

ПЕРЕБУДОВА ДЕФЕКТНОЇ СТРУКТУРИ ТА ЦЕНТРІВ ДИСЛОКАЦІЙНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ У ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРАХ p -Si

Б. В. Павлик, М. О. Кушлик, Д. П. Слободзян, Р. М. Лис

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
факультет електроніки та комп'ютерних технологій,
вул. Ген. Тарнавського, 107, Львів, 79017, Україна
e-mail: pavlyk@electronics.lnu.edu.ua*

(Отримано 07 листопада 2016 р.; в остаточному вигляді — 21 січня 2017 р.)

Методом ємнісно-модуляційної спектроскопії глибоких рівнів, ІЧ-спектроскопії коливних рівнів молекул та атомів досліджено зміни дефектної структури приповерхневого шару кристалів кремнію p -типу провідності за дії пластичної деформації та високотемпературного відпаду в атмосфері проточного кисню. Установлено особливу роль дислокацій у приповерхневому шарі кремнію при формуванні його енергетичного спектра та перебудові дефектної структури. Показано, що при концентрації дислокацій $\geq 10^5 \text{ см}^{-2}$ приповерхневий шар збагачується електрично активними комплексами (дислокація–кисень, дислокація–вакансія, дислокація–міжвузловий атом кремнію), які є ефективними центрами випромінювальної рекомбінації.

Ключові слова: кремній, дислокація, глибокий рівень, ІЧ-спектроскопія, поверхневі стани, високотемпературний відпал.

PACS number(s): 61.72.Nh, 61.72.Lk, 61.72.uf, 73.20.Nb, 73.20.At

І. ВСТУП

В останні роки гостро постала проблема створення ефективних світловипромінювальних структур з можливістю їх уведення в єдиний процес виготовлення існуючих кремнієвих приймачів та середовищ передачі випромінювання. На сьогодні існують кремнієві джерела випромінювання з довжиною хвилі в області 1.1–1.6 мкм, однак їх ефективність залишається порівняно низькою ($\eta \sim 1\%$). Для підвищення ефективності таких світловипромінювальних структур необхідно встановити детальну природу рекомбінаційних центрів.

Напівпровідникові структури (МДН-структури, бар'єри Шотткі, гетеропереходи) в процесі виготовлення піддаються різним типам механічних та хімічних обробок. Це приводить до того, що приконтатна область таких структур містить велику концентрацію термодинамічно нерівноважних дефектів і домішок, зазвичай більшу, ніж в об'ємній частині. Такі дефекти, що перебувають в електричноактивному стані, можуть виступати як центри рекомбінації, відтак змінюючи електричні, фотоелектричні та оптичні характеристики приладів.

На відміну від праць [1, 2], у яких описано використання тільки одного методу введення (підвищення концентрації) дислокацій, у цій статті таких методів декілька. Оскільки кристали, вирощені за методикою Чохральського (Cz -Si), містять високу концентрацію кисню, то внаслідок пластичної деформації за $T = 1000 \text{ K}$ відбувається так званий процес зародження конгломератів дефектів (в основному кисневих преципітатів) [3]. Паралельно з цим відбувається утворення дислокацій унаслідок механічного навантаження, центрами їх утворення слугують петлі Франка–Ріда та інші дефекти.

Під час відпаду в атмосфері проточного кисню за температури 1300 K утворені, в результаті пластичної деформації, преципітати міжвузлового кисню (O_i) виступають як додатковий канал генерації дислокацій. Також унаслідок утворення на поверхні кристалів кремнію плівки SiO_2 , параметри ґратки якої відрізняються від параметрів матриці на $\sim 10\%$, відбувається зародження дислокацій невідповідності. Ще один механізм утворення дислокацій пов'язаний з групами точкових дефектів, що гетерувались у приповерхневій області кремнію під плівкою алюмінію. Такі дефекти виступають центрами зародження дислокацій у процесі високотемпературного відпаду за температури 1300 K.

У результаті концентрація поверхневих дислокаційних виходів зростає на порядок або навіть на декілька порядків (до 10^{10} см^{-2}) після високотемпературного відпаду в атмосфері проточного кисню порівняно з $N_d = 10^7 \div 10^8 \text{ см}^{-2}$ після пластичної деформації. Також спостерігається вирівнювання поверхневого розподілу концентрації дислокацій, що зумовлене переміщенням дислокацій по кристалу під час високотемпературного відпаду.

Отже, такий метод дозволяє досягти високої концентрації дислокацій у приповерхневому шарі кристала кремнію без ризику руйнування зразків. Своєю чергою такі значення концентрацій дислокаційних виходів дають змогу отримати дислокаційну електролюмінесценцію (ДЕЛ) високої інтенсивності. Другою перевагою є те, що стає можливим спостерігати високоєфективну ДЕЛ за кімнатних температур.

Метою роботи було дослідити роль структурних дефектів, адсорбованих атомів і молекул у формуванні та перебудові дефектної підсистеми приповерхневого шару кремнію за дії методів обробки кристалів, які використовують для виготовлення світловипромінювальних структур (СВС).

