

УДК 537.311.33:622.382.33

О.А. КУЛИНИЧ

РОЛЬ МЕХАНИЗМОВ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ И ЕГО ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Показана роль механизмов пластической деформации в процессе получения слоёв наноструктурированного кремния. Процесс получения наноструктурированного кремния заключается в том, что на поверхности кремниевой пластины выращивались слои окиси кремния различной толщины с последующим их удалением и обработкой в избирательных химических травителях (ИТ) до появления бездефектного островкового кремния, обладающего фотолюминесцентными свойствами, характерными для наноструктурированного кремния. Из анализа спектров интенсивности фотолюминесценции, полученных от области островков наноструктурированного кремния, сделан вывод о различии механизмов пластической деформации для различных толщин выращенного оксида кремния. Обсуждаются возможные механизмы смещения максимума интенсивности спектра фотолюминесценции (ФЛ) в коротковолновую область спектра при уменьшении размеров островков наноструктурированного кремния.

Ключевые слова: островки наноструктурированного кремния, дефекты, дислокационные сетки, деформация.

Введение

Форма, фотоэлектрические и механические свойства островков наноструктурированного кремния зависят не только от свойств исходного материала, но также и от метода их формирования [1]. Известно, что все основные современные методы получения островков наноструктурированного кремния: литографический, эпитаксиальный, коллоидный – основаны на мезаструктуре, при химической обработке которой можно сформировать частицы наноразмеров как на поверхности пластин, так и в пространстве [2]. Все эти методы объединяет то, что основными механизмами получения мезаструктур являются деформационные механизмы, при которых на границе раздела контактирующих материалов релаксируют механические напряжения, что ведет к возникновению пластической деформации. Хотя все основные механизмы пластической деформации уже известны, остаются вопросы, связанные с конкретными механизмами пластической деформации, которые действуют при разных методах формирования островков наноструктурированного кремния.

Известно, что слои пористого или островкового наноструктурированного кремния можно формировать с помощью электрохимического и/или химического избирательного травления с предварительной обработкой мощным лазерным излучением (лазерной модификацией поверхности с целью получения развитой дефектной структуры) [3]. В связи с этим, представляют интерес дальнейшие исследования по поиску новых способов получения островков наноструктурированного кремния с заданной структурой. В работе [4] для получения развитой периодической структуры островков наноструктурированного кремния предложен метод, основанный на выращивании слоя термического оксида различной толщины с последующим его травлением и обработки химическими ИТ. В основу метода положена идея использования термического окисления при различных температурах и средах для получения оксидов кремния различной толщины, что приводит к возникновению в переходной области дислокационных сеток с различным периодом и образованию островков бездефектного наноструктурированного кремния различных размеров.

Целью настоящей работы является выяснение роли механизмов пластической деформации при формировании плотных массивов островков наноструктурированного кремния на примере деформационного метода его получения, основанного на выращивании оксида кремния различной толщины с последующим его удалением и обработкой периодической мезаструктуры на поверхности кремния избирательными химическими травителями, а также исследование спектров фотолюминесценции, полученных после воздействия на область наноструктурированного кремния лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 337$ нм при различных толщинах выращенного оксида.

Объекты и методы исследований

Объектами исследований являлись пластины монокристаллического кремния марок КЭФ-4,5(111) и КДБ-10(100). Для получения оксида кремния пластины кремния окислялись в атмосфере сухого кислорода при температуре 1150 °С (толщины окислов составляли от 0,1 до 1,5 мкм) с последующим травлением оксида в растворе HF и предварительной обработкой поверхности кремния в смеси Каро и перекисноамиачном растворе [5] и далее химическими ИТ Сэкко (поверхность 100) и Сиртля (поверхность 111) [6, 7]. Применение предварительной обработки смесью Каро и перекисноамиачным раствором перед химическим ИТ позволило повысить эффективность ИТ, так как дополнительное окисление поверхности кремния способствует ослаблению Si-Si-связей.

Для исследований поверхности кремния после химических обработок использованы следующие методы и оборудование:

- электронная сканирующая микроскопия (РЭМП), электронный сканирующий микроскоп-анализатор Cam Scan-4 D с системой энергетического дисперсионного анализатора Link-860;
- оже-электронная спектроскопия (ЭОС), спектрометр LAS-3000 фирмы «Riber»;
- оптические методы исследований с помощью металлографического микроскопа ММР-2Р.

