

А. В. ЮХНЕВИЧ

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

### ВВЕДЕНИЕ

В секторе физико-химии поверхности (СФХП) НИИ ФХП БГУ основным объектом исследования является монокристаллический кремний. Преимущественно изучаются особенности структуры объема и поверхности совершенных кристаллов кремния – локальные отличия (дефекты) атомной структуры реальных кристаллов от структуры объема и поверхности идеальной кристаллической решетки типа алмаза. Актуальность этих исследований определяется прежде всего тем, что монокристаллический кремний является основным материалом современной электроники и, очевидно, останется таковым в обозримом будущем. Он также считается одним из наиболее перспективных базовых материалов для миниатюрных приборов механики, оптики, химической аналитики следующих поколений. Это особое место кристаллов кремния среди других полупроводников обусловлено удачным сочетанием физических и химических свойств данного материала (см., например, [1]). Техническая значимость вызвала проведение широкомасштабных всесторонних исследований свойств монокристаллов кремния. Результаты этих исследований определили как известные достижения микроэлектроники, так и то обстоятельство, что монокристаллы кремния являются в настоящее время самыми изученными во всех отношениях, а лучшие из них – самыми совершенными из всех искусственных и природных монокристаллов.

Свойства кристаллов и изделий из них решающим образом зависят от физико-химических свойств и распределения в объеме различных дефектов кристаллической структуры. По существу, в большинстве случаев придание кристаллам полезных свойств сводится к управлению их дефектным составом. В частности, успехи современной микроэлектроники основаны на всестороннем изучении свойств «полезных» и «вредных» дефектов структуры кристаллов кремния, на тщательном учете этих свойств при разработке технологий выращивания исходных совершенных кристаллов, а также технологий формирования структуры отдельных электронных приборов и их комплексов в сложных интегральных устройствах типа микропроцессоров, включающих сотни миллионов транзисторов в кристалле объемом порядка кубического миллиметра.

К настоящему времени уже накоплен большой арсенал сведений о физических и химических свойствах многих отдельных дефектов структуры объема и поверхности кристаллов кремния, однако изучение этих объектов продолжается во

всех развитых странах. С использованием последних достижений экспериментальной техники обнаруживаются новые типы дефектов, определяются все более тонкие особенности их атомной архитектуры и ее формирования при различных внешних воздействиях, изучаются особенности электронных и колебательных состояний каждого дефекта. Причем актуальность данных исследований возрастает в связи со становлением нанотехнологии – новой области науки и техники, в которой изучаются проблемы создания предельно миниатюрных приборов и устройств с деталями нанометровых (атомных) размеров. Ожидается, что решение нанотехнологических проблем будет сказываться, в первую очередь, на эволюции микроэлектроники к наноэлектронике – электронике приборов нанометровых размеров, которая должна обеспечить дальнейшее развитие вычислительной, информационной и управляющей техники. Можно утверждать, что и на этом наступающем новом этапе совершенствования техники монокристаллический кремний будет одним из основных нанотехнологических конструкционных материалов, а проблема изучения дефектов структуры данного кристалла будет смыкаться с проблемой изготовления наноприборов, т. к. последние, в определенном смысле, можно будет рассматривать как «дефекты структуры» идеального кристалла.

В Белгосуниверситете изучение структурных особенностей монокристаллов кремния начато в 1960-е гг. с участием автора данной статьи, который получил первые новые результаты в этой области в период стажировки в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе (г. Ленинград) в лаборатории С. М. Рывкина. Тогда был экспериментально обнаружен новый тип объемных дефектов структуры кристаллов кремния – люминесцирующие «глубокие» центры, образующиеся при облучении кристаллов  $\gamma$ -квантами. Исследования этих особенностей структуры было продолжено и развито в проблемной лаборатории полупроводниковой техники, а затем на новой кафедре физики полупроводников, открытой в то время на физическом факультете БГУ, в становлении которой автор принимал непосредственное участие. Результаты исследования этого периода кратко изложены в первом разделе данной статьи. Они послужили основой для начала исследований структурных особенностей монокристаллов кремния на химическом факультете и в НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета. В этот новый период акцент исследований кремния сместился в сторону поверхности кристаллов, и их основные результаты представлены во 2-м разделе. В настоящее время изучение структурных особенностей поверхности и объема монокристаллов кремния продолжается в секторе физико-химии поверхности НИИ ФХП БГУ с ориентацией на решение некоторых принципиальных проблем нанотехнологии, наноэлектроники и микроаналитики.

## **1. ДЕФЕКТЫ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ В ОБЪЕМЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ**

### **1.1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Дефекты кристалла, по существу, представляют собой определенные атомно-молекулярные (квазимолекулярные) образования, размещенные в своеобразной

трех- или двухмерной среде – в объеме или на поверхности кристалла. Очевидно, что свойства отдельных дефектов определяются их индивидуальными взаимосвязанными физико-химическими характеристиками, такими как атомная структура (сорт входящих в дефект атомов и их расположение в пространстве); энергия (энтальпия) образования, деструкции, изомерной структурной перестройки, миграции (диффузии); спектр энергий и характер (волновая функция) колебательных и электронных локальных состояний; вероятность переходов между этими локальными состояниями, а также между ними и электронно-колебательными делокализованными состояниями всего кристалла (свободными электронами, дырками, экситонами, фононами). Цель исследования тонкой структуры реального кристалла состоит в обнаружении и идентификации отдельных дефектов структуры, в определении их индивидуальных физико-химических характеристик и в использовании этих данных при совершенствовании технологий управления дефектным составом кристалла.