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для досліджень використано монокристал кремнію p -типу провідності (КДБ-24), вирощений за методикою Чохральського. Генерація дислокацій у кристалі Si відбувалася в процесі одновісної пластичної деформації вздовж напрямку [112] за тиску $p = 10^7$ Па та температури 1000 К. Для визначення концентрації дислокацій на поверхні (111) зразок протравлювали в селективному травнику ($25\text{г CrO}_3 + 50\text{мл H}_2\text{O} + 50\text{мл HF}$) за кімнатної температури. Концентрація ямок травлення становила $N = 10^7 \text{ см}^{-2}$.

Щоб визначити вплив окиснення на перебудову дефектної структури приповерхневого шару p -Si, а також збагатити приповерхневий шар та об'єм кристала кисневими комплексами, проводили додатковий відпал пластично деформованого кремнію в атмосфері O_2 згідно з методикою [4]. Щоб позбутися окисної плівки на поверхні (111), кристал травили в плавиковій кислоті.

Для зручності інтерпретації результатів уведемо позначення: зразок 1 — вихідний монокристал кремнію; зразок 2 — пластично деформований, тобто дислокаційний кремній; зразок 3 — додатково окиснений дислокаційний кремній.

Для дослідження дефектної структури об'єму та поверхні кристалів кремнію вимірювали інфрачервоні (ІЧ) спектри поглинання за допомогою спектрофотометра Specord M20.

Далі виготовляли діодні структури Bi-Si-Al для трьох варіантів кремнієвої підкладки згідно з методикою [5], спираючись на результати досліджень [6].

Дослідження спектрів глибоких рівнів (ГР) цих структур здійснювали методом ємнісно-модуляційної спектроскопії (ЄМС) з використанням спектрометра ГУ7-1. Ця методика дає змогу оцінити дефектний склад приповерхневих шарів напівпровідників та діелектриків [7].

Також проводили аналіз вольт-фарадних характеристики (ВФХ) бар'єрних структур для визначення густини поверхневих станів (ПС) на межі Si-SiO₂. Ця методика ґрунтується на порівнянні експериментальної ВФХ з теоретичною [8]. Повну питому ємність (C) бар'єрної структури з наявним діелектричним прошарком між металом і напівпровідником обчислюємо згідно зі співвідношенням:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_d} + \frac{1}{C_{SC} + C_{SS}}, \quad (1)$$

де C_d — питома ємність діелектричного прошарку (SiO₂); C_{SC} — питома ємність області просторового заряду (ОПЗ); C_{SS} — питома ємність ПС.

На відміну від ємності C_d , яка не залежить від керуючої напруги U_g , ємності C_{SC} та C_{SS} залежать від вигину зон Y_s і, таким чином, від U_g . Отже, для визначення залежності ємності від напруги потрібно знайти функціональні залежності $C_{SC}(Y_s)$ та $C_{SS}(Y_s)$.

Як відомо, для високих частот, ємність C_{SS} можна приймати рівною нулеві. Тоді повна питома ємність

структури визначатиметься з такого рівняння:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_d} + \frac{1}{C_{SC}(Y_s)}. \quad (2)$$

Для напівпровідника p -типу провідності $C_{SC}(Y_s) \approx p(Y_s)$, де C_p — рівноважна ємність поверхневих дірок:

$$C_p = \frac{q^2}{kT} n_i L_d \frac{\lambda(e^{Y_s} - 1)}{F(Y_s, \lambda)}, \quad (3)$$

де q — заряд електрона; n_i — власна концентрація носіїв заряду (для кремнію $n_i = 1.5 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$); $L_d = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_{Si} kT}{2q^2 n_i}}$ — дебаївська довжина екранування; $\epsilon_{Si} = 11.7$; $\lambda = \frac{p_0}{n_i}$ — рівень легування; p_0 — рівноважна концентрація дірок у валентній зоні напівпровідника; $F(Y_s, \lambda) = \sqrt{\lambda(e^{Y_s} - 1) + \lambda^{-1}(e^{Y_s} - 1) + (\lambda - \lambda^{-1})Y_s}$.

Отже, високочастотну питому ємність структури визначаємо виразом:

$$C = \frac{C_d \cdot C_{SC}(Y_s)}{C_d + C_{SC}(Y_s)}. \quad (4)$$

Тому для побудови теоретичної ВФХ спочатку задавали безрозмірний поверхневий потенціал $Y_s = \Psi_s \cdot (q/kT)$ (Ψ_s — величина вигину зон виражена у вольтах), значення якого були в діапазоні від -30 до 30. Причому значення Y_s підбирали так, щоб величина диференціальної ємності, обчислена згідно з виразом (4), збігалася з експериментальною виміряною ємністю.

Розраховану керуючу напругу обчислимо згідно з таким виразом:

$$U_g = -\frac{Q_{SC}(Y_s)}{C_d} + Y_s \cdot \frac{kT}{q}, \quad (5)$$

де $Q_{SC}(Y_s) = 2qn_i L_d F(Y_s, \lambda)$ — заряд ОПЗ; C_d — ємність діелектричного шару, яка приблизно дорівнює максимальній ємності визначеної з експериментальної ВФХ.

На основі виразів (4) та (5) будували теоретичну ВФХ.

