

Д. ф.-м. н. В. А. СМЫНТЫНА, к. ф.-м. н. А. О. КУЛИНИЧ,
к. ф.-м. н. И. Р. ЯЦУНСКИЙ, И. А. МАРЧУК

Украина, Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова
E-mail: yatsunskiy@gmail.com

Дата поступления в редакцию
27.04 2010 г.

Оппонент д. ф.-м. н. Н. И. КЛЮЙ
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

РОЛЬ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ПОЛУЧЕНИИ НАНОКРЕМНИЯ

В результате высокотемпературного окисления Si в приповерхностных слоях образуется сложная дефектная область. Стравливание SiO₂ и обработка поверхности избирательными травителями позволяет получать наноструктурированный Si с заданной топологией.

Создание полупроводниковых структур с новыми физическими свойствами является основной задачей нанотехнологий. Как известно, уменьшение полупроводниковых структур до размеров, сравнимых с величиной волны де Бройля, приводит к появлению квантовых явлений, влияющих на электрические и оптические свойства материала. Так, элементы из монокристаллического кремния, имеющего непрямозонную энергетическую структуру и, как следствие, низкую эффективность излучения, при уменьшении размеров до 1—50 нм начинают люминесцировать в видимом диапазоне при комнатной температуре. Такое свойство наноструктурированного кремния объясняется в рамках квантово-размерного эффекта [1]. Помимо люминесценции, наноструктурированный кремний проявляет ряд других свойств, позволяющих использовать его в разнообразных сенсорах и в солнечной энергетике.

На сегодняшний день основным методом получения наноструктурированного кремния является метод электрохимического травления, позволяющий получать нанопористый материал с различными размерами пор в зависимости от условий травления. К сожалению, у этого метода есть ряд недостатков: временная деградация параметров получаемых структур, необходимость использования высокотоксичных химических веществ и т. д.

Еще одним методом получения наноструктур является обработка поверхности кремния высокоэнергетическими ионами, разрушающими приповерхностный слой, в результате чего образуются наноразмерные кластеры.

В последнее время появились методы получения наноструктурированного кремния в результате механического деформирования поверхности монокристаллического кремния и ее различных химических обработок [2, 3]. В этих методах существенную роль

играет пластическая деформация, которая и приводит к появлению нанокремния в процессе эволюции напряженной структуры. В настоящей работе предлагается метод получения наноструктурированного рельефа непосредственно на фронтальной поверхности кремниевых пластин.

Объекты и методы исследования

Объектами изучения являлись пластины монокристаллического кремния КЭФ-4,5 (111) и КДБ-10 (100), выращенные методом Чохральского, с различным удельным сопротивлением.

Для выявления дефектов производилась обработка поверхности пластин химическими избирательными травителями (ИТ) Сиртля (поверхность 111) и Сэко (поверхность 100) с предварительной обработкой в составах Каро и перекисноаммиачном растворе. Такая предварительная обработка позволяла за счет процессов дополнительного окисления повысить выявляющие свойства избирательных травителей [4]. Скорость травления составляла порядка 2—3 мкм/мин.

Изучение поверхности кремния после химической обработки проводилось различными методами.

Для электронной сканирующей микроскопии применяли микроскоп-анализатор Cam Scan-4 D с системой энергетического дисперсионного анализатора «Link-860» и программой «Zaf». Чувствительность прибора составляла 0,01% по массе, диаметр пучка — от $5 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ м.

Для электронной ОЖЭ-спектроскопии использовали спектрометр LAS-3000 фирмы Riber с пространственной разрешающей способностью 3 мкм и энергетическим разрешением анализатора 0,3%.

Для оптических методов исследования применяли металлографический микроскоп ММР-2Р.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как показали наши предыдущие исследования [5], основными видами дефектов в исходном кремнии являются дислокации, дефекты слоистой неоднородности, кластерные скопления кислорода или избыточного кремния, дендриты металлов и двойниковые ламели. Такие дефекты влияют на процесс формирования структуры приповерхностных слоев кремния при окислении. В процессе формирования оксидных слоев в приповерхностных областях кремния образуется довольно сложная структура, состоящая из слоев разупорядоченного кремния с областями про-

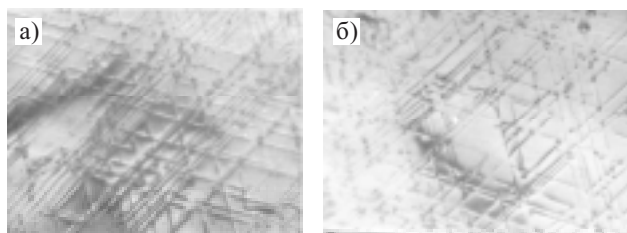


Рис. 1. Электронное изображение (1×770) дислокационных сеток после обработки ИТ в течение 3 мин (а) и 6 мин (б)