Наиболее информативными экспериментальными методами изучения отдельных дефектов являются разновидности оптической и магниторезонансной спектроскопии. Особенности спектров люминесценции, поглощения света, фотопроводимости, ЭПР, ЯМР, ДЭЯР и др. содержат информацию о свойствах дефектов. В частности, преимущественно именно спектроскопическими методами с начала прошлого века до настоящего времени обнаруживаются новые и подробно изучаются известные центры окраски и люминесценции в алмазе и в кристаллах щелочно-галогенидных соединений – оптически активные дефекты структуры данных кристаллов. Причем исследованию каждого из наиболее известных структурных особенностей посвящены многие десятки статей в научных журналах (см., например, [2]). Однако далеко не все дефекты в реальных состояниях оптически и магнитоактивны. Для изучения таких объектов требуются другие экспериментальные подходы.

Различные спектральные методы широко использовались при экспериментальном исследовании дефектов и в монокристаллах кремния. Однако до наших работ не было информации о наблюдении люминесцирующих «глубоких» центров (дефектов) в этих кристаллах. С обнаружением и первоначальным исследованием именно таких объектов связаны некоторые наши результаты, представленные ниже.

## 1.2. ПРОБЛЕМА ГЛУБОКИХ ЦЕНТРОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

К началу 1960-х гг. многие свойства кристаллов кремния были уже достаточно хорошо известны. Этот материал начинал занимать ведущее место в производстве электронных приборов и все его свойства интенсивно изучались во многих лабораториях. В частности, всесторонне были исследованы главные «полезные» дефекты структуры кристаллов кремния – «мелкие» доноры и акцепторы – примесные атомы элементов 5-й и 3-й групп, замещающие атомы кремния в узлах кристаллической решетки. Эти дефекты характеризуются «мелкими» уровнями энергии основных состояний электронов и дырок (малыми энергиями ионизации – порядка 0,01 эВ). Их спектры энергий были тщательно изучены экспериментально и с хорошей точностью совпадали с определенными квантовомеханическими аналогами в приближении эффективной массы.

Изучались также дефекты структуры с «глубокими» уровнями, энергия ионизации которых сравнима с шириной запрещенной зоны кристаллов кремния (~1,1 эВ). Многие из этих «глубоких» центров считаются «вредными», поскольку в большинстве случаев ухудшают характеристики кремниевых электронных приборов, т. к. эффективно захватывают свободные электроны и дырки («компенсируя» действие основных доноров и акцепторов), увеличивают скорость рекомбинации неравновесных носителей тока.

«Глубокие» центры (дефекты) в кристаллах кремния создаются и трансформируются на всех этапах обработки данного материала: от выращивания исходных кристаллов, когда образуются «ростовые» дефекты структуры, до последних технологических этапов в цикле изготовления кремниевых электронных приборов (технологические дефекты), а также, в определенных условиях, в период эксплуатации приборов. В состав таких дефектов, кроме «собственных» нарушений структуры – вакансий и междоузельных атомов кремния, могут входить примесные атомы различных элементов, как специально вводимые в кристалл, так и малоконтролируемые или неизбежные по техническим причинам. К числу последних относятся, например, атомы кислорода и углерода, всегда присутствующие в значительных концентрациях (до  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>) в кристаллах кремния, выращенных наиболее производительными современными методами. Одиночные атомы этих веществ в решетке кремния электрически и оптически малоактивны, что является причиной затруднений при их обнаружении и исследовании в совершенных кристаллах. Однако они активно взаимодействуют с собственными и другими нарушениями структуры. В результате образуются сложные дефекты, как правило, с глубокими уровнями, существенно влияющие на электрофизические характеристики кристалла и кремниевых приборов [3].

Физико-химические свойства глубоких центров в полупроводниках, и в частности в кристаллах кремния, изучены недостаточно. Это обусловлено как трудностями их экспериментального исследования (большинство из них оптически малоактивно), так и отсутствием до настоящего времени теории, позволяющей адекватно проанализировать и рассчитать их индивидуальные физические и химические характеристики. Причина отсутствия адекватной теории глубоких центров заключается в сложности электрического поля (потенциала), в котором находится электроны, принадлежащие центру. Считается, что в физике полупроводников существует трудноразрешимая «проблема глубоких центров» («глубоких уровней») [4–6].

К глубоким центрам относится также большинство радиационных дефектов структуры кристаллов кремния, своеобразная разновидность дефектов, которые образуются в результате облучения кристаллов частицами высоких энергий ( $\gamma$ -квантами, нейтронами, быстрыми электронами и ионами). Множество этих особенностей структуры велико и разнообразно [4–7]. Они интенсивно изучаются, т. к. их появление приводит к ухудшению характеристик большинства электронных приборов, работающих в полях радиации, например, в ядерной технике и в космосе. С исследованием именно этой разновидности дефектов структуры связаны наши первые новые научные результаты.

### 1.3. ОБНАРУЖЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ГЛУБОКИХ ЦЕНТРОВ В КРЕМНИИ

История и общие результаты исследования различных особенностей атомной структуры объема монокристаллов кремния достаточно полно отражены в литературе (см., например, [3–7]). В данном разделе статьи кратко отмечены только те результаты, относящиеся к этой области, которые впервые были получены автором с сотрудниками, и затем были развиты в других исследованиях. В первой нашей работе [8] было обнаружено не наблюдавшееся ранее излучение германия и кремния, связанное с рекомбинацией неравновесных носителей тока на «глубоких» радиационных дефектах структуры. То было время создания первых полупроводниковых лазеров, в связи с чем увеличился интерес к исследованиям излучательных свойств полупроводников. В ходе создания новой экспериментальной установки, предназначенной для подобных исследований, в пробных опытах регистрировалось рекомбинационное излучение образцов различных полупроводников, возникающее вблизи  $p$ - $n$ -переходов при инжекционном возбуждении неравновесных электронов и дырок. В спектрах излучения образцов германия и кремния, облученных соответственно нейтронами и  $\gamma$ -квантами, в области длин волн 1–2,5 мкм, кроме известной полосы «собственного» излучения, в «примесной» области спектра при температуре образцов 80 К наблюдались новые полосы, характерные только для облученных образцов. Анализ показал, что эти новые полосы – результат излучательных переходов неравновесных электронов и дырок из зоны проводимости или из валентной зоны на локальные энергетические уровни радиационных дефектов. Причем энергия квантов излучения свидетельствовала о том, что эти уровни глубокие, т. е. расположены в глубине запрещенной зоны полупроводников на расстоянии более 0,1 эВ от краев разрешенных зон.