Спектр ФЛ измеряли с помощью спектрометра с фотоумножителем в режиме стробирования и счёта фотонов после послойного химического ИТ при облучении лазером с длиной волны 337 нм, длительностью импульсов 10 нс, частоты повторения 50 Гц и средней мощностью 10 мВт.

Результаты и их обсуждение

Степень возникающих на границе раздела оксид кремния – кремний деформаций зависит не только от параметров оксида и кремния, но и от наличия дефектов в исходном кремнии. На рис. 1 представлены электронные изображения скопления дефектов дислокационного типа и дендритных дефектов (рис. 2), имеющих примесную природу, полученные при исследовании поверхности ис-

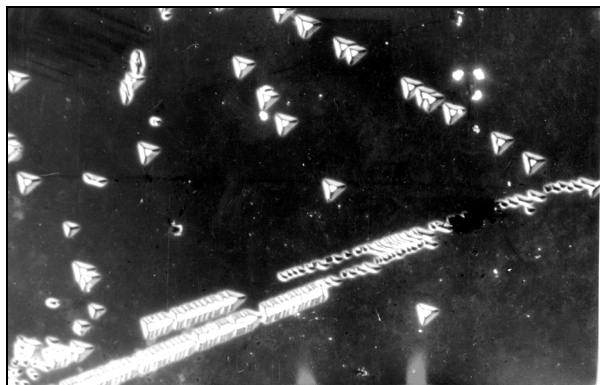


Рис. 1. Типичная электронно-микроскопическая картина 60-градусных дислокаций на поверхности пластины кремния КЭФ-4,5(111) ($\times 2300$)

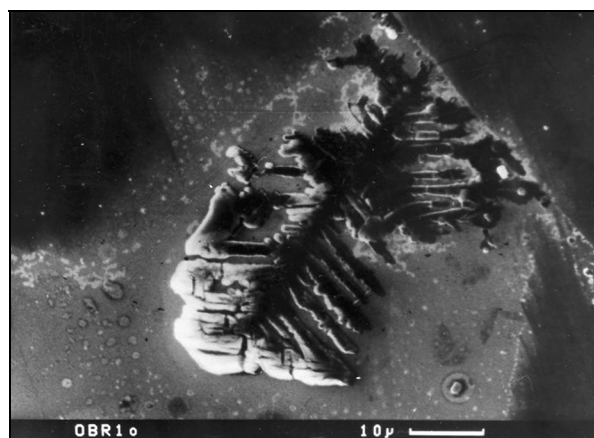


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение дендритов на поверхности пластины кремния КДБ-10(100)

ходного кремния после обработки смесью Каро и перекисноамиачным раствором с последующей обработкой химическим ИТ в течение 3 мин. В некоторых случаях наблюдалось появление дефектов слоистой неоднородности с преципитированными примесью дефектами упаковки в центре (рис. 3). Рентгеновский и оже-электронный анализ позволил установить, что этой примесью являются соли калия (KCl) (рис. 4).

Анализ результатов исследований структуры слоёв кремния непосредственно под оксидом кремния позволил установить наличие слоёв кремния с сильно разупорядоченной поликристаллической структурой [8]. Попытки рассмотреть эти слои с помощью электронного микроскопа ни к чему не привели, так как вследствие сильного рассеяния поверхность кремния сильно заряжалась и не было возможности получить пучок отражённых электронов. При обработке этой поверхности смесью Каро и перекисноамиачным раствором и химическим ИТ Сиртля в течение 5 мин наблюдалось появление мезаструктуры в виде дислокационных сеток с периодом, завися-

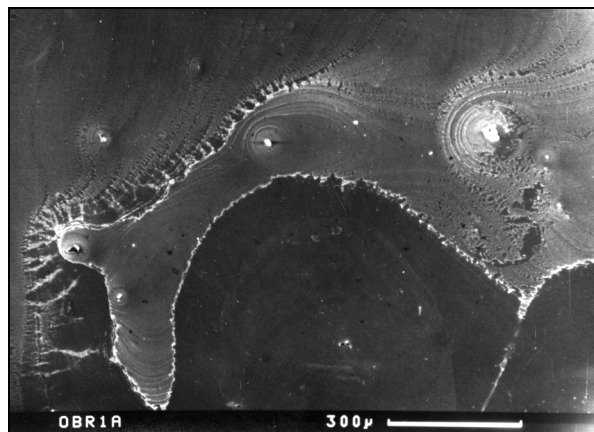


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение дефекта слоистой неоднородности на поверхности кремниевой пластины КЭФ-4,5(111), полученное после травления избирательным травителем Сиртля в течение 2 мин

