основной фоновой примесью во всех кристаллах является P. Об этом свидетельствует как спектральное положение наиболее яркой бесфононной линии ЭПК, так и соотношение интенсивностей между этой линией и ее ТО-повторением (~ 0.4).

Из рис. 5 видно, что спектры ФЛ для Si3 и Si1 схожи; единственное отличие состоит лишь в уменьшении квантового выхода ФЛ (примерно в 2 раза) для Si3. В то же время спектр излучения Si2 претерпевает значительные изменения, заключающиеся в возрастании интенсивности излучения ЭПК на фосфоре. При этом помимо линий BE(P), BE-TO(P) и BE-TA(P) удается зарегистрировать двухэлектронный (ТЕТ) переход, соответствующий ЭПК на фосфоре, и процессы излучательной рекомбинации, связанные с неупругим рассеянием свободных экситонов на этом доноре ($D^0\text{-FE}$) [13]. Таким образом, можно заключить, что при осаждении алмаза на Si2 происходит слабое (на уровне $\sim 10^{13}\text{--}10^{14}\text{ см}^{-3}$) внедрение фосфора в подложку.

Фосфор является одной из наиболее подвижных примесей в кремнии с коэффициентом диффузии, изменяющимся от $3.6 \cdot 10^{-18}$ до $1.5 \cdot 10^{-16}\text{ м}^2/\text{с}$ в диапазоне температур $750\text{--}850^\circ\text{C}$ [13]. Для времени осаждения ~ 10 ч и температуры $820\text{--}850^\circ\text{C}$ это соответствует глубине проникновения 1.3–2.2 мкм, достаточной для его обнаружения методом ФЛ в подложке Si2. Кроме того, дополнительной причиной внедрения фосфора может быть аномальная диффузия этой примеси по образовавшимся дислокациям [14]. По-видимому, источником фосфора в процессе осаждения алмаза являются

загрязненные компоненты камеры реактора (кремний различного происхождения и вида легирования служит стандартной подложкой для роста алмазных пленок в этом реакторе). Заметим, что ФЛ кремния „чувствует“ это на уровне 10^{13} ат/см³.

4. Заключение

Показано, что осаждение поликристаллических алмазных пленок в СВЧ плазме на подложки кремния может приводить в определенных условиях к появлению дислокаций в кремнии вследствие, предположительно, напряжений термического характера в системе пленка–подложка, определяемых хорошей адгезией алмазных пленок. В частности, на основе анализа спектров низкотемпературной фотолуминесценции обнаружено увеличение плотности дислокаций по меньшей мере на 3 порядка, до $\sim 10^4$ см⁻². В спектрах ФЛ регистрируется также уменьшение квантового выхода фотолуминесценции в краевой области (примерно в 2 раза), а также некоторое усиление линий излучения экситонно-примесных комплексов из-за незначительного внедрения фосфора (на уровне $\sim 10^{13}$ – 10^{14} см⁻³) в процессе осаждения. Измерения ФЛ информативны при оценке дефектообразования в подложках кремния при синтезе алмазных пленок, в том числе дефектов, таких как дислокации, порождаемых вблизи интерфейса Si/алмаз.

Мы полагаем, что диагностика кремния с помощью измерения фотолуминесценции в области дислокационного излучения (0.8–0.9 эВ) может служить простым, неразрушающим методом определения качества адгезии алмазной пленки на кремниевой подложке.

Авторы благодарят В.Г. Мартовицкого за обсуждения, К.И. Анисимова за осаждение части образцов пленок, Е.В. Заведеева за измерение рельефа поверхности пластинок кремния, А.Ф. Поповича за анализ напряжений, С.Г. Черноок за электронно-микроскопические измерения, Н.Н. Сентюрину за травление образцов.

Работа поддержана Федеральным агентством науки и инноваций, госконтракт № 02.523.12.3010 и РФФИ, проект № 08-02.01012-а.