В этих первых опытах низкое спектральное разрешение не позволило выявить детали наблюдаемых новых полос излучения, однако стимулировало работу по модернизации экспериментальной установки в направлении повышения разрешающей способности. Последнее было вскоре достигнуто преимущественно путем использования более чувствительного приемника ИК-излучения (охлажденный до температуры жидкого азота германиевый фотодиод собственной конструкции и изготовления) и нестандартного применения дифракционной решетки в качестве диспергирующего элемента в ИК-спектрометре. Результатом этой модернизации было разрешение структуры основной новой полосы в спектре излучения кристаллов кремния [9]. Оказалось, что при 80 К она состоит из узкой интенсивной линии с максимумом 0,967 эВ (1,282 мкм) с полушириной меньше  $2 \times 10^{-3}$  эВ (спектральное разрешение модернизированной установки) и широкой полосы излучения своеобразной формы, примыкающей к линии с длинноволновой стороны (рис. 1). Наблюдалась сильная температурная зависимость нового излучения (рис. 2) при фиксированных условиях возбуждения неравновесных носителей. Эти экспериментальные результаты позволили сделать вывод о том, что новое излучение возникает при рекомбинации не свободных электронов и дырок в разрешенных зонах, а локализованных на глубоких уровнях энергии одного из радиационных дефектов, образующихся в объеме при взаимодействии  $\gamma$ -квантов с

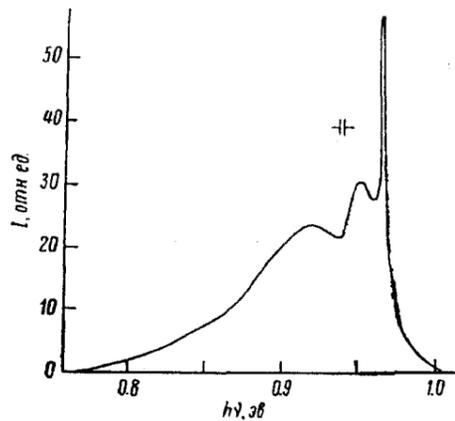


Рис. 1. Спектр рекомбинационного излучения кремния, облученного  $\gamma$ -квантами интегральной дозой  $10^{17}$  см $^{-2}$ , полученный при 80 К (из [9])

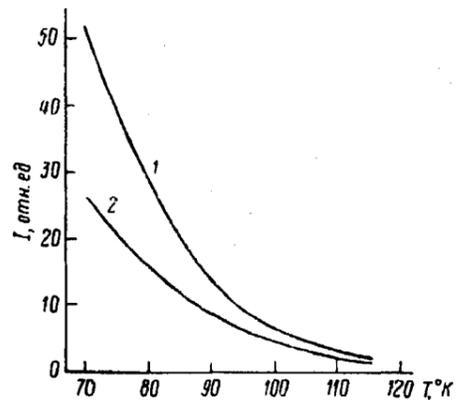


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности излучения линии 0,967 эВ (1) и полосы 0,952 эВ (2) (из [9])

атомами кремния. В этих опытах впервые в монокристаллах кремния наблюдалось излучение глубокого центра с данной структурой спектра. Исследования дефектов структуры монокристаллов кремния, начатые автором в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе в работах [8, 9], были продолжены и развиты им с сотрудниками в Белгосуниверситете, сначала на физическом факультете. В этот период работы были созданы новые оригинальные экспериментальные установки, предназначенные для исследования низкотемпературной люминесценции полупроводников при различных видах возбуждения неравновесных электронов и дырок: инжекцией через  $p$ - $n$ -переход (электролюминесценция), квантами света с энергией больше ширины запрещенной зоны (фотолюминесценция), потоком электронов с энергией до 50 кэВ (катодолуминесценция). В серии работ, из которых можно отметить [10–13], выполненных на этих установках, в спектрах ИК-излучения кристаллов кремния были обнаружены новые полосы и линии излучения, каждая из которых была связана с рекомбинацией электронов и дырок на определенном дефекте кристалла с глубокими электронными уровнями. Большинство обнаруженных тогда излучающих центров образовывались в результате облучения кристаллов кремния  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$ . Эти люминесцирующие радиационные дефекты наблюдались либо сразу после облучения  $\gamma$ -квантами, либо при определенных температурах на различных этапах отжига облученных кристаллов (рис. 3, 4). Новые полосы люминесценции наблюдались также и в необлученных образцах после специальной высокотемпературной обработки и были связаны, очевидно, с «термодефектами» – своеобразными особенностями кристаллической структуры, которые обычно относят к «ростовым» дефектам [3].

