

УДК 621.315.592

МІКРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕФЕКТНОЇ СТРУКТУРИ ПРИПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ КРИСТАЛІВ p-Si

Б. Павлик, Р. Дідик, Й. Шикоряк, А. Штабалюк, М. Кушлик

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017, Львів, Україна
pavlyk@electronics.wups.lviv.ua*

З використанням методик оптичної, електронно- та атомносилової мікроскопії досліджено процеси перебудови структурних дефектів у приповерхневому шарі кристалів p-Si. Виявлено формування правильно орієнтованих кристалітів на поверхні (111) кристалів кремнію. Запропоновано механізм формування таких кристалічних включень, які ґрунтуються на процесах взаємодії точкових дефектів, домішкових центрів і дислокацій. Подальша їхня кластеризація супроводжується ростом кристалітів нано- та мікронних розмірів.

Ключові слова: приповерхневий шар, дислокації, травлення, кристаліти.

Вступ. Сьогодні в науковій періодиці з'явилась низка публікацій [1-4], присвячених аналізу конкурентних процесів рекомбінації точкових дефектів і їхньої взаємодії з поверхнею, що супроводжується кластеризацією дефектів і ростом наноструктур. Уважають, що характер цих процесів не тільки визначений типом точкових дефектів, які формуються під час вирощування кристалів, а й є способом генерування нових дефектів, який супроводжується утворенням вторинних макродефектів та формуванням нанокристалів. У праці [5] з'ясовано, які точкові дефекти в кристалах Si ефективно рекомбінують так, що кінетика росту міжвузлових кластерів у приповерхневій ділянці кристала контрольована реакцією анігіляції другого порядку і визначена коефіцієнтом $k_{iv} = 4\pi r_{iv}^2 / a$, де r_{iv} – радіус сфери, у якій відбувається анігіляція дефектів, a – міжатомна віддаль. Детальний аналіз конкурентних процесів рекомбінації і взаємодії точкових дефектів з поверхнею наведений у праці [3] з урахуванням наявного бар'єра для рекомбінації розділених пар Френкеля. Визначено, що висота такого бар'єру залежить від типу і концентрації легувальної домішки, структурної конфігурації вакансій та величини її ґраткової релаксації.

Уявлення про приповерхневий шар кристала як потужний рекомбінаційний і гетерний центр найбільше поширене в сучасній фізиці поверхні. З експериментів, описаних у [5, 6], можна зробити висновок, що приповерхневий шар, який є ефективним стоком структурних дефектів (вакансій, міжвузлових атомів тощо), має товщину ≈ 500 нм. Товщина приповерхневого шару також залежить від товщини окисного шару, і від типу провідності напівпровідника. При $T = 870$ К у

такому приповерхневому шарі кластеризуються дефекти метастабільної конфігурації, подібної до конфігурації ядра дислокації.

Під час аналізування стану поверхні та приповерхневого шару необхідно також урахувати експериментальні та розрахункові дані щодо релаксаційних об'ємів точкових дефектів з урахуванням наявних бар'єрів для рекомбінації точкових дефектів, стоків вакансій на поверхні, що приводить до компенсації збільшення внутрішньої енергії кристала під час руйнування пар Френкеля. Зазначимо також, що у наявній науковій літературі структуру кремнієвих включень (кристалітів) і їхні властивості у приповерхневому шарі Si детально не вивчали.

Наша мета – аналіз процесів еволюції структурних дефектів у приповерхневому шарі кристала p-Si за допомогою оптичної, електронної та атомносилової мікроскопії.

Методика експерименту. У роботі використано монокристали кремнію двох типів, вирощені за методикою Чохральського: p-Si для мікроелектроніки (КДБ-10 з концентрацією кисню $\approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$) та монокристали кремнію для фотоперетворювачів у панелях електроживлення (назвемо “сонячний”).

Для досліджень дефектного стану поверхні застосовано такі методики й устаткування: після процедур хімічного травлення використовували оптичний мікроскоп “Люмам И - 3”; електронний мікроскоп РЕММА-102; атомний силовий мікроскоп (АСМ) Solver P47-PRO.

На рис. 1 схематично зображено принцип роботи АСМ.

