

УДК 537.311.33:622.382.33

Д. ф.-м. н. О. А. КУЛИНИЧ, к. ф.-м. н. И. Р. ЯЦУНСКИЙ¹,
Т. Ю. ЕШТОКИНА, Г. И. БРУСЕНСКАЯ, И. А. МАРЧУК¹

Украина, Одесский национальный экономический университет,
¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова

E-mail: koeltech@i.ua

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «SiO₂—Si»

Показана возможность использования метода фотолюминесценции для изучения механизмов пластической деформации на границе «оксид кремния — кремний» в процессе получения слоев наноструктурированного кремния деформационным методом.

Ключевые слова: фотолюминесценция, пластическая деформация, дефекты, дислокации, напряжения.

Форма, фотоэлектрические и механические свойства наноструктурированного кремния зависят не только от свойств исходного материала, но и от метода его формирования [1]. Известно, что все основные современные методы получения наноструктурированного кремния — литографический, эпитаксиальный, коллоидный — основаны на получении мезаструктуры, при химической обработке которой можно сформировать наноразмерные частицы как на поверхности пластин, так и в объеме [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. И хотя все основные механизмы пластической деформации известны, остаются вопросы, связанные с конкретными механизмами, действующими при разных методах формирования наноструктурированного кремния.

Известно, что слои пористого или 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 наноструктурированного кремния с заданной структурой. В [4] для получения развитой периодической структуры наноструктурированного кремния предложен метод, основанный на выращивании слоя термического оксида различной толщины с последующим его травлением и обработкой химическими избирательными травителями (ИТ). В основу метода положена идея использования термического окисле-

ния при различной температуре и в разных средах для получения оксидов кремния различной толщины, что приводит к возникновению в переходной области дислокационных сеток с различным периодом и — при дальнейшей обработке ИТ — к образованию островков различных размеров бездефектного наноструктурированного кремния.

Целью настоящей работы является определение возможности применения метода фотолюминесценции (ФЛ) для изучения механизмов пластической деформации при формировании плотных массивов наноструктурированного кремния на примере деформационного метода его получения. Этот метод основан на выращивании оксида кремния различной толщины с последующим его удалением и обработкой периодической мезаструктуры на поверхности кремния химическими избирательными травителями.

Объектами исследований являлись пластины монокристаллического кремния марок КЭФ-4,5 (111) и КДБ-10 (100). Пластины кремния окислялись в атмосфере сухого кислорода при температуре 1150°C (толщина оксида составляла от 0,1 до 1,5 мкм) и затем травились в растворе HF. Поверхность кремния предварительно обрабатывалась смесью Каро и перекисноаммиачным раствором [5], а далее — химическими ИТ Сэкко (поверхность 100) и Сиртля (поверхность 111) [6, 7]. Применение такой предварительной обработки позволило повысить эффективность избирательного травления, т. к. дополнительное окисление поверхности кремния способствует ослаблению связей Si—Si.

Поверхность кремния после химической обработки исследовали методами электронной сканирующей микроскопии (микроскоп-анализатор Cam Scan-4 D с системой энергетического дисперсионного анализатора Link-860) и Оже-электронной спектроскопии (ЭОС) использовали

спектрометр LAS-3000 фирмы Ribet. Оптические исследования проводили с помощью металлографического микроскопа ММР-2Р. Спектр ФЛ измеряли с помощью спектрометра ДФС с фотоумножителем ФЭУ в режиме стробирования и счета фотонов после послойного химического избирательного травления пластин при облучении лазером с длиной волны 337 нм, длительностью импульсов 10 нс, частотой повторения 50 Гц и средней мощностью 10 мВт.

Величина 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** представлено электронное изображение дендритных дефектов, имеющих примесную природу, полученное при исследовании поверхности кремния после обработки смесью Каро и перекисноаммиачным раствором с последующей обработкой химическим ИТ в те-



Рис. 1. Дендриты на поверхности пластины кремния КДБ-10 (100)

чение трех минут. В некоторых случаях наблюдалось появление дефектов слоистой неоднородности с преципитированными примесью дефектами упаковки в центре (**рис. 2**). Рентгеновский и Оже-электронный анализ показал, что этой примесью являются соли калия.