Побудувавши на одній координатній площині (рис. 1) теоретичну та експериментальну ВФХ та знайшовши зсув між ними ΔU_g , можна знайти величину ефективного поверхневого заряду $Q_{SS \text{ eff}}(Y_s)$ на межі поділу Si-SiO₂:

$$Q_{SS \text{ eff}}(Y_s) = C_d \cdot \Delta U_g \quad (6)$$

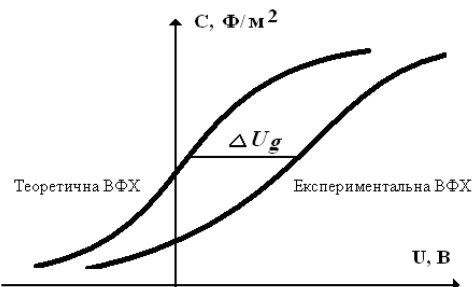


Рис. 1. Теоретична та експериментальна ВФХ контакту метал-кремній.

Розподіл густини поверхневих станів на межі поділу Si-SiO₂ в забороненій зоні напівпровідника визначали з виразу:

$$N_{SS}(E) = \frac{1}{qkT} \cdot \frac{\partial Q_{SS}}{\partial Y_s} = \frac{C_d}{qkT} \cdot \frac{\partial(\delta U_g)}{\partial Y_s}, \quad (7)$$

де $E = Y_s - \ln \lambda$.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 2 показано вольт-фарадні характеристики бар'єрних структур на трьох типах кремнієвої підкладки. Можна побачити, що з збільшенням прикладеного електричного поля до контакту метал-напівпровідник спостерігається відхилення ВФХ від ідеальної. Причому це відхилення проявляється в наявності характерного максимуму (амплітуда, ширина та положення по осі напруг якого для трьох структур є різною).

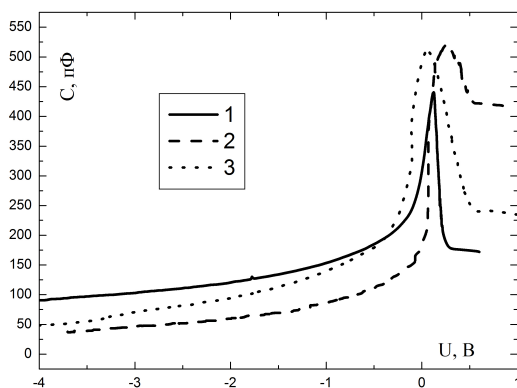


Рис. 2. Вольт-фарадні характеристики бар'єрних структур із різним типом кремнієвої підкладки: 1 — вихідний монокристал кремнію; 2 — пластично деформований, тобто дислокаційний кремній; 3 — додатково окиснений дислокаційний кремній.

У роботі [4] показано, що цей максимум відповідає ємності діелектричного прошарку між металом і напівпровідником. Незважаючи на технологічні операції з формування діодної структури Bi-Si-Al (хімічне травлення, промивання, просушування, термовідпал у вакуумі за $p \sim 10^{-5}$ Па), формується природний окисел SiO₂, товщина якого не перевищує 1–2 нм [9].

Наявний на ВФХ максимум дає не тільки інформацію про діелектричну плівку, а й характеризує процеси перезарядки низькоенергетичних рівнів швидких поверхневих станів на межі Si-SiO₂. Від'ємний складник диференціальної ємності ВФХ має кінетичну природу, що пов'язана із захопленням вільних носіїв на поверхневі стани. Зі збільшенням напруженості прикладеного до діодних структур постійного електричного поля енергетичні рівні поверхневих станів, розміщені нижче від квазірівня Фермі, будуть накопичувати заряд [10]. Ситуація зміниться, коли зі зростанням прикладеної до зразків напруги енергетичне положення ПС перетне квазірівень Фермі. У цьому

разі відбуватиметься звільнення носіїв заряду з ПС і ВФХ матиме ділянку з від'ємною диференціальною ємністю [11, 12].

Однак відмінність у параметрах максимумів для трьох випадків може свідчити про різну концентрацію та розподіл ПС в забороненій зоні кремнію. Це підтверджують розрахунки густини поверхневих станів за описаною вище методикою (рис. 3).

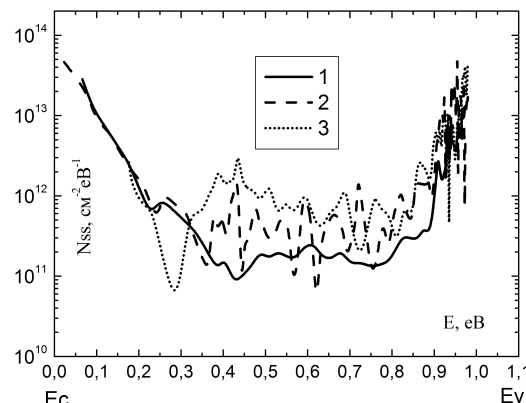
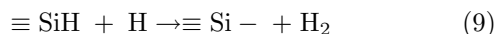


Рис. 3. Розподіл густини поверхневих станів у забороненій зоні кремнію на межі поділу Si-SiO₂: 1 — вихідний монокристал кремнію; 2 — пластично деформований, тобто дислокаційний кремній; 3 — додатково окиснений дислокаційний кремній.

Як видно з рис. 3, спектр швидких поверхневих станів у забороненій зоні (ЗЗ) на межі поділу Si-SiO₂ у випадку бездислокаційного кремнію (крива 1) становить собою відносно гладку криву. Для ідеальної поверхні ця функціональна залежність мала б мати мінімум біля середини забороненої зони. Отриманий розподіл характерний для реальної поверхні напівпровідника, що перебуває в контакті з діелектричною плівкою [13]. Зокрема, для монокристалів кремнію швидкі поверхневі стани пов'язані з так званими Р'б-центрами (Si₃ ≡ Si-) — обірваними кремнієвими зв'язками на межі Si-SiO₂ [5, 14, 15]. Вони можуть як пасивуватися, так і депасивуватися воднем, що міститься в SiO₂ та адсорбується з атмосфери:



Саме з дифузією водню в атомній, йонній чи молекулярній формах під час температурного відпалу пов'язані зміни спектра густини ПС.