Различия в спектрах излучения образцов, содержащих примеси определенных элементов, позволили сделать некоторые выводы об атомной структуре отдельных дефектов. В частности, было показано, что в состав многих люминесцирующих дефектов входят атомы кислорода. В опытах по изохронному и изотермическому

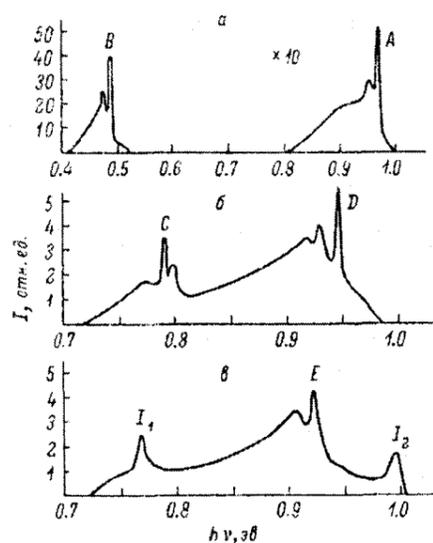


Рис. 3. Спектры рекомбинационного излучения кремния *p*-типа (4,5 Ом·см), облученного  $\gamma$ -квантами ( $5 \times 10^{18}$  см $^{-2}$ ),  $T = 80$  К: *a* – до отжига, *б* – после отжига при 400 °С, *в* – после отжига при 550 °С (из [12])

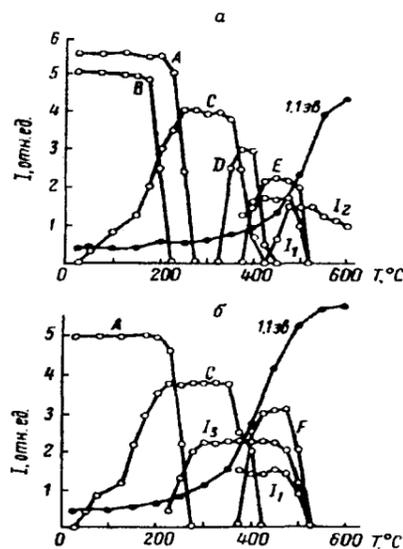


Рис. 4. Изохронный отжиг полос рекомбинационного излучения кремния: *a* – *n*-Si,  $5 \times 10^{15}$  см $^{-3}$  фосфора; *б* – *p*-Si,  $1 \times 10^{15}$  см $^{-3}$  бора;  $\sim 10^{18}$  см $^{-3}$  кислорода;  $\gamma$ -кванты  $5 \times 10^{17}$  см $^{-2}$ ; *I* – относительные интенсивности полос (из [13])

отжигу были определены энергии активации распада (деструкции) некоторых структурных нарушений. Вид индивидуальных спектров излучения большинства дефектов был похож на спектр, изображенный на рис. 1, и свидетельствовал о том, что наблюдается оптический аналог эффекта Мессбауэра при электронных переходах между локализованными уровнями энергии таких дефектов [12]. В этом случае узкая линия в спектре излучения соответствует бесфононным переходам, а длинноволновая («стоксовская») полоса – излучательным переходам с участием (возбуждением) различных фононов. Анализ формы этих полос позволил выявить особенности локальных колебаний отдельных люминесцирующих дефектов и их взаимодействия с решеточными фононами. Полученные научные результаты были положены в основу ряда практических предложений (см. п. 1.4), а также в основу диссертации [14].

Наши дальнейшие исследования дефектов атомной структуры монокристаллов кремния были ориентированы на получение новой детальной информации о физико-химических свойствах отдельных дефектов, преимущественно – оптически активных. Для этого требовалось совершенствование техники эксперимента. В первую очередь решались следующие задачи: расширить вниз диапазон температур образцов при измерениях (от температуры жидкого азота до температуры жидкого гелия, где увеличены вероятности оптических переходов между энергетическими уровнями (см. пример на рис. 2), уменьшено их тепловое уширение и, таким образом, открывается возможность изучения более тонких особенностей

микрообъектов); повысить качество оптических измерений (улучшить разрешение при снятии спектров люминесценции и фотопроводимости, освоить поляризационные измерения, реализовать приложение к образцу внешних полей, в первую очередь – поля одноосной деформации); расширить номенклатуру воздействий, активно влияющих на атомную структуру кристалла (в дополнение к облучению  $\gamma$ -квантами и к термообработке).

В ходе решения этих задач было сделано следующее. Отработана техника ориентированной резки исходных слитков, необходимая при изготовлении образцов с заданной кристаллографической ориентацией сторон. Было изготовлено несколько вариантов оптических азотных и гелиевых криостатов оригинальной конструкции, позволяющих снимать спектры поглощения, люминесценции и фотопроводимости, в т. ч. – методом поглощения СВЧ-излучения (см. п. 1.5.1), а также получать спектры термостимулированной проводимости образцов – все в условиях одноосной деформации, в диапазоне температур от комнатной до 2 К (с использованием интенсивной откачки паров жидкого гелия). Была повышена спектральная разрешающая способность экспериментальной установки до 0,05 мэВ путем использования в ИК-спектрометре нескольких оригинальных узлов собственной конструкции и изготовления. Из них отметим более чувствительный охлаждаемый приемник ИК-излучения на основе фотосопротивления из германия, легированного глубокими примесями, и узел дифференцирования спектра, осуществляющий периодическое смещение (сканирование) с заданной частотой и амплитудой спектра анализируемого (либо анализирующего) излучения по выходной щели монохроматора. Таким образом, получался переменный сигнал приемника излучения, пропорциональный первой, второй или более высокой производной спектра по длине волны, при регистрации сигнала соответственно на частоте смещения, на удвоенной частоте или на частоте более высокой гармоники. Было реализовано измерение поляризации анализируемого излучения и задание необходимой поляризации анализирующему излучению с помощью оригинального узла с линейным поляризатором и компенсатором паразитной приборной поляризации. Конструкция узла позволяла работать в режиме вращения плоскости поляризации с заданной частотой, что повышало точность компенсации и точность измерения малых степеней поляризации при регистрации сигналов с узкополосным усилением на удвоенной частоте вращения поляризатора. Исследовались кристаллы кремния, выращенные различными методами, с определенными концентрациями атомов мелких доноров и акцепторов, кислорода и углерода. Радиационные дефекты структуры вводились путем облучения образцов  $\gamma$ -квантами, быстрыми реакторными нейтронами, ускоренными электронами и ионами ряда веществ. Термодефекты генерировались в результате термообработки кристаллов при различных температурах с последующим охлаждением с различными скоростями.