Анализ результатов исследования структуры слоев кремния непосредственно под оксидом позволил установить наличие слоев с сильно разупорядоченной поликристаллической структурой [8]. После обработки этой поверхности смесью Каро и перекисноаммиачным раствором, а затем и химическим ИТ Сиртля в течение пяти минут, наблюдалось появление мезаструктуры в виде дислокационных сеток с периодом, зависящим от толщины выращенного оксида. Дислокационные сетки декорированы кислородом и нестехиометрическими оксидами кремния типа SiO_x . Для их удаления пластины кремния с дислокационными сетками протравливали в избира-

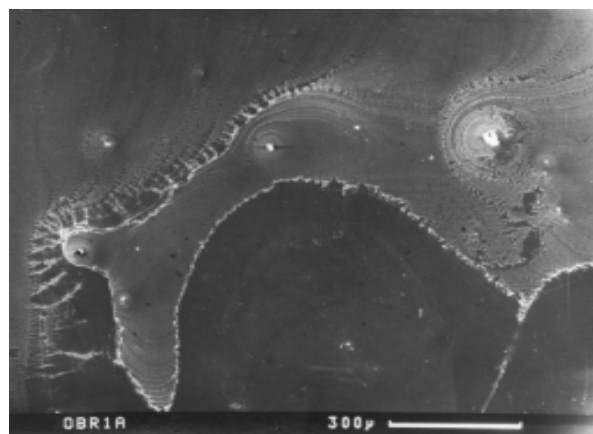


Рис. 2. Дефекты слоистой неоднородности на поверхности кремниевой пластины КЭФ-4,5 (111), полученные после травления ИТ Сиртля в течение 2 мин

тельном травителе Сиртля еще в течение двух минут. После этого было отмечено появление периодической островковой структуры (см. **рис. 3**), состоящей из областей наноструктурированного бездефектного кремния размерами порядка 6—20 нм. Разброс размеров этих островков можно объяснить тем, что в различных областях пластины наблюдается разброс значений напряжения и деформации, связанных с наличием различных исходных дефектов.

Для выяснения механизмов пластической деформации, которые действуют при различной толщине оксида кремния, проводили измерения спектров ФЛ наноструктурированного кремния

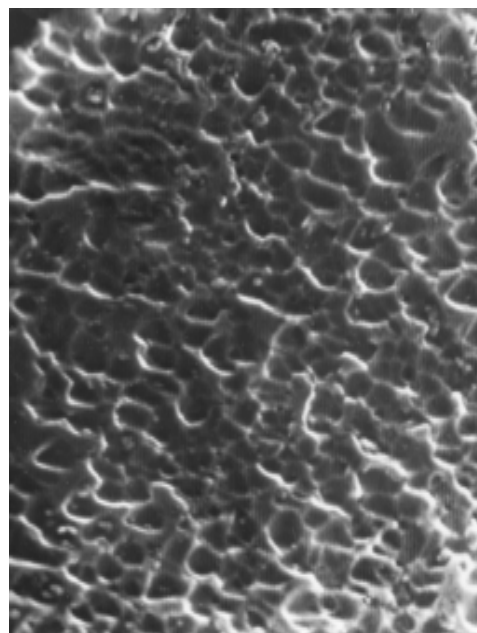


Рис. 3. Периодическая островковая структура, состоящая из областей наноструктурированного бездефектного кремния на поверхности пластины кремния КЭФ-4,5 (111)

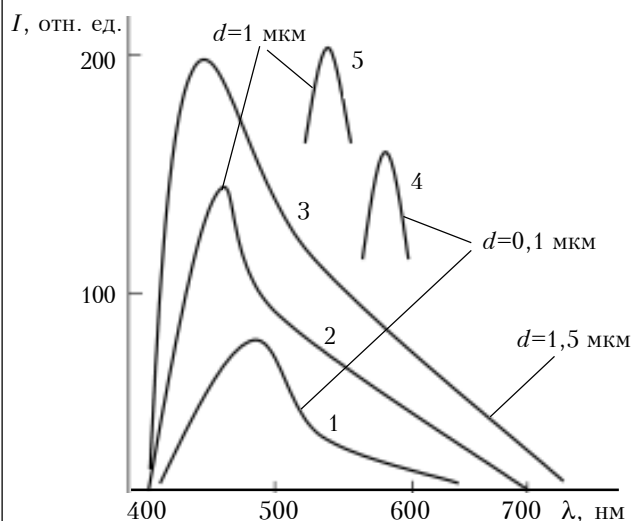


Рис. 4. Амплитудные (1–3) и релаксационные (4–5) ФЛ-спектры, полученные после освещения областей наноструктурированного кремния с различной толщиной оксида