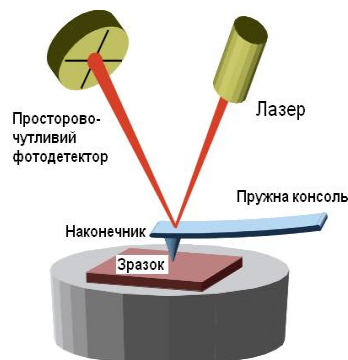


Рис. 1. Схематичне зображення принципу роботи атомно-силового мікроскопа.

Принцип роботи АСМ ґрунтується на взаємодії голки (зонда) з поверхнею досліджуваного зразка. Під взаємодією розуміють відштовхування чи притягування зонда до поверхні. Відхилення зонда по вертикалі й горизонталі реєструють за допомогою оптичного сенсора АСМ, що дозволяє отримати інформацію про профіль поверхні зразка та зміну її рельєфу без додаткового нанесення тонкого металевого шару, яке часто приводить до деформації поверхні.

За допомогою АСМ можна отримати інформацію про стан поверхні, її морфологію, обчислити такі параметри поверхні, як середньоквадратична шорсткість, максимальна і середня висота неоднорідностей тощо.

Опрацювання експериментальних даних і виконання обчислень параметрів морфології поверхні виконували за допомогою програмного пакета Image Analysis.

Експериментальні результати та їх аналіз Монокристали кремнію після розрізання алмазною пилкою шліфували абразивним порошком з розмірами зерен 20–30 мкм. Після такої обробки поверхня на вигляд була матовою з нерівностями близько 1 мкм. Механічно пошкоджений приповерхневий шар розчиняли у полірувальному “лужному” травнику (5 г NaOH на 100 мл води) (15, 20, 25 хв) за температури близько 363 К. На рис. 2 показано різні етапи травлення поверхні (111) монокристала КДБ-10. На початкових стадіях нерівності поверхні, які виникли під час механічної обробки одержують трикутне огранування (див. рис. 2, *а*). У разі подальшого розчинення поверхні розміри трикутних ямок зростають (див. рис. 2, *б*) і після 25 хв травлення поверхня кристала набуває східчастої структури (див. рис. 2 *в*). Через 20 хв травлення у лужному травнику стравлюється близько 15 мкм поверхні (111).

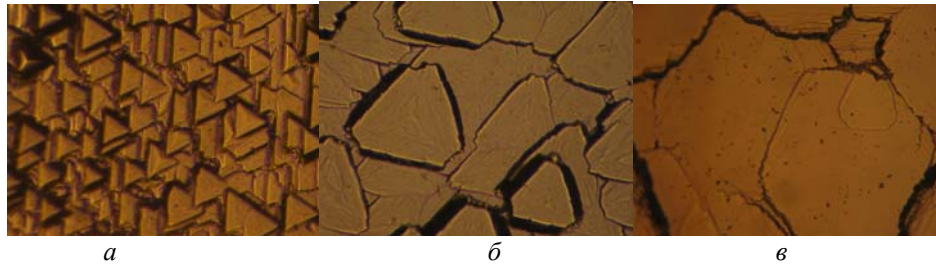


Рис. 2. Вигляд поверхні (111) після травлення в “лужному” травнику, тривалістю 15 (*а*), 20 (*б*), 25 хв (*в*) ($\times 130$).

Після травлення селективним “хромовим” травником (26 гр. CrO_3 + 50 мл. H_2O + 50 мл. HF) на такій поверхні з’являються дислокаційні ямки травлення (рис. 3).

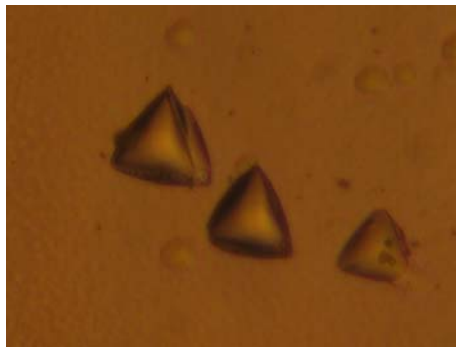


Рис. 3. Вигляд поверхні (111) після травлення в селективному “хромовому” травнику ($\times 1000$).

Інші боки монокристалічного зразка прямокутної форми (перпендикулярні до площини (111)) після травлення в лужному травнику виявляють характерну

шарувату структуру, менше (рис. 4, *a*) або більше виражену (див. рис. 4, *б*) залежно від кристалографічної орієнтації площини зрізу.