На обновленной аппаратуре была выполнена новая серия экспериментов. Основные новые результаты были частично опубликованы в работах [15–21] и сводятся к следующему. В спектрах люминесценции образцов кремния, снятых при «гелиевых» температурах, наблюдались все ранее обнаруженные при «азотных» температурах полосы и линии излучения (с небольшим естественным смещением в сторону коротких волн), а также несколько новых компонентов излучения,

относящихся к новым излучающим дефектам структуры (см. рис. 5, 6). Большинство новых полос излучения также имело мессбауэровскую форму, т. е. состояли из узкой бесфонной линии и длинноволнового стоксовского крыла, форма которого при понижении температуры отражала более тонкие особенности электрон-фонного взаимодействия в излучательном переходе между локализованными электронными уровнями дефекта. Узкие линии в спектре излучения являются наиболее характерными индивидуальными особенностями люминесцирующих дефектов структуры, поэтому энергетическое положение этих линий стало удобным средством идентификации и обозначения соответствующих дефектов.

В таблице приведены некоторые результаты данной части нашей работы. Она содержит сведения о наиболее известных из обнаруженных нами и частично изученных в работах [8–21] люминесцирующих дефектах. В частности, указан тип симметрии некоторых дефектов, определенный в пьезоспектроскопических опытах, подобных описанному в [20]. В таких опытах снимаются спектры люминесценции образцов, подвергнутых одноосному сжатию в определенных кристаллографических направлениях. В результате такой деформации узкие линии излучения расщепляются на несколько компонентов, амплитуда и поляризация которых, а также величина их смещения от исходного положения в спектре несут информацию о точечной симметрии излучающего центра и об особенностях электронных состояний, между которыми происходит излучательный переход. В опытах определялись также температурные зависимости интенсивности, положения в спектре

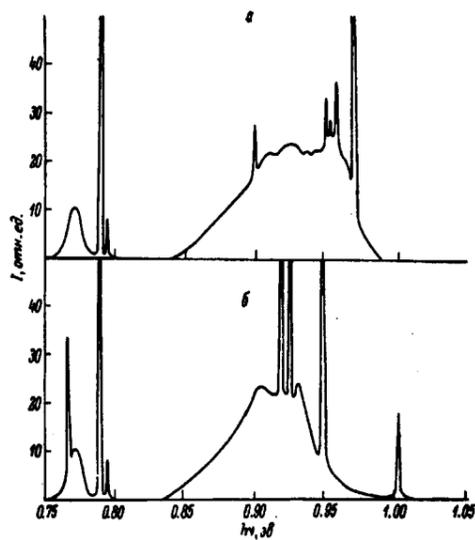


Рис. 5. Спектры рекомбинационного излучения кислородного кремния, облученного быстрыми электронами ( $10 \text{ МэВ}$ ,  $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ),  $6 \text{ К}$ : *а* – до отжига, *б* – после отжига при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (из [19])

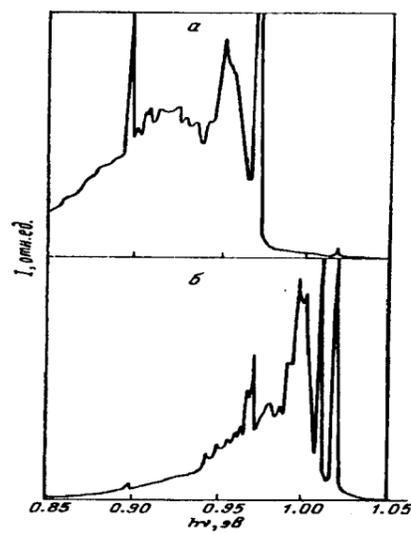


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции монокристаллов кремния (*p*-тип,  $10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ,  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$  ат. кислорода) после внедрения ионов: *а* –  $^{12}\text{C}$ ,  $40 \text{ кэВ}$ ,  $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ; *б* –  $^{10}\text{Ag}$ ,  $200 \text{ кэВ}$ ,  $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ;  $10 \text{ К}$ ,  $\Delta h\nu = 1 \text{ мэВ}$  (из [21])

Основные линии излучения в спектрах низкотемпературной люминесценции монокристаллов кремния, связанные с дефектами структуры