Крім того, характер кривої $N_{SS} = f(E)$ немонотонний по всій ширині ЗЗ, що свідчить про наявність значної кількості гетерованих поверхнею кремнію дефектів та адсорбованих атомів. Однак їх важко розділити у спектрі через практично однакову густину в енергетичному розподілі ПС. Із попередніх досліджень [7] відомо, що такими дефектами є вакансії, комплекси вуглецю та кисню.

Крім того, ПС ефективно генеруються в приповерхневій області зі значним ступенем локальної деформації. Таке поле здатна створити, крім окисної, і металева плівка [16]. Зокрема показано, що використання

Ні як бар'єрного контакту [17] стимулює утворення області розупорядкованого кремнію з власною дислокаційною сіткою та деформаційним полем. Однак використовувана в цьому дослідженні металева плівка Ві не аморфізує поверхні кремнію [16], тобто не створює умови додаткової дифузії дефектів з об'єму до поверхні та генерації відповідних ПС.

Наявність лінійних дефектів у кристалі кремнію є причиною зміни спектрального розподілу ПС поверхнево-бар'єрних структур (ПБС) (рис. 3, крива 2). Так, концентрація ПС в околі середини забороненої зони зростає на порядок та спостерігається виокремлення окремих станів у локальні максимуми. Це зумовлено окисненням поверхні в процесі пластичної деформації кремнію та виходом дислокацій на поверхню. Крім цього, механічне поле дислокацій може підсилити дифузію електрично активних дефектів з об'єму напівпровідника до поверхні.

Додатковий відпал в атмосфері кисню дислокаційного кремнію зумовлює незначне зростання густини ПС (рис. 3, крива 3). Згідно з технологією підготовки зразка 3, додаткове високотемпературне окиснення поверхні з наступним травленням SiO_2 мало б позбавити приповерхневий шар кремнію дефектів (гетерування дефектів за допомогою нанесених шарів із подальшим їх видаленням [18]). Як результат — густина ПС, що відповідають дефектам поверхні, мала б зменшитись. Однак ефект протилежний. Тобто високотемпературний відпал в атмосфері кисню з подальшим видаленням окисної плівки призвів до формування нових стабільніших комплексів із киснем. Причому таке формування більшою мірою стимульоване перерозподілом дефектної підсистеми поверхні кремнію, оскільки площа під кривими 2 і 3 (рис. 3) залишається незмінною.

У табл.1 наведено значення енергій йонізацій ПС. Такий розрахунок здійснено лише для структур на основі високодефектного кремнію (зразки 2 і 3), оскільки для них можна чітко виділити певні максимуми на рис. 3.

Назва рівня	Положення, еВ	
	Зразок 2	Зразок 3
ПС1	$E_c - 0.26$	—
ПС2	$E_c - 0.37$	$E_c - 0.39$
ПС3	$E_c - 0.44$	$E_c - 0.47$
ПС4	$E_c - 0.54$	$E_c - 0.55$
ПС5	$E_c - 0.595$	$E_c - 0.595$
ПС6	$E_c - 0.66$	$E_c - 0.66$
ПС7	$E_v + 0.42$	$E_v + 0.4$
ПС8	$E_v + 0.36$	$E_v + 0.34$
ПС9	$E_v + 0.3$	$E_v + 0.29$
ПС10	$E_v + 0.25$	$E_v + 0.25$
ПС11	$E_v + 0.195$	$E_v + 0.195$
ПС12	$E_v + 0.16$	$E_v + 0.15$

Таблиця 1. Параметри дефектів у приповерхневому шарі структур Bi-Si-Al, отримані з розподілу густини ПС за енергіями.

Важко говорити про формування ПС в основному за рахунок високої концентрації дефектів у приповерхневому шарі дислокаційного кристала p-Si. Оскільки наявність ненасичених зв'язків, що спричиняють хемосорбцію молекул, природний окисел, який наявний між металом і кремнієм, температурні відпали в процесі деформації та виготовлення діодних структур можуть суттєво вплинути на характер спектра ПС. Тому потрібно відокремити адсорбцію молекул та домішок з атмосфери і діелектричної плівки та їх десорбцію під час підготовки експериментальних зразків від дифузії дефектів з об'єму на поверхню.

Для цього наступним етапом досліджень було вимірювання ГЧ-спектрів поглинання (рис. 4).

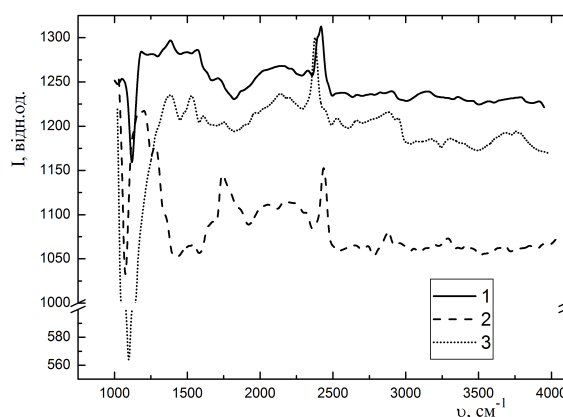


Рис. 4. ГЧ спектри коливних рівнів атомів та молекул в кристалах кремнію -типу, підданих різному типу попередньої обробки: 1 — вихідний зразок; 2 — пластично деформований зразок з концентрацією дислокацій $N_d = 10^7 \text{ см}^{-2}$; 3 — пластично деформований зразок, що піддавався додатковому високотемпературному відпалу.

