

Б.В. Павлик, Р.І. Дідик, Й.А. Шикоряк, А.П. Штабалюк, М. О. Кушлик
**Візуалізація результатів взаємодії точкових дефектів
з поверхнею кристалів *p*-Si**

*Львівський національний університет імені Івана Франка, факультет електроніки
вул. ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна? e-mail: pavlyk@electronics.wups.lviv.ua*

В роботі з використанням оптичної, електронно- та атомносилової мікроскопічних методик досліджувався стан приповерхневого шару кристалів Si (p).

Показано, що у протравленому приповерхневому шарі кристалу формуються однотипно орієнтовані кристаліти мікро- і нанорозмірів. Ефективність таких процесів визначається енергетичним бар'єром для рекомбінацій в кристалах Si (p). Цей висновок зроблено на базі аналізу процесів взаємодії точкових дефектів з дислокаціями та поверхнею зразка. Показано, що рекомбінація вакансій і міжвузлових атомів в приповерхневому шарі супроводжується кластеризацією структурних дефектів та ростом нанокристалів. Це зумовлено гетерними властивостями приповерхневого шару.

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

Стаття постуила до редакції 22.03.2010; прийнята до друку 15.06.2010.

Вступ

В даний час в науковій періодиці появилась низка публікацій [1-4], присвячених аналізу конкуруючих процесів рекомбінації точкових дефектів і їх взаємодії з поверхнею, що супроводжується кластеризацією дефектів і ростом наноструктур. В роботі [5] показано, які точкові дефекти в кристалах Si ефективно рекомбінують, так, що кінетика росту міжвузлових кластерів в приповерхневій області кристалу контролюється реакцією анігіляції другого порядку і визначається коефіцієнтом $k_{iv} = 4pr_{iv}/a$, де r_{iv} - радіус сфери, в якій відбувається анігіляція дефектів, a - міжатомна віддаль. Детальний аналіз конкуруючих процесів рекомбінації і взаємодії точкових дефектів з поверхнею приведений в роботі [3] з врахуванням існуючого бар'єру для рекомбінації розділених пар Френкеля. Показано, що величина такого бар'єру залежить від типу і концентрації легуючої домішки, структурної конфігурації вакансій і величини її ґраткової релаксації.

Уявлення про приповерхневий шар кристалу, як потужний рекомбінаційний і гетерний центр, є найбільш поширене в сучасній фізиці поверхні. З експериментів, описаних в [5, 6], можна зробити висновок, що приповерхневий шар, який є ефективним стоком структурних дефектів (вакансій, міжвузельних атомів і т. п) має товщину ≈ 500 нм. Ця величина приповерхневого шару також залежить і від

товщини окисного шару, і від типу провідності напівпровідника. При $T = 870$ К в такому приповерхневому шарі кластеризуються дефекти метастабільної конфігурації, подібної до конфігурації ядра дислокації.

Відзначимо також, що у наявній науковій літературі, структура кремнієвих включень (кристалітів) і їх властивості у приповерхневому шарі Si, детально не вивчалась.

Метою даної роботи є аналіз процесів еволюції структурних дефектів в приповерхневому шарі кристалу Si (p) з допомогою оптичної, електронної та атомносилової мікроскопії.

I. Методика експерименту

В роботі використовувались монокристали кремнію двох типів вирощені за методикою Чохральського: Si -р для мікроелектроніки (КДБ - 10, з концентрацією кисню $\approx 10^{18}$ см⁻³), та монокристали кремнію для фотоперетворювачів у панелях електроживлення (назвемо "сонячний").

Для досліджень дефектного стану поверхні використовувались наступні методики і устаткування: оптичний мікроскоп "Люмам И - 3"; електронний мікроскоп РЕММА-102; атомний силовий мікроскоп (АСМ) Solver P47-PRO. Опрацювання експериментальних даних і виконання обчислень параметрів морфології поверхні здійснювалась за допомогою програмного пакету

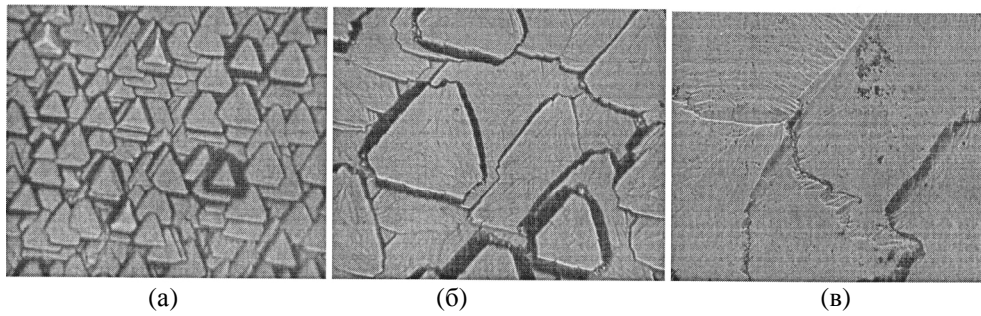


Рис. 1. Вигляд поверхні (111) після травлення в “лужному” травнику, тривалістю 15 хвилин (а), 20 хв (б), 25 хв (в) (x 130).