$h\nu_{\max}$ , мэВ	$\gamma$ , e	$N$	$i$	$T$	$\Delta T$ , °C	Симметрия	Структура
1080	+	-	B	-	200-450	моноклинный	2B + V
1062	-	+	+	-	300-550		
1052	-	-	-	+	400-500	ромбический	[V, Si <sub>i</sub> ] + O
1040	-	+	+	-	250-450	тетрагональный	[V, Si <sub>i</sub> ]
1018	-	+	+	-	100-350	тригональный	[V, Si <sub>i</sub> ]
1010	-	-	Ag	-	100-500	тригональный	[V, Si <sub>i</sub> ] + Ag
1004	+	+	+	-	300-500		O
997	-	+	-	-	150-350		
995	-	-	-	+	450-550		
985	-	-	C	-	100-350		C
970	+	+	+	-	<300	моноклинный	C <sub>s</sub> - Si <sub>i</sub> - C <sub>s</sub>
967	-	+	+	-	150-350		
962	-	+	+	-	100-250		
957	+	-	-	-	<200		
953	+	-	-	-	<350		
950	+	+	+	+	<450		P
943	-	-	+	-	150-450		O + C
926	+	+	+	+	350-550		O
924	+	+	+	-	100-250		O
922	+	-	-	-	<200		P
920	+	+	+	+	300-500		O
898	+	+	+	-	<300	моноклинный	C <sub>s</sub> + Si <sub>i</sub> + C <sub>s</sub>
795	+	+	+	+	<450	моноклинный	O <sub>i</sub> + C <sub>i</sub>
790	+	+	+	+	<450	моноклинный	O <sub>i</sub> + C <sub>i</sub>
767	+	+	+	+	350-550	моноклинный	O <sub>i</sub> + C <sub>i</sub> + O <sub>i</sub>
761	+	+	B	-	250-450		B
488	+	+	+	-	<200	моноклинный	O + C + V

Примечания:  $h\nu_{\max}$  – энергетические положения максимумов линий, мэВ;  $\gamma$ , e,  $N$ ,  $i$  – наблюдение в кристаллах, облученных соответственно  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$ , электронами (с энергией < 10 МэВ), нейтронами (быстрыми реакторными), ускоренными ионами 5–100 кэВ (указан сорт ионов, характерный только для данной линии);  $T$  – наблюдение в необлученных кристаллах, термообработанных в указанном интервале температур;  $\Delta T$  – интервал температуры отжига кристаллов в °C, в котором наблюдались линии; + и - – линия наблюдалась или не наблюдалась соответственно после указанного воздействия на кристалл; Симметрия – тип симметрии люминесцирующего дефекта, определенный пьезоспектроскопически; Структура – наиболее вероятный атомный состав излучающего дефекта, определенный в опытах по направленному легированию и изотопному замещению; Si, O, C, P, B, Ag – в состав дефекта входит атом кремния, кислорода, углерода, фосфора, бора или аргона соответственно, V – решеточная вакансия; [V, Si<sub>i</sub>] – сложный «собственный» дефект, в структуре нет примесных атомов; нижние индексы «i» и «s» символов некоторых атомов обозначают их вероятное положение в междоузлии или в узле кристаллической решетки соответственно).

и полуширины бесфонных линий. Эти зависимости содержат дополнительные сведения об электронно-колебательных состояниях соответствующих дефектов.

Лучше других изучены, естественно, те дефекты, которые характеризуются наиболее интенсивным излучением и интересными особенностями. К ним относят-

ся, в первую очередь, следующие. Дефект, излучающий бесфононную линию 970 мэВ и сопутствующую линию 898 мэВ (с возбуждением локального фонона): он образуется при всех видах радиационного воздействия на кристаллы, но никогда не наблюдался лишь при термообработках; в его состав входят два атома углерода. Дефект, излучающий линии 790 и 795 мэВ, имеет в структуре атом кислорода и атом углерода; линии соответствуют бесфононным переходам с двух «верхних» электронных уровней на один нижний глубокий уровень энергии локализованной дырки; образуется при всех рассматриваемых видах воздействия на кристалл. Дефект 767 мэВ: образуется при термообработке в облученных и в необлученных образцах; люминесцентные свойства похожи на те, которыми характеризуется дефект 790 мэВ; в структуре имеется два атома кислорода и атом углерода. Дефект 1018 мэВ: образуется только при бомбардировке кристаллов тяжелыми частицами (нейтронами и ионами), а также электронами больших энергий (> 10 МэВ); структура дефекта – сложное устойчивое атомно-молекулярное образование, включающее только атомы кремния, смещенные из узлов кристалла; характеризуется необычно малыми по сравнению с большинством дефектов значениями компонентов пьезоспектроскопических тензоров  $A_{ij}$  и  $B_{ij}$ , описывающих эффективность расщепления линии излучения при одноосной деформации кристалла [20]. Дефект 1010 мэВ: наблюдается в кристаллах кремния после имплантации ионов аргона; люминесцентные свойства похожи на те, которыми характеризуется дефект 1018 мэВ; атомная электронная структура в основном та же, что и дефекта 1018 мэВ, но слегка модифицирована взаимодействием с одним нейтральным атомом аргона.

Основным научным результатом представленной выше части наших исследований было обнаружение неизвестной ранее разновидности дефектов структуры монокристаллов кремния – люминесцентно-активных (излучающих) дефектов с глубокими электронными уровнями энергии, а также их первоначальное исследование с определением некоторых индивидуальных физико-химических характеристик. Люминесцентные исследования дефектов позволяют получать дополнительную информацию о микроскопических свойствах этих объектов, в т. ч. – о свойствах электронных состояний. Она не эквивалентна той информации, которая получается с помощью других экспериментальных методов, таких как ЭПР, ИК-поглощение, фотопроводимость. Причем во многих случаях люминесцентный метод более чувствителен и избирателен. Например, особенности спектров ИК-поглощения, связанные с отдельными дефектами, трудно регистрировать на фоне интенсивного зондирующего излучения. В спектрах фотопроводимости такие особенности представляют собой широкие налагающиеся полосы, из смеси которых трудно выделить индивидуальные вклады. ЭПР-методами трудно или невозможно изучать синглетные электронные состояния (с нулевым спином). Интересно отметить, что в эмиссии большинства линий излучения, представленных в таблице, участвуют именно синглетные электронные состояния, свойства которых доступны изучению в опытах по люминесценции.