Список литературы

- [1] A. Aleksov, X. Li, N. Govindaraju, J.M. Gobien, S.D. Wolter, J.T. Prater, Z. Sitar. *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 308 (2005).
- [2] Т.И. Галкина, Д.Ф. Аминев, А.Ю. Клоков, А.И. Шарков, В.Г. Ральченко. *Тез. докл. 8-й Росс. конф. по физике полупроводников* (Екатеринбург, Россия, 2007) с. 420; Т.И. Галкина, А.И. Шарков, А.Ю. Клоков, В.Г. Ральченко. *Тез. докл. 7-й Росс. конф. по физике полупроводников* (Звенигород, Россия, 2005) с. 178.
- [3] I. Lagnado, P.R. de la Houssage. *Microelectronic Engin.*, **59**, 455 (2001).

- [4] V. Ralchenko, T. Galkina, A. Klokov, A. Sharkov, S. Chernook, V. Martoviskiy. In: *Science and Technology of Semiconductor-On-Insulator Structure and Devices Operating in a Harsh Environment*, ed. by D. Flandre, A.N. Nazarov and P. Hemment (Kluwer, Springer, 2005) p. 77; В. Ральченко, В. Конов. *Электроника: наука, технология и бизнес*, **4**, 2 (2007).
- [5] L. Chang, F.R. Chen, C.J. Chen, T.S. Lin. *Diamond Relat. Mater.*, **5**, 1282 (1996).
- [6] P. Wagner, H. Baungart, H.J. Quisser. *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 1078 (1980).
- [7] N.A. Drozdov, A.A. Partin, V.D. Tkachev. *Phys. Status Solidi B*, **83**, 137 (1977); Н.А. Дроздов, А.А. Патрин, В.Д. Ткачев. *Письма ЖЭТФ*, **23** (11), 651 (1976).
- [8] R. Sauer, J. Weber, J. Stolz, E.R. Weber, K.H. Küster, H. Alexander. *Appl. Phys. A*, **36**, 1 (1985); С.А. Шевченко, А.Н. Изотов. *ФТТ*, **45**, 248 (2003).
- [9] А.Ю. Клоков, Д.Ф. Аминев, А.И. Шарков, В.Г. Ральченко, Т.И. Галкина. *ФТТ*, **50**, 2167 (2008).
- [10] T. Sharda, M. Umeno, T. Soga, T. Jimbo. *J. Appl. Phys.*, **89** (9), 4874 (2001).
- [11] G.A. Slack, J. Bartram. *J. Appl. Phys.*, **46**, 89 (1975).
- [12] L.C. Nistor, J. Van Landuyt, V.G. Ralchenko, A.A. Smolin, K.G. Korotushenko, E.D. Obraztsova. *J. Mater. Res.*, **12**, 2533 (1997).
- [13] P.J. Dean, J.R. Haynes, W.F. Flood. *Phys. Rev.*, **161**, 711 (1967).
- [14] *Энциклопедия технологии полупроводниковых материалов*, под редакцией К.А. Джексона, В. Шретера. (М., Изд-во Водолей, 2007).

Редактор Т.А. Полянская

Photoluminescence of silicon after the polycrystalline diamond deposition

D.F. Aminev, V.S. Bagaev, T.I. Galkina, A.Yu. Klokov, V.S. Krivobok, A.V. Savel'ev*, V.G. Ralchenko*

Lebedev Physics Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

* Prokhorov Institute of General Physics,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

Abstract The low temperature (5 K) photoluminescence (PL) of silicon substrate in the range of 0.8–1.2 eV before and after microwave plasma assisted chemical vapor deposition of polycrystalline diamond films has been studied. The diamond films were deposited at the temperature of 750–850°C onto the pure ($\rho \approx 3$ k $\Omega \cdot$ cm) dislocation-free silicon treated by mechanical polishing or by the more perfect chemical-mechanical polishing (CMP). In the PL spectra of coated silicon substrates treated by CMP, the D_1 and D_2 lines were registered related to dislocation emission. The formation of dislocations in the substrate is caused by a strong adhesion of diamond film and as a consequence by the formation of inner tensions released as dislocations. The spectra observed were in fact identical to PL spectra measured for silicon ($\rho \approx 100 \Omega \cdot$ cm) growth with the moderate dislocation density of $\sim 10^4$ cm⁻².