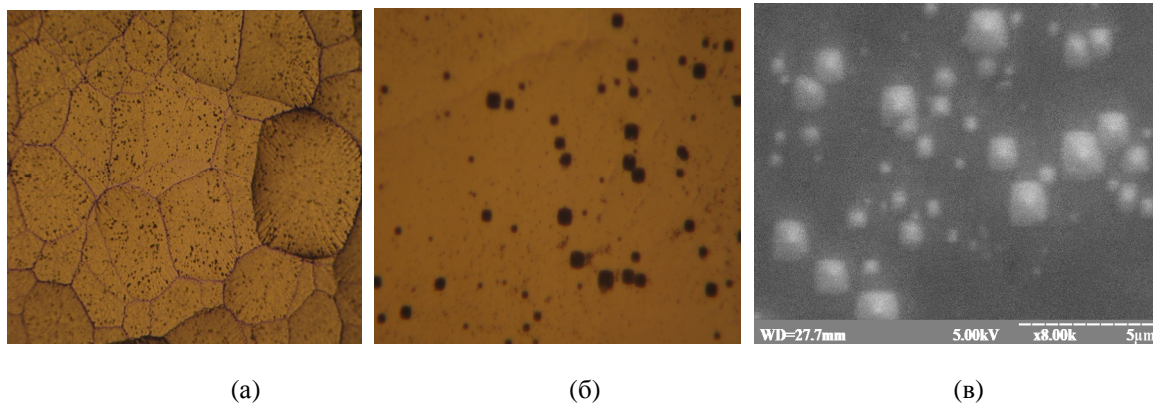


Рис. 2. Вигляд поверхні (111) монокристалу “сонячного” кремнію після травлення в “лужному” травнику тривалістю 20 хв при 360 К (а) при збільшенні x300, (б) при збільшенні x 1000, при збільшенні x7000 за допомогою електронного мікроскопа (в).

Image Analysis.

II. Експериментальні результати та їх аналіз

Монокристали кремнію шліфувались абразивним порошком. Механічно пошкоджений приповерхневий шар ми розчиняли у поліруючому “лужному” травнику (5 г NaOH на 100 мл води) (15 хв, 20 хв, 25 хв) при температурі біля 363 К. На рис. 1 показано різні етапи травлення поверхні (111) монокристалу КДБ - 10. На початкових стадіях нерівності поверхні, які виникли при механічній обробці одержують трикутну огранку (рис. 1а). При подальшому розчиненні поверхні розміри трикутних ямок зростають (рис.1б) і після 25 хвилин травлення поверхня кристалу набуває східчастої структури (рис.1в).

Після травлення селективним “хромовим” травником (26 гр. CrO_3 + 50 мл. H_2O + 50 мл. HF) на такій поверхні появляються дислокаційні ямки травлення.

Інші сторони монокристалічного зразка прямокутної форми (перпендикулярні до площини (111) після травлення в лужному травнику проявляють характерну шарувату структуру, менше

або більше виражену в залежності від кристалографічної орієнтації площини зрізу.

На характер картин травлення поверхні (111) монокристалічного кремнію у “лужному” травнику суттєво впливають концентрації домішок, розчинених в 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, присутні у великих концентраціях, очевидно, впливають на процеси травлення поверхні (111) в “лужному” травнику (рис. 2 а).

На поверхні є сукупність лінзоподібних заглиблень поверхні глибиною до 2 мкм, а також чорні точки, які при більшому збільшенні в оптичному мікроскопі виглядають як чорні квадратики з однаковою орієнтацією (рис. 2 б). В електронному мікроскопі видно, що це пірамідки розміром від 0,3 до 1,5 мкм (рис. 2 в). На АСМ можна бачити значну кількість мікро- і нановиступів однотипної орієнтації пірамідальної форми. Концентрація цих пірамід на поверхні $\approx 3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$. Тривимірне зображення окремих таких ділянок показано на рис. 3 а.

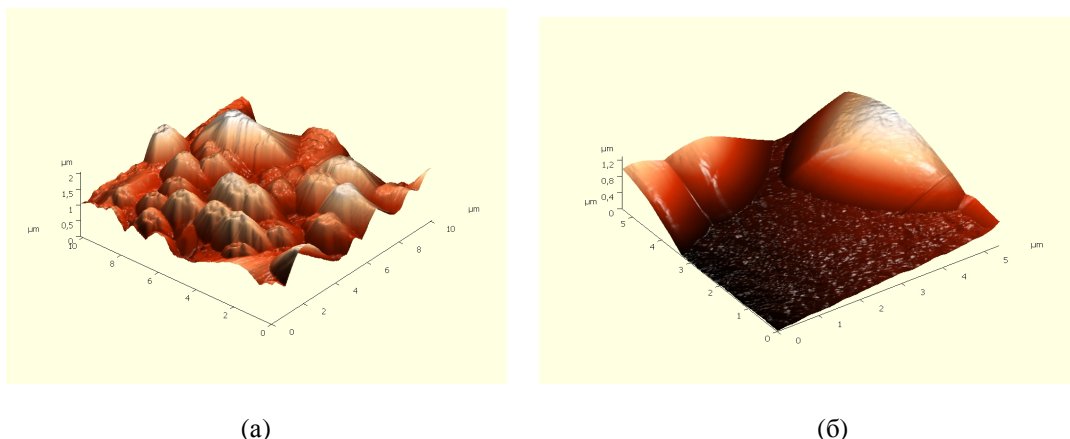


Рис. 3. Тривимірне зображення в полі зору АСМ: а) - ділянок дефектів; б) - фрагмент чотирикутної піраміди.