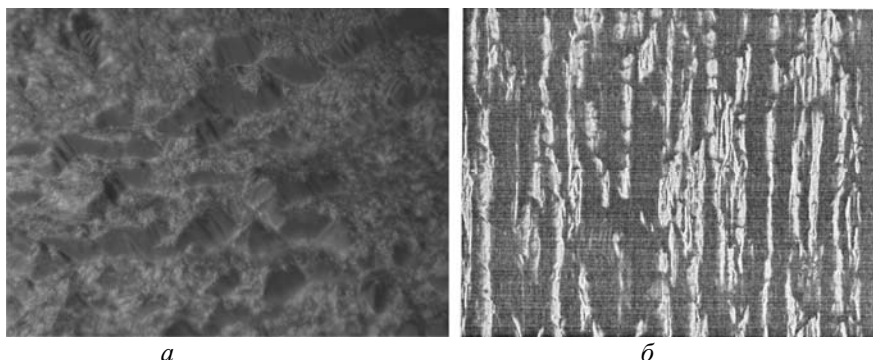


Рис. 4. Вигляд двох бічних граней прямокутного зразка кремнію, перпендикулярних до поверхні (111), після 20 хв травлення в “лужному” травнику ($\times 130$).

Відмінність картин травлення, які показані на рис. 2 і 4, зумовлена як анізотропією хімічних зв'язків атомів кремнію на площинах кристала з різною орієнтацією, так і зміною інтенсивності травлення у місцях локалізації киснево-вакансійних комплексів, оскільки кисень має тенденцію нагромаджуватись у ділянках зі змінним деформаційним потенціалом, знижуючи енергію зв'язку в кристалі, тобто в межах шаруватих ділянок.

На характер картин травлення поверхні (111) монокристалічного кремнію у “лужному” травнику суттєво впливають концентрації домішок, розчинених у гратці. Зразки монокристалічного “сонячного” кремнію, використовувані для створення фотоперетворювачів у панелях енергоживлення, можуть мати нижчу якість за чистотою і досконалістю внаслідок більшої концентрації неконтрольованих домішок і дефектів. Такі домішки, зокрема, кисень, вуглець, наявні у великих концентраціях, очевидно, впливають на процеси травлення поверхні (111) в “лужному” травнику (рис. 5, *a*). На поверхні є сукупність лінзоподібних заглиблень до 2 мкм, а також чорні крапки, які в разі більшого збільшення в оптичному мікроскопі виглядають як чорні квадратики з однаковою орієнтацією (див. рис. 5 *б*). В електронному мікроскопі видно, що це пірамідки розміром від 0,3 до 1,5 мкм (рис. 6).

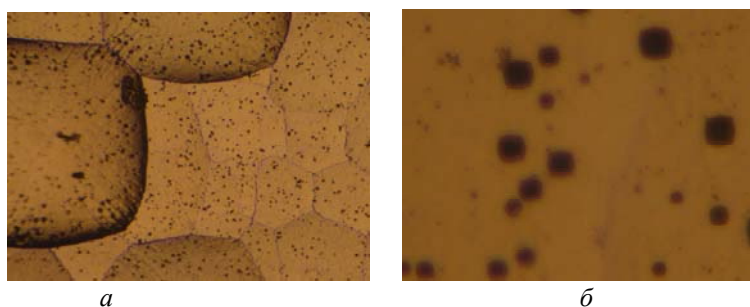


Рис. 5. Вигляд поверхні (111) монокристала “сонячного” кремнію після травлення в “лужному” травнику тривалістю 20 хв при 360 К: *a* – $\times 300$; *б* – $\times 1000$.

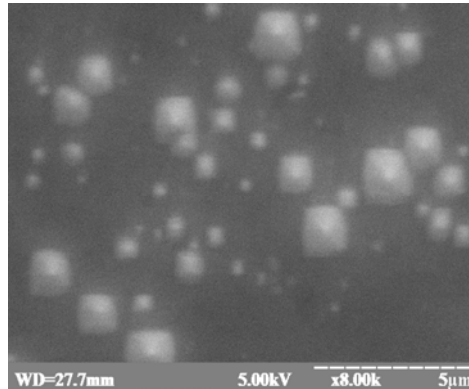


Рис. 6. Зображення поверхні кремнію (111), отримане за допомогою електронного мікроскопа $\times 7\,000$.