Дослідження ГЧ-спектрів поглинання показали наявність на поверхні всіх трьох зразків кремнію кількох груп максимумів в областях 1050–1200, 1250–1720, 2130–2150, 2370–2400, 2840–3300, 3650–3800 см^{-1} . У результаті порівняння з літературними даними [19, 20] встановлено, що цим максимумам відповідають воднево-, киснево-, вуглецевмісні комплекси та їх зв'язки з атомами кремнію (табл. 2).

З отриманих спектрів можна однозначно визначити, що пластична деформація за температури 1000 К призводить до зменшення загального пропускання випромінювання (рис. 4, крива 2). Водночас високотемпературний відпал в атмосфері проточного кисню тривалістю 1 год дещо відновлює початковий вигляд коливного спектра. Можна також стверджувати, що пластична деформація спочатку призводить до зменшення інтенсивності максимуму, що відповідає O-Si-O комплексу, а високотемпературний відпал зумовлює багатократне збільшення різниці інтенсивностей для цього максимуму відносно вихідного значення. Це пов'язано з процесами гетерування цих комплексів, дислокаціями та приповерхневим шаром кристала кремнію. У результаті, незважаючи на те, що після обробок окисний шар з поверхні (111) травлювався,

концентрація комплексів O-Si-O в об'ємі та приповерхневій області кристалів p-Si зростає.

Вихідний зразок КДБ-10 (0.5 мм)		Пластично деформований зразок		Зразок, додатково відпалений в атмосфері O ₂	
$\lambda(\text{max})$, см ⁻¹	Опис	$\lambda(\text{max})$, см ⁻¹	Опис	$\lambda(\text{max})$, см ⁻¹	Опис
1068	O-Si-O	1042	O-Si-O	1060	O-Si-O
1203	C-C	1153	C-C	1379	C-CH ₃
1394.5	C-CH ₃	1253	Si-O-C	2136	Si-H ₃
1665	H-O-H	1352	C-CH ₃	2384	O ₃ -Si-H
1720	C=O	1704	C=O	2455	C-H ₂
2126	Si-H ₃	2151	Si-H ₃	2960	C-H ₂
2370	O ₃ -Si-H	2403	O ₃ -Si-H	3193	Si-O-H
2406	O ₃ -Si-H	2846	C-H ₂	3706	O-H
2873	C-H ₂	3170	Si-O-H		
3173	Si-O-H	3672	O-H		
3801	O-H				

Таблиця 2. Максимуми смуг пропускання та відповідні їм дефекти структури, отримані з порівняльного аналізу коливних спектрів для зразків кремнію, підданих різній обробці, з літературними даними [19, 20].

Водневомісткі комплекси (C-CH₃; Si-H₃; O₃-Si-H; C-H₂) наявні в зразках незалежно від обробки, змінюється лише амплітудне значення ІЧ-максимумів, що їм відповідають. Так, унаслідок пластичної деформації їх концентрація зростає в 1.5...2.5 раза, а після високотемпературного відпалу в атмосфері проточного кисню (АПК) концентрація зменшується в 1.3...1.5 раза. Отже, пластична деформація викликає генерацію водневомістких комплексів і, відповідно, зменшення їх концентрації в об'ємі кристалів. Але на відміну від оксиду кремнію, який видаляється з поверхні зразків унаслідок хімічного травлення, комплекси типу: C-CH₃; Si-H₃; O₃-Si-H; C-H₂ практично не стравлюються, а за дії високотемпературного

відпалу вони дифундують в об'єм кристалів або захоплюються ядром дислокації.

В ІЧ-спектрі кристалів кремнію також є дві смуги: перша — в околі 1670 см⁻¹, друга — у діапазоні 3400–3800 см⁻¹, які відповідають коливанням O-H зв'язків у молекулах води. Після відпалів у діапазоні цих довжин хвиль мали б значно зменшуватися величини поглинання [21]. Однак у зв'язку з технологічними особливостями, а також із тим, що молекули води ефективно адсорбуються з атмосфери, смуги, що відповідають структурам гідроксильних груп, завжди проявляються в цих спектрах.

Отже, отримано підтвердження того, що на поверхні кристалів кремнію наявні електрично-нейтральні дефекти, які не беруть участі в рекомбінаційних процесах. Однак ці дефекти активні в перебудові дефектної підсистеми під час обробки зразків кремнію (пластичній деформації, високотемпературному відпалі в АПК, гетеруванні дефектів приповерхневим шаром під плівкою алюмінію).

Наступним етапом було дослідження енергетично активної підсистеми приповерхневого шару дислокаційного кремнію та її роль у зміні дефектного стану поверхні. Для цього проводили вимірювання спектра ГР за допомогою ЄМС.

На рис. 5 показані залежності уявного складника ємності за модуляційною напругою від температури ($\text{Im}(dC/dU) = f(T)$) для діодної структури Bi-Si-Al на основі зразків 1, 2 та 3.