Обнаружение люминесцентных свойств глубоких центров в кремнии открыло возможность применения новых комбинированных экспериментальных методов в исследованиях этих объектов. Например, метод оптического детектирования маг-

нитного резонанса (ODMR) уже успешно использовался при изучении электронных состояний дефекта 970 мЭВ [22]. Отметим также, что со времени обнаружения излучающих глубоких центров в кристаллах кремния и до настоящего времени не установлено однозначного соответствия между большинством из них и дефектами структуры, обнаруженными другими экспериментальными методами. Работа по такой идентификации продолжается.

#### 1.4. ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО ПРАКТИЧЕСКОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ

Обнаружение и исследование эффективно люминесцирующих глубоких центров (дефектов) в монокристаллах кремния, имеющих характерные спектры эмиссии, открыло возможность создания новых методов анализа тонкой структуры кристаллов кремния и наметило пути разработки новых кремниевых приборов. К таким практическим предложениям, сделанным в наших работах, уже частично реализованным или находящимся в стадии разработки, относятся следующие.

**1.4.1. Радиационно-люминесцентный метод определения примесного и дефектного состава монокристаллов кремния.** Принцип реализации: регистрации и анализ спектров низкотемпературной люминесценции кристаллов, подвергнутых облучению  $\gamma$ -квантами, нейтронами, быстрыми электронами или ионами; концентрация дефектов и примесных атомов в исходных кристаллах определяется по измеренной интенсивности бесфононных линий излучения соответствующих радиационных дефектов, в состав которых входят искомые дефекты и примесные атомы. Основные преимущества перед другими оптическими и электрофизическими методами: более высокая чувствительность при определении малых концентраций некоторых электрически и оптически малоактивных дефектов и примесей (например, определение концентрации атомов кислорода и углерода путем анализа относительной и абсолютной интенсивности линий 970 и 790 мЭВ); высокая локальность (например, при возбуждении неравновесных электронов и дырок сфокусированным потоком квантов света или электронов, когда область анализа соответствует области возбуждения и может иметь объем меньше  $1 \text{ мкм}^3$ ); отсутствие необходимости в электрических контактах к исследуемому кристаллу.

**1.4.2. Люминесцентный метод определения механического напряжения и деформации кристаллов кремния (определение величины компонентов соответствующих тензоров).** Принцип реализации: определение характера и величины расщепления бесфононных линий люминесценции точечных дефектов структуры, находящихся в изучаемой области кристалла; люминесцирующие дефекты в кристалле могут создаваться путем облучения частицами высоких энергий (предпочтительно  $\gamma$ -квантами). Одно из преимуществ – высокая локальность, соответствующая локальности метода возбуждения неравновесных носителей тока (см. п. 1.4.1).

**1.4.3. Люминесцентный дозиметр радиации.** Принцип реализации: восстановление истории облучения объекта частицами высоких энергий путем анализа спектра низкотемпературной люминесценции одного или нескольких различных монокристаллов кремния (чувствительный элемент (ЧЭ) дозиметра), находящихся

в месте определения радиационного воздействия: абсолютная и относительная интенсивность бесфонных линий излучения люминесцирующих радиационных дефектов в кристаллах ЧЭ содержит информацию о каждом из воздействовавших типов радиации (при комплексном облучении), об интенсивности и экспозиционной дозе радиации каждого типа.

**1.4.4. Источник ИК-излучения, в т. ч. кремниевый ИК-лазер.** Принцип реализации: основан на использовании эффективной ИК-люминесценции, возникающей при рекомбинации неравновесных электронов и дырок на глубоких излучающих дефектах структуры кристалла кремния, в т. ч. в режиме инверсной заселенности комбинирующих локальных электронных уровней энергии; предпочтительно электроинжекционное возбуждение неравновесных носителей тока (диодный лазер). Основная трудность реализации – отсутствие необходимых знаний об атомной структуре, свойствах и, следовательно, о способах предотвращения образования нелюминесцирующих дефектов, доминирующих в современном материале, ответственных за безызлучательную рекомбинацию неравновесных электронов и дырок.

## 1.5. НЕЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**1.5.1. Дифференциальные спектры СВЧ фотопроводимости.** Анализ спектров примесной фотопроводимости является одним из эффективных методов обнаружения и исследования дефектов структуры кристаллов полупроводников. Однако детали этих спектров, как правило, имеют вид широких полос и трудно идентифицируются как особенности отдельных дефектов. С целью улучшения выделения деталей маловыразительных спектров фотопроводимости и ИК-поглощения нами был разработан оригинальный узел спектрометра, кратко описанный в подразделе 1.3, позволяющий реализовать непосредственное дифференцирование таких спектров по длине волны.

С целью исключения осложняющего влияния электрических контактов к образцам в обычных опытах по снятию спектров фотопроводимости, а также в опытах по изучению кинетики поведения неравновесных носителей тока нами была создана оригинальная экспериментальная установка, в которой был реализован бесконтактный СВЧ-метод регистрации электропроводности образцов полупроводника. Метод основан на измерении поглощения ЭМ-колебаний с частотой 10 ГГц в полем цилиндрическом высокочастотном резонаторе ( $\varnothing = 15$  мм), настроенном в резонанс на данную частоту в условиях, когда в пучности электрического поля на оси находился изучаемый образец (прямоугольной удлиненной формы размером  $8 \times 1 \times 1$  мм<sup>3</sup>). При таком размещении образца в резонаторе достигалась максимальная эффективность преобразования изменений электропроводности образца в изменение СВЧ-мощности, поглощенной резонатором. В стенке резонатора были сделаны отверстия для ввода образца, для его освещения и вывода света (в комбинированных опытах по снятию спектров фотопроводимости, поглощения и люминесценции на одном и том же образце), а также отдельное отверстие для специального крио-вакуумного волновода, предназначенного для ввода/вывода СВЧ-мощности. Резонатор с образцом размещался в оптическом криостате специальной конструкции, которая позволяла работать в широком диапазоне низких температур с

различными хладоносителями и сжимать образец вдоль длинной стороны в пьезоспектроскопических экспериментах.