Більше інформації про форму таких утворень на поверхні “сонячного” кремнію ми одержали на АСМ. Можна бачити значну кількість мікро- і нановиступів одностипної орієнтації пірамідальної форми. Концентрація цих пірамід на поверхні $\approx 3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$. Тривимірне зображення окремих таких ділянок показане на рис. 7, а. Це чотирикутні піраміди розмірами від 200 нм до 1,5 мкм в основі та по висоті. Чотирикутна піраміда, що виступає, має чіткі межі з поверхнею кристала Si (див. рис. 7, б). Формування таких кристалітів, можливо, зумовлено рекомбінаційними процесами з участю вакансій, міжвузлових атомів Si, домішок кисню, вуглецю та фосфору. Відомо [7], що розчинення кисню в кристалах кремнію супроводжується появою міжвузлового кремнію. Кисень, як і вуглець, входить у монокристали кремнію під час вирощування їх за Чохральським. У “сонячному” кремнії їх повинно бути багато. За даними, наведеними в праці [2], міжвузлові атоми мають порівняно великий додатний релаксаційний об’єм $v_{\text{рел}}^i = (0,0 - 0,94) v$, де v – об’єм атома Si в рівноважній ґратці Si. Для вакансій об’єм $v_{\text{рел}}^i$ є від’ємною величиною в діапазоні від $(-0,25)v$ до $(-0,97)v$. Величина ґраткової релаксації вакансій та її енергія залежать також від зарядового стану вакансій. Для додатно заряджених вакансій (V^+ , V^{++}) релаксаційна енергія становить 0,33 і 0,45 еВ, відповідно, а для нейтральних вакансій (V^0) – 0,90 еВ [8]. Можна вважати, що така енергія релаксації вакансій зумовлена захопленням електрона і є результатом прояву ефекту Яна-Тейлера. Такий розкид значень релаксаційної енергії засвідчує, що рекомбінація точкових дефектів задана структурною конфігурацією вакансій, а не міжвузлових атомів. Оскільки в досліджуваних кристалах концентрація домішки В є достатньо малою ($N = 10^{16} \text{ см}^{-3}$), то отримана велика концентрація кристалітів у приповерхневому шарі є підтвердженням того, що реакція $V_i + V \rightarrow V_s$, яка зумовлює зменшення концентрації вакансій на поверхні малоїмовірна. А це приводить, відповідно, до того, що процес агрегатизації міжвузлових атомів є також малоїмовірним, тобто домінують рекомбінаційні процеси, які приводять у приповерхневому шарі кристала Si до формування правильних кристалічних структур.

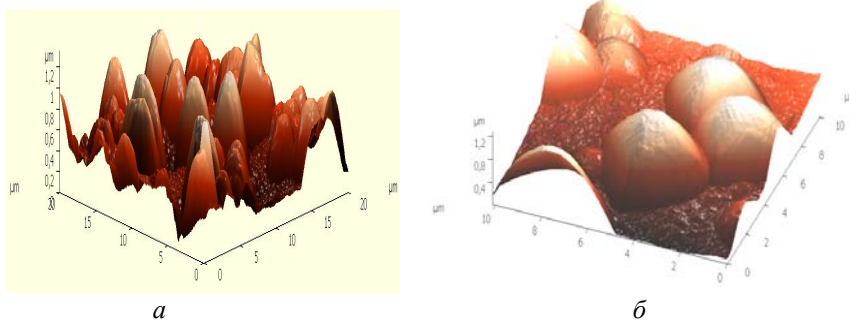


Рис. 7. Тривимірне зображення в полі зору АСМ: *а* – окремих ділянок дефектів; *б* – фрагмента чотирикутної піраміди

У теоретичній праці [9] з'ясовано, що залежно від концентрації міжвузлового кремнію, а також від температури і тривалості відпалу фазові виділення кремнію можуть відбуватись двояко. Спочатку в фазі зародження кристала формується нанокристал, а за певних надлишкових концентрацій Si утворюється кластер. У формуванні таких кластерів можуть брати участь і окисні шари кремнію, і точкові дефекти, а також шари з різними структурними станами кремнію.