в режиме детектирования максимальных значений интенсивности фотолюминесценции и регистрирования ее релаксационных спектров. На **рис. 4** хорошо видно возрастание интенсивности и смещение максимума спектра в более коротковолновую область при увеличении толщины d оксида до 1,5 мкм. (Отметим, что при дальнейшем увеличении d такого смещения в спектрах не наблюдалось. Это свидетельствует о том, что размеры островков наноструктурированного кремния не уменьшались.) Наблюдаемые релаксационные спектры характеризуются примерно одинаковым временем релаксации (около 18 нс), причем это время характерно для большей части спектрального диапазона и не зависит от интенсивности лазерного облучения в широком диапазоне энергий.

Если сравнивать спектры ФЛ для рассматриваемого случая получения наноструктурированного кремния со спектрами кремния, полученного с помощью электрохимического травления, можно отметить, что в первом случае максимум спектра сдвинут в более коротковолновую область (около 0,4 мкм), а отношение амплитуд «фиолетовой» и «красной» полос более чем в 2,5 раза превышает приведенное в [9]. Это можно объяснить тем, что в процессе окисления с увеличением толщины оксида величина пластической деформации в переходной области увеличивается, что приводит к смещению максимума распределения размеров областей бездефектного кремния в сторону уменьшения их размеров и к увеличению эффективной площади поверхности. В соответствии с квантово-размерной моделью, уменьшение размеров островков наноструктурированного кремния приводит к увеличению квантового зазора между кванто-

выми уровнями и к смещению «фиолетовой» полосы в более коротковолновую область. Возможно, механизмы обнаруженного эффекта связаны с внутрицентральной рекомбинацией (но не экситонной, т. к. для нее характерно время более 100 нс [10]) в области сильного искажения кристаллической решетки в присутствии сильных встроенных электрических полей. Акт излучательной рекомбинации в кристаллах размером порядка 6–20 нм должен происходить менее чем за 10^{-12} с, т. е. практически мгновенно, если учесть, что длина свободного пробега в кремнии при температуре 293 К достигает 130 нм. Очевидно, наиболее вероятным является механизм рекомбинации фотоносителей на расстояниях, равных борновскому радиусу.

Появление пластической деформации на границе раздела «оксид кремния — кремний» в процессе окисления можно представить следующим образом. При малой толщине оксида кремния (порядка нанометров) относительная пластическая деформация возникает вследствие различия постоянных решетки и термических коэффициентов кремния и оксида кремния и достигает значений 0,01–0,02 отн. единиц. Этот процесс сопровождается образованием на границе раздела поликристаллической структуры и области, содержащей дислокационные сетки. С увеличением толщины оксида кремния возрастает вклад в величину деформации составляющей, зависящей от толщины оксида кремния, а вклад составляющей, зависящей от параметров кремния и оксида кремния, остается постоянным. При этом с увеличением толщины оксида кремния увеличивается пластическая деформация и осуществляется переход от транскристаллитного механизма пластической деформации к интеркристаллитному, что и приводит к уменьшению размеров островков наноструктурированного кремния. Когда толщина оксида кремния достигает значений порядка 1,5 мкм, накопленные напряжения релаксируют с образованием дополнительной пластической деформации, которая не приводит к дальнейшему уменьшению размеров островков наноструктурированного кремния. Это говорит о том, что механизм пластической деформации изменился от интеркристаллитного к ротационному, т. е. энергия напряжений расходуется на вращательное движение островков кремния. Размеры островков при дальнейшем увеличении толщины оксида кремния не изменяются вследствие того, что порог пластичности наноструктурированного кремния уже достиг предельно высокого значения (порядка 0,1 от модуля Юнга [11]), а величина напряжения на границе раздела остается меньше этого порога.