Це чотирикутні піраміди розмірами від 200 нм до 1,5 мкм в основі та по висоті. Виступаюча чотирикутна піраміда має чіткі границі з поверхнею кристалу Si (рис. 3 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 міжвузельного кремнію.

За даними приведеними в роботі [2], міжвузлові атоми Si мають відносно велику додатню величину релаксаційного об'єму, вакансії - від'ємну величину. З аналізу енергетики рекомбінаційних процесів [8] в приповерхневому шарі кристалу Si вважається ймовірним, що в цьому шарі формуються правильні кристалічні структури.

В теоретичній роботі [9] показано, що в залежності від концентрації міжвузельного кремнію, а також від температури і тривалості відпаду фазові виділення кремнію можуть відбуватись двояко. Спочатку в фазі зародження кристалу формується нанокристал, а при певних надлишкових концентраціях Si – утворюється кластер. У формуванні таких кластерів можуть приймати участь і окисні шари кремнію, і точкові дефекти, а також шари з різними структурними станами кремнію.

Нами зроблена спроба отримати топографічну інформацію про формування кристалітів в приповерхневих шарах кристалів Si (p). Чітка

границя форми кристалітів на фоні протравленої поверхні кремнію (рис. 3 б) вказує на різну внутрішню енергію кристалів Si та сформованих структур.

Висновки

1. Підібраний травник і режими травлення, які дозволяють поступово знімати приповерхневий шар кристалів Si (p).
2. У приповерхневому шарі кристалу “сонячного” кремнію виявлено наявність кристалітів, чітко орієнтованих на поверхні (111).
3. Структура кристалітів і їх склад відрізняються від характеристик матриці, у якій вони сформовані.

Павлик Б.В. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка.

Дідик Р.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

Шикоряк Й.А. – науковий співробітник

Штабалик А.П. – студент 5-го курсу факультету електроніки.

Кушлик М.О. – студент 4-го курсу факультету електроніки.

- [1] R. Falster, V.V. Voronkov. Intrinsic Point Defects and Their Control in Silicon Crystal Growth and Wafer Processing // *MRS Bulletin*, **25** (6), pp. 28-32 (2000).
- [2] L. Fedina, O. Lebedev, G. Von Tendeloo, J. Von Landuyf, O. Mironov, E. Parker. HREM irradiation study of point-defect clustering in MBE-grown strained Si_{1-x}Ge_xJ (001) Si structures // *Phys. Rev. B*. **61**.10336. (2000).
- [3] Л. И. Федина. О рекомбинации и взаимодействии точечных дефектов с поверхностью при кластеризации точечных дефектов в Si // *ФТП.*, **35**(9), сс. 1120-1127 (2001).
- [4] Г. А. Малыгин. Размерные эффекты при пластической деформации микро- и нанокристалов. // *ФТТ.*, **52**(1), сс. 48-55 (2010).
- [5] A. Aseev, L. Fedina, D. Hoehl, H. Barsch. Clusters of Interstitial atoms in Silicon and Germanium // *Berlin, Academy Verlag*. p.152 (1994).
- [6] Г. П. Пека, В. І. Стріха. *Поверхневі та контактні явища у напівпровідниках*. Либідь, К. 240 с. (1992).

- [7] В. М. Бабич., Н. И. Блецкан., Е. Ф. Венгер. *Кислород в монокристаллах кремния*. “Інтерпрес ЛТД”, К. 240 с. (1997).
- [8] A. Antonelli, J. Bernholc. Pressure effects on self-diffusion in silicon // *Phys. Rev.* **В 40**, pp. 10643-1646 (1989).
- [9] M. Strobel, К-Н. Heinig, W. Möller. Three-dimensional domain growth on the size scale of the capillary length: Effective growth exponent and comparative atomistic and mean-field simulations // *Phys. Rev.* **В 64**, p. 245422 (2001).

В.В. Pavlyk, R.I. Didyk, J.A. Shykoryak, A.P. Shtabaljuk, M.O. Kushlyk

Visualization of Results of Point Defects Interaction with Surface of P-Si Crystals

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

In this work the state of near-surface layer of Si (p) crystals was investigated using optical, electron, and atomic force microscopic techniques.

It is shown that micro-and nanosize crystallites with identical orientation are formed in etched near-surface layer. The efficiency of such processes is determined by energy barrier for recombination in Si (p) crystals. This conclusion was made basing on analysis of interaction processes of point defects with dislocations and crystal surface. It is shown that vacancies and interstitial atoms recombination in near-surface layer is accompanied with clustering of structure defects and growth of nanocrystals. It is caused by heter properties of near-surface layer.