Для вимірювання спектрів глибоких рівнів цією ємнісною методикою використовували модуляційні частоти ≥ 500 Гц. Це забезпечує більшу інтенсивність максимумів та їх хороше розділення [22]. Крім того, для точнішого визначення параметрів ГР необхідно отримати інтенсивний зсув максимумів по шкалі температури за зміни частоти модуляції. Це досягається вибором частот, що відрізняються одна від одної в 1.5...2 рази [22, 23]. Саме такі частоти дають змогу усунути вплив поверхневих станів, не зумовлених дефектною підсистемою приповерхневого шару, на вимірювання [7].

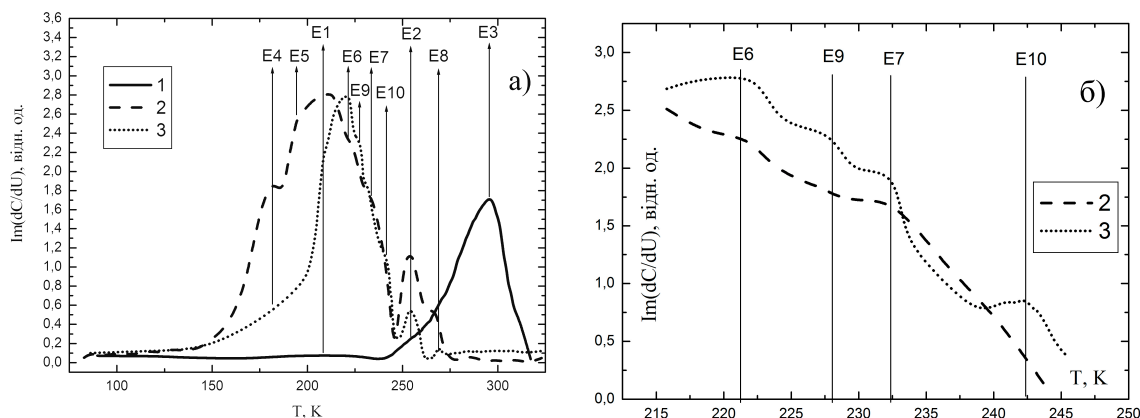


Рис. 5. Ємнісно-модуляційні спектри зразків кремнію p-типу (а): 1 — вихідний зразок; 2 — пластично деформований з концентрацією дислокацій 10⁷ см⁻²; 3 — пластично деформований зразок, що піддавався додатковому високотемпературному відпалу; б) — дані залежності для діапазону температури від 210 К до 250 К в збільшеному масштабі.

Методом диференціювання цих кривих установлені енергетичні параметри глибоких рівнів. Енергія залягання ГР в ЗЗ та тип дефекту, що йому відповідає, наведено в табл. 3.

Назва рівня	Положення, еВ	Тип дефекту
E1	$E_v + 0.14$	дислокація–V
E2	$E - 0.45$	комплекс Fe–O
E3	$E_v + 0.18$	комплекс C_S-O_I
E4	$E_v + 0.04$	V
E5	$E - 0.08$	60° дислокації
E6	$E_v + 0.23$	дислокація– Si_I
E7	$E_v + 0.26$	дислокація–O
E8	$E - 0.15$	V–O
E9	$E_v + 0.31$	C_I-O_I
E10	$E_v + 0.4$	кластери Si_I+Si_I

Таблиця 3. Глибина залягання ГР в ЗЗ кремнію та типи дефектів, що їм відповідають.

Як видно з експериментальних кривих, приповерхневий шар вихідного кремнію (рис. 5,а, крива 1) містить три електрично активні центри (E1, E2, E3). В основі дефектів, що відповідають E2 та E3, є кисень. Крім того, глибокий рівень E3 — це комплекс вуглецю у вузлі ґратки-міжвузловий кисень. Саме кисень і вуглець — основні фонові домішки в кристалах кремнію, вирощених за методом Чохральського. Причому інтенсивність максимуму E3 є в декілька раз більша, ніж E2. Це свідчить про ефективне гетерування кисню вуглецем [24]. Щодо E1 — то його концентрація значно менша. Цей дефект є комплексом дислокація–вакансія. Оскільки вакансії в кристалах кремнію досить рухливі за температур вище 80 K [25], їх можна зафіксувати за допомогою ємнісних методик лише в комплексі з іншими домішками чи дефектами. Такими дефектами є дислокації, що виникають у приповерхневому шарі кремнію на межі поділу Si–SiO₂ [26].

Пластична деформація монокристалічного кремнію приводить до значної перебудови електрично-активних центрів у приповерхневому шарі напівпровідника. Зростає інтенсивність сигналу E1 та E2 (рис. 5,а, крива 2), що пов'язано з окисненням кристала в процесі деформації. Крім того, результатом цього технологічного процесу є генерація значної кількості дислокацій ($N = 10^7 \text{ см}^{-2}$), що є основою нових дефектних комплексів: E5, E6, E7. Щодо рівня E4, то виникають труднощі в його інтерпретації, оскільки глибина його залягання в ЗЗ незначна: $E_v + 0.04 \text{ еВ}$. В праці [25] показано, що така енергія може відповідати вакансії.