нижнего в него оксида, образованного при ускоренной диффузии кислорода вдоль структурных дефектов. Далее следуют слои кристаллического кремния, содержащие сетки дислокаций, период которых зависит от глубины залегания (рис. 1). Если учесть, что скорость обработки ИТ составляла около 3 мкм/мин, можно рассчитать глубину залегания дислокационных сеток: для толщины диоксидов 1 мкм и времени обработки ИТ около 10 мин она составляла примерно 30 мкм. Дополнительное травление области дислокационных сеток раствором HF дало возможность наблюдать отдельные периодические области бездефектного кремния в виде столбиков примерно одинакового размера и высоты (рис. 2). Наименьшие размеры столбиков составляли порядка 6—8 нм, толщина слоя кремния с дислокационными сетками — около 10—20 мкм.

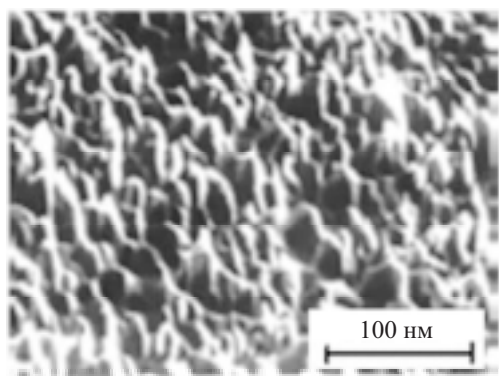


Рис. 2. Электронное изображение наноструктурированного кремния

Период дислокационных сеток зависит от уровня механических напряжений и деформаций в данной области, величина которых, в свою очередь, зависит от параметров высокотемпературной диффузии кислорода, от электрофизических и упругих параметров оксида кремния и кремния. Период дислокационной сетки рассчитывается по формуле [6]

$$D = \frac{b}{\sigma} k, \tag{1}$$

где b — проекция вектора смещения (вектор Бюргерса) на границу перехода;

k — коэффициент, $k \approx 0,5$;

σ — относительная деформация.

Образованная структура с сеткой пор подобна пористому кремнию, полученному в результате так называемого красящего травления [7]. Развитый на-

ноструктурированный рельеф поверхности кремния после обработки ИТ способствует возникновению внутреннего встроенного электрического поля, что проявляется в электронном отраженном спектре появлением осцилляций Франца—Келдыша. Это, по-видимому, вызывает искривление зонной структуры кремния и смещение спектра фотолюминесценции (ФЛ) в сторону видимого диапазона при облучении области дислокационных сеток излучением с длиной волны $\lambda=337$ нм [8]. Очевидно, возникновение смещения максимума спектра ФЛ в сторону видимого диапазона связано с дрейфом электронов и дырок в сильно деформированной внутренним электрическим полем зонной структуре кремния по экситонному механизму с захватом носителя заряда на поверхности и последующей рекомбинацией (туннельной либо активационной).

Можно предположить, что в пределах одной плоскости наблюдается постоянство значения напряжения и, соответственно, относительной деформации, которая является суммой относительных вкладов различных факторов [9]:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3, \tag{2}$$

где σ_1 , σ_2 и σ_3 — значения относительной деформации, вызванной соответственно термодиффузией кислорода, различием коэффициентов термического расширения кремния и диоксида кремния и различием постоянных кристаллической решетки. Вклады различных видов деформации неравнозначны.

Величина σ_1 является сложной функцией многих параметров и рассмотрена в [9].

Величина σ_3 — постоянна и равна 0,03%.

Величину σ_2 обычно считают основным фактором, приводящим к деструктуризации поверхности полупроводников на небольшой глубине.

Расчет σ_2 при температуре $t=1150^\circ\text{C}$ согласно [6]

$$\sigma_2 = (\alpha_1 - \alpha_2)t \tag{3}$$

(где $\alpha_1=0,3 \cdot 10^{-6}\text{C}^{-1}$ и $\alpha_2=5,3 \cdot 10^{-6}\text{C}^{-1}$) дает значение 0,58%. Однако на практике возникающие на границе относительные деформации превышают рассчитанное по формуле (2) суммарное значение, поскольку термодиффузия кислорода в кремний в процессе оксидирования вызывает дополнительное накопление механических напряжений, а следовательно, и деформацию.