Ми спробували отримати топографічну інформацію про формування кристалітів у приповерхневих шарах кристалів p-Si. Чітка межа форми кристалітів на фоні протравленої поверхні кремнію (див. рис. 7, б) свідчить про різну внутрішню енергію кристалів Si та сформованих структур.

Висновки. 1. Запропоновано методику пошарового зтравлювання приповерхневого шару кристалу p-Si. 2. У приповерхневому шарі p-Si виявлено наявність кристалітів пірамідальної форми, чітко орієнтованих на поверхні (111). 3. Виявлено, що структура кристалітів і їх склад відрізняються від характеристик матриці, у якій вони сформовані.

1. Falster R., Voronkov V.V. Intrinsic Point Defects and Their Control in Silicon Crystal Growth and Wafer Processing // MRS Bulletin. 2000. Vol. 25. №6. P.28-32.
2. Fedina V.V., Lebedev O., G. Von Tendeloo et al. HREM irradiation study of point-defect clustering in MBE-grown strained Si_{1-x}Ge_xJ (001) Si structures // Phys. Rev. 2000. Vol. 61. P. 10336.
3. Федина Л. И. О рекомбинации и взаимодействии точечных дефектов с поверхностью при кластеризации точечных дефектов в Si // Физика и техника полупроводников. 2001. Т 35(9). С. 1120-1127.
4. Малыгин Г. А. Размерные эффекты при пластической деформации микро- и нанокристалов // Физика твердого тела. 2001. Т.52(1). С. 48-55.
5. Aseev A., Fedina L., Hoehl D., Barsch H. Clusters of Interstitial atoms in Silicon and Germanium // Berlin. Academy Verlag, 1994. P. 152.
6. Пека Г. П., Стрїха В. І. Поверхневі та контактні явища у напівпровідниках. К: Либідь, 1992. 238 с.
7. Бабич В. М., Блецкан Н. И., Венгер Е. Ф. Кислород в монокристаллах кремния. Киев: Інтерпрес ЛТД, 1997. 240 с.

8. *Antonelli A., Bernholc J.* Pressure effects on self-diffusion in silicon // Phys. Rev. 1989. **B 40**, P.10643-1646.
9. *Strobel M., Heinig K-H, Möller W.* Three-dimensional domain growth on the size scale of the capillary length: Effective growth exponent and comparative atomistic and mean-field simulations // Phys. Rev. 2001. **B 64**. P. 245422.

MICROSCOPIC STUDY OF THE DEFECT STRUCTURE OF SURFACE LAYER p-Si CRYSTALS

B. Pavlyk, R. Didyk, J. Shykoryak, A. Shtabaluk, M. Kushlyk

*Ivan Franko National University of Lviv, Faculty of Electronics
Tarnavskogo Str. 107, UA - 79017 Lviv, Ukraine
pavlyk@electronics.wups.lviv.ua*

Using the techniques of optical, electron and atomic force microscopies, we have studied rebuilding processes inside the structural defects present in the surface layer of p-Si crystals. Formation of properly oriented crystallites on the (111) surface of silicon crystals is revealed. A mechanism for the formation of those crystalline inclusions is suggested, which is based on the processes of interaction of the point defects, impurity centres and dislocations. Their further clustering is accompanied by a growth of crystallites of nano- and micro-sizes.

Key words: surface layer, dislocations, etching, crystallites

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КРИСТАЛЛОВ p-Si

Б. Павлык, Р. Дидык, И. Шикоряк, А. Штабалуц, М. Кушлык

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. ген. Тарнавского, 107, 79017, Львов, Украина
pavlyk@electronics.wups.lviv.ua*

С использованием методики оптической, электронно- и атомносиловой микроскопии исследованы процессы перестройки структурных дефектов в приповерхностном слое кристаллов p-Si. Обнаружено формирование правильно ориентированных кристаллитов на поверхности (111) кристаллов кремния. Предложено механизм формирования таких кристаллических включений, которые основываются на процессах взаимодействия точечных дефектов, примесных центров и дислокаций. Дальнейшая их кластеризация сопровождается ростом кристаллитов нано- и микронных размеров.

Ключевые слова: приповерхностный слой, дислокации, травление, кристаллиты.

Стаття надійшла до редколегії 23.03.2010

Прийнята до друку 25.05.2010