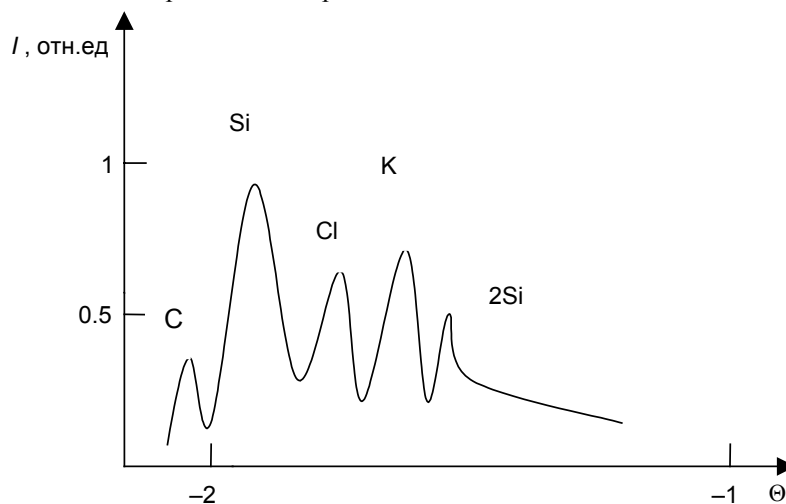


Рис. 4. Результаты анализа рентгеновских спектров примесей в центре дефектов слоистой неоднородности на поверхности кремния (полоса 2Si связана с разупорядоченным слоем кремния под дендритом)

щим от толщины выращенного оксида, и состоящих из 60-градусных дислокаций (рис. 5). Рентгеновский анализ позволил установить, что дислокационные сетки декорированы нестехиометрическими оксидами кремния типа SiO_x и кислородом. Для удаления нестехиометрического оксида кремния дислокационные сетки протравливали в избирательном травителе Сиртля еще в течение 2 мин. В результате этого наблюдалось появление периодической структуры, состоящей из областей наноструктурированного бездефектного островкового кремния с размерами порядка 6–20 нм (рис. 6). Разброс размеров этих островков можно объяснить тем, что в различных областях пластины кремния наблюдается разброс значений напряжений и деформаций, связанный с наличием различного вида исходных дефектов.

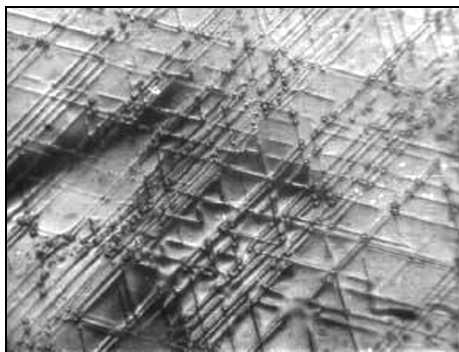


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение дислокационных сеток на пластине кремния КЭФ-4,5(111), полученное после травления избирательным травителем Сиртля в течение 3 мин ($\times 2300$)

Для выяснения механизмов пластической деформации, которые действуют при различных толщинах оксида кремния, проводили измерения спектров ФЛ островков наноструктурированного кремния. Измерение спектров ФЛ проводили вышеописанным методом в режиме детектирования максимальных значений и регистрирования релаксационных

спектров. На рис. 7 приведены спектры интенсивности ФЛ и релаксационные спектры для различных толщин выращенных оксидов кремния. Хорошо наблюдается тенденция возрастания интенсивности и смещения максимума спектра в более коротковолновую область при увеличении толщин оксидов до 1,5 мкм. В области 0,5–0,6 мкм наблюдается изменение амплитудного спектра, очевидно, за счёт увеличения вклада коротковременной компоненты при увеличении толщины оксида кремния. Наблюдаемые релаксационные спектры характеризуются примерно одним временем релаксации $\tau \sim 18$ нс, причем это время характерно для большей части спектрального диапазона. Наблюдаемое время релаксации не зависит от интенсивности лазерного облучения в широком диапазоне энергий. При этом наблюдалось появление медленной компоненты времени релаксации в коротковолновом спектральном диапазоне, обычно связанное с наличием оксидов типа SiO_x и туннельно-рекомбинационных процессов с их участием.