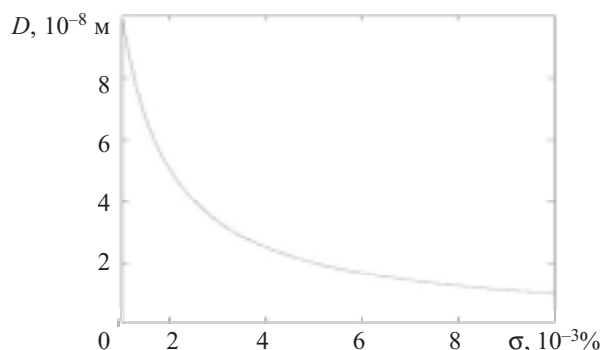


Рис. 3. Зависимость периода дислокационных сеток от величины относительной деформации

Для того, чтобы можно было наблюдать наноструктурную кремниевую структуру в пределах дислокационной сетки необходимо, чтобы период сетки был порядка 10 нм. Рассчитанные по формуле (1) относительные деформации, соответствующие таким периодам, представлены на **рис. 3**. Если учесть, что механические напряжения в слое обратно пропорциональны глубине его залегания, можно заключить, что наиболее разупорядоченный слой (т. е. слой с меньшим периодом дислокационных сеток) примыкает непосредственно к диоксиду кремния. Толщина такого слоя пропорциональна толщине выращенного оксида, что можно объяснить возрастанием механических напряжений на границе раздела при увеличении толщины слоя оксида. Это также можно подтвердить наблюдаемыми изменениями периода дислокационных сеток по глубине (см. рис. 1). На определенном расстоянии от границы раздела происходит возникновение дислокационных сеток с различным периодом и, как следствие, возможное образование наноструктурированного кремния в процессе избирательного травления.

Предложенный метод формирования пористого наноструктурированного кремния обладает рядом преимуществ перед другими методами, т. к. позволяет получать не только пористый кремний в едином цикле изготовления приборов с применением оксидов, но и пористый нанокремний с заданной топологией при варьировании таких параметров как толщина выращенного оксида и время химической обработки.

Применение предлагаемого метода благодаря его технологической простоте и воспроизводимости может стать полезным при массовом производстве вы-

сокоэффективных кремниевых солнечных элементов с квантово-размерными эффектами.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Томчук П. М., Даныко Д. Б., Кияев О. Э. О механизме люминесценции кремниевых наноструктур // Физика твердого тела.— 2000.— № 11.— С. 1964—1968.
2. Шкляев А. А., Ичикава М. Предельно плотные массивы наноструктур кремния и германия // Успехи физических наук.— 2008.— № 2.— С. 139—169.
3. Баталов Р. И., Баязитов Р. М., Хуснуллин Н. М. и др. Структура, примесный состав и фотолюминесценция механически полированных слоев кремния // Физика твердого тела.— 2005.— № 1.— С. 5—8.
4. Кулинич О. А., Лисовская А. А., Садова Н. Н. О повышении выявляющей способности избирательного травления монокристаллов кремния // Украинский физический журнал.— 1990.— Т. 35, № 11.— С. 1691—1695.
5. Кулинич О. А., Смынтына В. А., Глауберман М. А. и др. Влияние исходных дефектов на распределение механических напряжений и деформаций при окислении кремния // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2008.— № 5.— С. 62—64.
6. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии.— М.: Мир, 1984.
7. Венгер Е. Ф., Голиней Р. Ю., Матвеева Л. О., Васин А. В. Влияние водородной плазмы на спектр электроотражения и спектр электронных состояний пористого кремния // Физика и техника полупроводников.— 2003.— № 1.— С. 104—109.
8. Кулинич О. А., Глауберман М. А., Яцунский И. Р., Чемересюк Г. Г. Фотолюминесцентные свойства химически модифицированной поверхности монокристаллического кремния // Тезисы докл. междунар. науч. конф. «Физика в Украине».— Украина, г. Одесса.— 2005.— С. 165.
9. Smyntyna V. A., Kulinich O. A., Glauber M. A., Yatsunskiy I. R. The structure investigation of near-surface layers in silicon – dioxide silicon structure // Photoelectronics.— 2008.— N. 17.— P. 61—63.

ВЫСТАВКИ. КОНФЕРЕНЦИИ

ФОТОНИКА сегодня:

- единственная в России признанная и авторитетная рабочая площадка для демонстрации достижений в области лазера, оптики и оптоэлектроники;
- масштабная экспозиция площадью 6000 м²., поддерживающая и отражающая жизнь отрасли;
- событие, объединяющее научное и бизнес-сообщество для решения практических задач, а именно 148 фирм-участниц и более 5000 посетителей;
- международный смотр, играющий огромную роль в развитии рынка лазерной техники и оптики, включающий 10 стран-участниц (Германия, Китай, Литва, Нидерланды, Республика Беларусь, Россия, Украина, Финляндия, Швеция, Япония);
- 94% посетителей — специалисты отрасли, что стимулирует партнерские отношения между создателями инноваций и потенциальными пользователями.

Россия, г. Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон № 3