Таким образом, метод фотолюминесценции позволил изучить механизмы пластической деформации, действующие при различной толщине

не выращенного оксида кремния при формировании плотных массивов наноструктурированного кремния. Следует отметить, что предложенный деформационный метод формирования наноструктурированного кремния позволяет получать пористый нанокремний с заданной топологией при варьировании таких параметров, как толщина выращенного оксида кремния и время химической обработки.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Kumar P., Kiran M. Nanomechanical properties of silicon surfaces nanostructured by excimer laser // Sci. Technol. Adv. Mater. — 2010. — Vol. 11. — P. 025003–025011.
2. Алешин А. Н. Квантовые точки // Физика твердого тела. — 2007. — Т. 49, № 11. — С. 19–21. [Aleshin A. N. // Fizika tverdogo tela. 2007. Vol. 49, N 11. 2007. P. 19]
3. Венгер Е. Ф., Голиней Р. Ю., Матвеева Л. О. Методы получения пористого кремния // Оптоэлектронная и полупроводниковая техника. — 2001. — Вып. 36. — С. 199–203. [Venger E. F., Golinei R. Yu., Matveeva L. O. // Optoelektronnaya i poluprovodnikovaya tekhnika. 2001. Iss. 36. P. 199]
4. Кулинич О. А., Глауберман М. А., Садова Н. Н. О связи фотолюминесцентных свойств пористого кремния с его реальной структурой // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2004. — № 7. — С. 96–99. [Kulinich O. A., Glauberman M. A., Sadova N. N. // Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya. 2004. N 7. P. 96]
5. 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. [Kulinich O. A., Lisovskaya A. A., Sadova N. N. // Ukrainskii fizicheskii zhurnal. 1990. Vol. 35, N 11. P. 1691]
6. Матаре Г. Электроника дефектов в полупроводниках. — М.: Мир, 1974 [Matara G. Elektronika defektov v poluprovodnikakh. Moscow. Mir, 1974]
7. Рэйви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. — М.: Мир, 1984. [Reivi K. Defekty i primesi v poluprovodnikovom kremnii. M. Mir. 1984]
8. Кулинич О. А., Глауберман М. А., Садова Н. Н. Исследование приповерхностных слоев кремния в структурах SiO₂—Si // Известия вузов. Физика. — 2003. — № 10. — С. 63–66. [Kulinich O. A., Glauberman M. A., Sadova N. N. // Izvestiya vuzov. Fizika. 2003. N 10. P. 63]
9. Беляков Л. В., Горячев Д. Н., Сресели О. М. Быстрая фотолюминесценция импульсно-анодированного кремния // Письма ЖТФ. — 1996. — Т. 22, вып. 3. — С. 14–18. [Belyakov L. V., Goryachev D. N., Sreseli O. M. // Pis'ma ZhTF. 1996. Vol. 22, iss. 3. P. 14]
10. Смытына В. А., Кулинич О. А., Яцунский И. Р. и др. Роль пластической деформации в получении нанокремния // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2011. — № 1–2. — С. 22–24. [Smyntyna V. A., Kulinich O. A., Yatsunskii I. R. i dr. // Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature. 2011. N 1–2. P. 22]
11. Малыгин Г. А. Пластичность и прочность микро- и нанокристаллических материалов // Физика твердого тела. — 2007. — Т. 49, вып. 6. — С. 961–983. [Malygin G. A. // Fizika tverdogo tela. 2007. Vol. 49, iss. 6. P. 961]

Дата поступления рукописи
в редакцию 11.08 2011 г.

Kulinich O. A., Yatsunskiy I. P., Eshtokina T. Yu., Brusenskaya G. I., Marchuk I. A. **Photoluminescent method for studying the plastic deformation at the boudary of «SiO₂—Si».**

Keywords: photoluminescence, flowage, defects, dislocations, tensions.

The possibility of using the photoluminescence method for studying the mechanisms of plastic deformation at the boundary of "SiO₂—Si" in the process of obtaining nanostructured silicon layers by deformation.

Ukraine, Odessa state economic university, I. I. Mechnikov Odessa National university.

Кулініч О. А., Яцунський І. Р., Єштокін Т. Ю., Брусенська Г. І., Марчук І. А. **Фотолумінесцентний метод дослідження пластичної деформації на границі поділу «SiO₂—Si».**

Ключові слова: фотолумінесценція, пластична деформація, дефекти, дислокації, напруга.

Показано можливість використання методу фотолумінесценції для вивчення механізмів пластичної деформації на границі «оксид кремнію — кремній» в процесі отримання шарів наноструктурованого кремнію деформаційним методом.

Україна, Одеський національний економічний університет, Одеський національний університет ім. І. І. Мечнікова.