Если сравнивать спектры ФЛ для нашего случая получения островков наноструктурированного кремния со спектрами, полученными с помощью электрохимического травления, можно заметить, что здесь максимум спектра сдвинут в более коротковолновую область $\sim 0,4$ мкм, а отношение амплитуд «фиолетовой» и «красной» полос более чем в 2,5 раза превышает наблюдаемое в [9]. Этот факт можно объяснить тем, что в процессе окисления с увеличением толщины оксида степень пластической деформации в переходной области увеличивается, что приводит к смещению максимума распределения размеров областей островкового бездефектного кремния в сторону уменьшения их размеров и увеличению эффективной

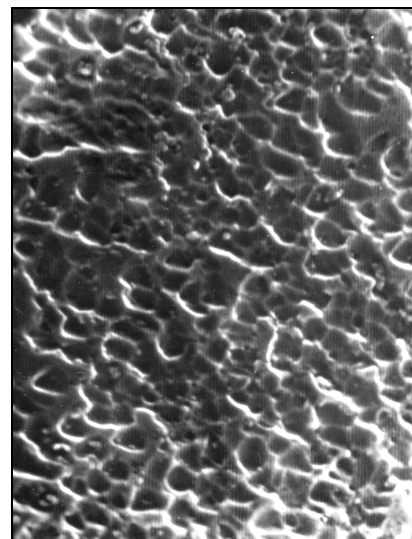


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение периодической структуры, состоящей из островков наноструктурированного бездефектного кремния на поверхности пластины кремния КЭФ-4,5(111) ($\times 20000$)

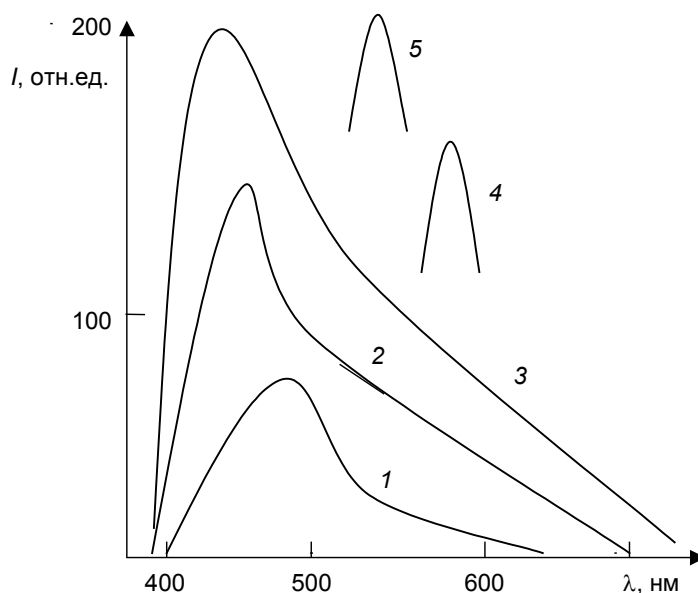


Рис. 7. Спектры фотолюминесценции, полученные после освещения области наноструктурированного кремния (кр. 1, 2, 3 – амплитудные, кр. 4, 5 – релаксационные): кр. 1 – для толщины оксида 0,1 мкм; кр. 2 – 1 мкм; кр. 3 – 1,5 мкм; кр. 4 – 0,1 мкм; кр. 5 – 1 мкм

площади поверхности. В соответствии с квантово-размерной моделью уменьшение размеров островков наноструктурированного кремния приведёт к увеличению квантового зазора между квантовыми уровнями и смещению фиолетовой полосы в более коротковолновую область. Возможные механизмы обнаруженного эффекта связаны с внутрицентральной рекомбинацией (но не экситонной рекомбинацией, так как для неё характерны времена более 100 нс [10]) в области сильного иска-

жения кристаллической решетки в присутствии сильных встроенных электрических полей. Акт излучательной рекомбинации в кристаллах размеров порядка 6–20 нм должен происходить за времени менее 10^{-12} с, т.е. практически мгновенно, если учесть, что длина свободного пробега в кремнии при температуре 293 К достигает 130 нм. Таким образом, наиболее вероятным механизмом является механизм рекомбинации фотоносителей на расстояниях равных борновскому радиусу.