Оскільки в процесі пластичної деформації зростає інтенсивність дифузії домішок і дефектів із поверхні в об'єм кремнію, то можливі і зворотні процеси: дифузія дефектів по дислокаціях до поверхні та локалізація у приповерхневому шарі [16]. Оскільки концентрація лінійних дефектів на поверхні зросла на 5 порядків, то ймовірність виникнення комплексів

дислокація–елементарний точковий дефект може також зростати. Підтвердженням цього є ГР E6 та E8, що відповідають дефектам дислокація–міжвузловий кремній та вакансія–кисень. Щодо E3, то він зникає зі спектра глибоких рівнів, тобто відбувається певний перерозподіл між дефектною підсистемою кристалічної ґратки, що приводить до появи нових центрів. Однак площа під кривою 2 (рис. 5,а) зростає в 3 рази, що свідчить про генерацію електрично активних дефектів не лише за рахунок перебудови наявних, а значною мірою завдяки технологічній обробці кремнію.

Додатковий відпал в атмосфері кисню спричинив появу нових дефектів із більшою глибиною залягання їх енергетичних рівнів та зменшення концентрації деяких наявних (рис. 5,а, крива. 3). Зокрема, інтенсивність сигналу, а отже і концентрація ГР E1, E2, E4, E5 та E8, зменшується. Це може бути зумовлено формуванням складніших комплексів. Так, E4 відповідає вакансії, а E5 — дислокації. Високотемпературний відпал в атмосфері кисню мав би стимулювати зростання дифузії вакансій та їх взаємодію з дислокаціями або киснем і генерацію відповідних комплексів. Однак інтенсивність E1 та E8, що відповідає таким дефектам, також зменшується, що свідчить про інший механізм перерозподілу в дефектній підсистемі приповерхневого шару кремнію.

Водночас інтенсивність максимумів E6 (дислокація– Si_I) та E7 (дислокація–O) зростає (рис. 5,б). Зміна інтенсивності сигналу E7 зумовлена захопленням дислокаціями атомів кисню з навколишнього технологічного середовища. Щодо рівня E6, то додатковий високотемпературний відпал приводить до зростання ймовірності дифузії міжвузлового атома кремнію та захоплення його дислокаціями.

Крім того, цей ефект супроводжується формуванням комплексів із власних міжвузлових атомів у приповерхневому шарі кремнію. Одним із таких може бути центр Si_I-Si_I , що відповідає ГР E10 (рис. 5,б).

Необхідно зазначити, що температурний відпал приводить до генерації електрон–діркових пар в SiO₂. Дірки можуть термалізуватися й потрапити на рівні поблизу стелі валентної зони [14], а електрони, які уникли рекомбінації, залишають діелектрик. Останні можуть захоплюватися міжвузловими атомами кремнію, змінюючи їх зарядовий стан. Це спричинить їх перехід із тетраедричної позиції в гексагональну і навпаки [25]. За наявності дефектного комплексу C_S-O_I така міграція міжвузлового кремнію може спричинити витіснення атома вуглецю з вузла кристалічної ґратки в міжвузлове положення та утворення дефекту C_I-O_I [7]. Результатом цього механізму є рівень E9 у спектрі ГР.

Проводячи паралель з дослідженнями розподілу ПС (табл. 1) та ГР (рис. 3) в ЗЗ, кремнію можна зіставити енергетичні положення максимумів (рис. 2 та рис.5). Глибокі рівні біля дна зони провідності неможливо зіставити з відповідними ПС. Однак ГР, що лежать нижче середини забороненої зони, чітко відповідають ПС, а саме: E1-ПС12, E2-ПС3, E6-ПС10, E9-ПС9, E10-ПС7. Дефектами, що відповідають та-

ким рівням, є складні комплекси, у яких поперечний переріз захоплення носіїв заряду великий, і потрібно більше енергії, щоб перезарядити.

IV. ВИСНОВКИ

Аналіз результатів електрофізичних досліджень дозволяє стверджувати, що проведені **технологічні процеси** приводять до формування кластерів точкових дефектів в околі дислокацій у приповерхневому шарі кристала.

Показано високу здатність поверхні кремнію до адсорбції атомів із навколишньої атмосфери в проце-

сі пластичної деформації та відпалу і формування складних комплексів з киснем, вуглецем та воднем.

Високотемпературний відпал кристалів кремнію в атмосфері кисню супроводжується утворенням та підвищенням концентрації киснево-дислокаційних комплексів та термодонорів, а також дифузією міжвузлових атомів кремнію до поверхні та утворенням комплексів C_I-O_I за механізмом Уоткінса.

Аналіз процесів перебудови структурних дефектів з використанням методики ЄМС та спектральних залежностей дозволив показати, що **енергетичні рівні $E_v + 0.08$ eV (60° дислокації), $E_v + 0.14$ eV (дислокація-V), $E_v + 0.23$ eV (дислокація-Si_I), $E_v + 0.26$ eV (дислокація-O) відповідають дислокаційним центрам люмінесценції.**