Таким образом, при увеличении толщины оксида кремния и увеличении степени пластической деформации происходит переход от транскристаллитной пластической деформации к интеркристаллитной. При дальнейшем увеличении толщины оксида кремния дальнейшее смещение максимума спектра ФЛ в сторону малых длин волн не наблюдалось, что говорит о том, что не происходило дальнейшего уменьшения размеров островков наноструктурированного кремния, а механизм пластической деформации преобразовался из интеркристаллитного в ротационный. Процесс образования пластической деформации на границе раздела в процессе окисления можно представить следующим образом. При малых толщинах оксида кремния порядка нанометров носительная пластическая деформация возникает вследствие различия постоянных решеток и термических коэффициентов кремния и оксида кремния и достигает значений 0,01–0,02 отн. ед. Этот процесс сопровождается образованием на границе раздела оксид кремния – кремний поликристаллической структуры и области, содержащей дислокационные сетки. При увеличении толщины оксида кремния возрастает вклад в величину деформации составляющей, зависящей от толщины оксида кремния. Вклад составляющей деформации, зависящей от параметров кремния и оксида кремния, остается постоянным. При этом при увеличении толщины оксида кремния увеличивается степень пластической деформации и осуществляется переход от транскристаллитного механизма пластической деформации к интеркристаллитному механизму, что приводит к уменьшению размеров островков наноструктурированного кремния. При достижении толщины оксида кремния значений порядка 1,5 мкм накопленные напряжения релаксируют с образованием дополнительной пластической деформации, которая не приводит к дальнейшему уменьшению размеров наноструктурированного кремния, что говорит о том, что механизм пластической деформации изменился от интеркристаллитного к ротационному механизму, т.е. энергия напряжений расходуется на вращательное движение островков кремния. Размеры островков наноструктурированного кремния при дальнейшем увеличении толщины оксида кремния и увеличении степени пластической деформации не изменяются вследствие того, что порог пластичности этого кремния достиг предельно высоких значений порядка $0,1E$ [11], где E – модуль Юнга, и величины напряжения на границе раздела недостаточно для достижения этого значения.

В данной работе с помощью метода измерения спектров ФЛ, полученных при облучении области островков наноструктурированного кремния, выяснены механизмы пластической деформации, действующие при различной степени пластической деформации и связанные с разными толщинами выращенного оксида кремния. Установлено, что при увеличении толщины выращенного оксида кремния увеличивается вклад в величину деформаций, связанный с увеличением толщины оксида кремния, и происходит переход от транскристаллитной пластической деформации к интеркристаллитной и далее, при толщинах оксида кремния порядка 1,5 мкм, к ротационной пластической деформации. Предложенный в данной работе метод формирования островков наноструктурированного кремния, которые формируются в результате действий различных механизмов пластической деформации, обладает рядом преимуществ перед другими методами, так как позволяет получать островки наноструктурированного кремния в едином цикле изготовления приборов с оксидной изоляцией, а также позволяет получать островки наноструктурированного кремния с заданной топологией, варьируя такие параметры, как толщина выращенного оксида кремния и время химических обработок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шкляев А.А., Ичикава М. // УФН. – 2008. – Т. 178. – № 2. – С. 139–169.
2. Заводинский В.Г. // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 2. – № 11–12. – С. 58–62.
3. Венгер Е.Ф., Голиней Р.Ю., Матвеева Л.О. // Оптоэлектронная и полупроводниковая техника. – 2001. – Вып. 36. – С. 199–203.
4. Кулинич О.А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 7. – С. 96–99.
5. Кулинич О.А., Лисовская А.А., Садова Н.Н. // УФЖ. – 1990. – Т. 35. – № 11. – С. 1691–1695.
6. Sirtle E. and Adler A. // Z. Metallk. – 1961. – V. 52. – P. 529–533.

7. Sessò d' Aragona F. // J. Electrochem. Soc. – 1972. – V. 119. – P. 948–952.
8. Кулинич О.А., Глауберман М.А., Садова Н.Н. // Изв. вузов. Физика. – 2003. – Т. 46. – № 10. – С. 63–66.
9. Андрианов А.В., Ковалев Д.И., Шуман В.Б., Ярошецкий И.Д. // Письма в ЖЭТФ. – 1992. – Т. 56. – № 5. – С. 242–245.
10. Смынтына В.А., Кулинич О.А., Яцунский И.Р., Марчук И.А. // Технология и констр. в электр. appar. – 2011. – Вып. 7. – С. 22–25.
11. Малыгин Г.А. // ФТТ. – 2007. – Т. 49. – Вып. 6. – С. 961–983.

Одесский государственный экономический университет,
г. Одесса, Украина
E-mail: koeltech@i.ua

Поступила в редакцию 09.08.11,
после доработки – 07.10.11.