- [1] E. A. Steinman, Phys. Solid State **47**, 5 (2005).
- [2] A. S. Bondarenko, O. F. Vyvenko, I. A. Isakov, Semiconductors **47**, 223 (2013).
- [3] E. A. Steinman, A. N. Tereshchenko, V. Ya. Reznik, R. J. Falster, Phys. Status Solidi (a) **204**, 2238 (2007).
- [4] B. V. Pavlyk, M. O. Kushlyk, D. P. Slobodzyan, J. Nano- Electron. Phys. **7**, 03043 (2015).
- [5] B. V. Pavlyk *et al.*, Metallofiz. Nov. Tekhnol. **31**, 1169 (2009).
- [6] P. V. Melnyk, M. H. Nakhodkin, M. I. Fedorenko, O. S. Oberemok, B. V. Solntsev, Ukr. J. Phys. **44**, 1142 (1999).
- [7] B. V. Pavlyk, R. M. Lys, D. P. Slobodzyan, J. A. Shykyryak, R. I. Didyk, J. Phys. Stud. **18**, 4601 (2014).
- [8] B. V. Pavlyk *et al.*, Semiconductors **46**, 993 (2012).
- [9] B. V. Pavlyk *et al.*, Semiconductors **45**, 599 (2011).
- [10] B. В. Ільченко, О. В. Третяк, Вісн. Київ. ун-ту, Сер. радіофіз. електрон. **1**, 314 (1996).
- [11] B. В. Ільченко, Вісн. Київ. ун-ту, Сер. фіз.-мат. науки **1**, 253 (2007).
- [12] S. D. Lin, V. V. Ilchenko, V. V. Marin, Appl. Phys. Lett. **93**, 103103, (2008).
- [13] Г. Є. Давидюк, *Фізика поверхневих явищ у напівпровідниках* ("Вежа", Луцьк, 2003).
- [14] D. P. Slobodzyan, B. V. Pavlyk, M. O. Kushlyk, J. Nano- Electron. Phys. **7**, 04051 (2015).
- [15] O. V. Aleksandrov, Semiconductors **48**, 505 (2014).
- [16] B. V. Pavlyk *et al.*, Ukr. J. Phys. **58**, 742 (2013).
- [17] V. A. Smyntyna, O. A. Kulinich, M. A. Glauberman, G. G. Chemeresuk, I. R. Yacunsky, Phys. Chem. Solid State **6**, 656 (2005).
- [18] З. Ю. Готра, *Технологія електронної техніки: Навч. посібник: у 2 томах* (Вид-во Національного університету "Львівська політехніка", Львів, 2010).
- [19] M. I. Terebinska, Phys. Chem. Solid State **15**, 258 (2014).
- [20] L. O. Davydenko, A. G. Grebenyuk, Yu. V. Plyuto, Chem. Phys. Technol. Surf. **4**, 250 (2013).
- [21] М. И. Теревинская, В. В. Лобанов, Вестник Харьков. ун-ту. Химия **17**, 69 (2009).
- [22] Б. А. Бобылев, В. Н. Овсяк, С. Б. Сквастьянов, В. И. Усик, Физ. техн. полупров. **23**, 1932 (1989).
- [23] С. П. Сухоребрий, Б. В. Павлик, І. О. Тютюко, Укр. фіз. журн. **38**, 579 (1993).
- [24] S. P. Novosyadlyy, P. I. Melnyk, Phys. Chem. Solid State **3**, 338 (2002).
- [25] V. V. Lukjanitsa, Semiconductors **37**, 404 (2003).
- [26] O. A. Kulinich, M. A. Glauberman, Phys. Chem. Solid State **6**, 65 (2005).

RESTRUCTURING OF THE DEFECTED STRUCTURE AND CENTERS OF DISLOCATION LUMINESCENCE IN THE *p*-Si SURFACE LAYERS

B. V. Pavlyk, M. O. Kushlyk, D. P. Slobodzyan, R. M. Lys
 Ivan Franko National University of Lviv, Faculty of Electronics and Computer Technologies,
 107, Tarnavsky St., Lviv, UA-79017, Ukraine
 e-mail: pavlyk@electronics.lnu.edu.ua

The changes of the defected structure of the surface layer of *p*-type conductivity silicon crystals under the influence of plastic deformation and high temperature annealing in the flow oxygen atmosphere has been investigated by the methods of capacitive-modulation spectroscopy of deep levels, IR vibrational levels spectroscopy of molecules and atoms, mathematical and computer analysis of real and ideal capacity-voltage characteristics. There is established a special role of dislocations in the surface layer of silicon during the formation of its energy spectrum and rebuilding of the defective structure. Using the method of infrared spectroscopy it is shown the presence of groups of peaks (the values ranging 1050–1200, 1250–1720, 2130–2150, 2370–2400, 2840–3300, 3650–3800 cm⁻¹) corresponding to the hydrogen-, oxygen-, carbon-containing complexes and their connections

with the atoms of silicon. Plastic deformation and high-temperature annealing of samples lead to changes in the concentration of these complexes. These changes are associated with the increasing of diffusion, adsorption, desorption and generation of dislocations processes efficiency. It is shown that under the concentration of dislocations $\geq 10^5 \text{ cm}^{-2}$ the surface layer is enriched with the electrically active complexes (dislocation–oxygen, dislocation–vacancy, dislocation–interstitial atoms of silicon), with effective radiative recombination centers. Infrared and capacitive-modulation studies of silicon semiconductor structures impurity composition showed the presence of the O–Si–O complex and as a result of the plastic deformation and high-temperature annealing of their concentration tend to increase. This type of defect affects the absorption and scattering of infrared radiation by reducing the intensity of dislocation-related luminescence of silicon crystals. It is shown the correlation between capacitive-modulation spectra and those of surface states, which allow us to use the second method for express analysis of the defective condition of such semiconductor structures.