Изменения электропроводности образца регистрировались по изменениям мощности и фазы СВЧ-излучения, отраженного резонатором. Электронная часть экспериментальной установки включала клистронные генераторы СВЧ-колебаний, волноводный СВЧ-мост, компенсирующий фоновую составляющую отраженного сигнала, и супергетеродинный приемник полезного СВЧ-сигнала с усилением на промежуточной частоте 30 МГц. Выходной низкочастотный сигнал усиливался либо узкополосным усилителем на частоте модуляции света (при регистрации спектра фотопроводимости или его производных по длине волны), либо широкополосным усилителем (при регистрации кинетики изменения электропроводности образца).

Эффективность данной экспериментальной установки была продемонстрирована в опытах по определению тонкой структуры спектра собственной фотопроводимости кристаллов кремния [23]. В этих опытах впервые регистрировались спектры первой и второй производной сигнала низкотемпературной фотопроводимости кремния по длине волны. В дифференциальных спектрах непосредственно надежно регистрировались особенности, связанные с образованием свободных экситонов и электрон-дырочных пар в непрямых междузонных оптических переходах электронов с участием различных решеточных фононов.

**1.5.2. Тонкая структура ВАХ диодов.** С целью изучения влияния дефектов структуры кристаллов кремния на свойства кремниевых диодов нами была разработана и создана оригинальная экспериментальная установка, предназначенная для прецизионного выявления деталей вольт-амперных характеристик (ВАХ) этих приборов в широком диапазоне температур. Электронная часть установки позволяла регистрировать на двухкоординатном самописце детали ВАХ как при непосредственном измерении напряжения и тока (с точностью  $\pm 50$  мкВ,  $\pm 10$  мкА, которая обеспечивалась необходимой компенсацией и усилением сигналов в изучаемой области ВАХ), так и методом прямого дифференцирования ВАХ по напряжению или по току. При дифференциальных измерениях один из задаваемых параметров (напряжение или ток) в ходе медленного сканирования дополнительно модулировался с определенной частотой в малом интервале значений (дифференциал аргумента). Измерялся переменный сигнал, соответствующий модуляции второго параметра (дифференциал функции). Тогда в определенном приближении величина сигнала на частоте модуляции пропорциональна первой производной ВАХ по задаваемому параметру, амплитуда второй гармоники сигнала пропорциональна второй производной и т. д. Сигналы производных ВАХ выделялись узкополосным усилителем на соответствующих частотах и регистрировались самописцем.

Криогенная часть установки позволяла исследовать ВАХ диодов ( $p$ - $n$ -переходов) при любой выбранной низкой температуре образца в интервале от комнатной до температуры жидкого азота или жидкого гелия. С помощью световода реализовалось освещение изучаемого  $p$ - $n$ -перехода излучением заданного спектрального состава. Специальный манипулятор обеспечивал возможность приложения механических напряжений в области  $p$ - $n$ -перехода. Ожидалось, что при низких температурах в структуре ВАХ можно выявить особенности, связанные с

наличием в области  $p-n$ -перехода глубоких центров компенсации мелких доноров и акцепторов, а также центров рекомбинации неравновесных носителей тока.

В первых опытах на данной установке исследовались кристаллы кремния  $n$ -типа с резкими  $p-n$ -переходами. Глубокие центры (дефекты) структуры вводились в кристалл путем облучения  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  и/или легированием атомами золота. На прямой ветви ВАХ таких диодов, записанных в режиме генератора тока, при низких температурах были обнаружены интересные особенности в виде резких перегибов, участков с отрицательным дифференциальным сопротивлением, а также участков в виде петель гистерезиса с резкими срывами по напряжению [24]. На различных образцах наблюдались как одиночные особенности в количестве до 15-ти, локализованные при различных токах, так и участки ВАХ, состоящие из переплетения нескольких гистерезисных петель разных размеров (рис. 7). В таких сложных участках можно было выделить интервалы тока, где было несколько (до 5-ти в некоторых образцах) устойчивых значений напряжения с определенными индивидуальными путями их достижения при изменении тока. На одном и том же образце самые сложные участки ВАХ воспроизводились с удивительной точностью (равной точности измерения тока и напряжения) в идентичных условиях регистрации, т. е. во всех фиксированных точках диапазона внешних обратимых воздействий, не изменяющих состав дефектов в кристалле (изменение температуры в диапазоне ниже комнатной, освещение с умеренной интенсивностью, приложение неразрушающих деформаций). Но в различных точках диапазона обратимых воздействий общая структура ВАХ и ее детали существенно отличались. Изменение состава и концентрации дефектов в образцах кремния (облучение  $\gamma$ -квантами, высокотемпературный отжиг, легирование золотом) приводило к сильному необратимому изменению характера особенностей ВАХ. ВАХ, снятые в идентичных экспериментальных условиях на технологически идентичных образцах, имели сходный общий вид, но заметно различались в деталях.

Анализ экспериментальных данных показал, что наблюдаемые особенности прямой ветви низкотемпературных ВАХ кремниевых диодов, содержащих в области  $p-n$ -перехода дефекты структуры кристалла с глубокими уровнями, связаны как с индивидуальными свойствами и концентрацией этих компенсирующих и рекомбинационных центров, так и с неоднородностью их распределения в плоскости  $p-n$ -перехода. Природа микро- и макропроцессов, ответственных за возникновение каждой отдельной особенности ВАХ, пока не ясна в деталях. Однако резкие срывы напряжения в хорошо определенных точках ВАХ и петли

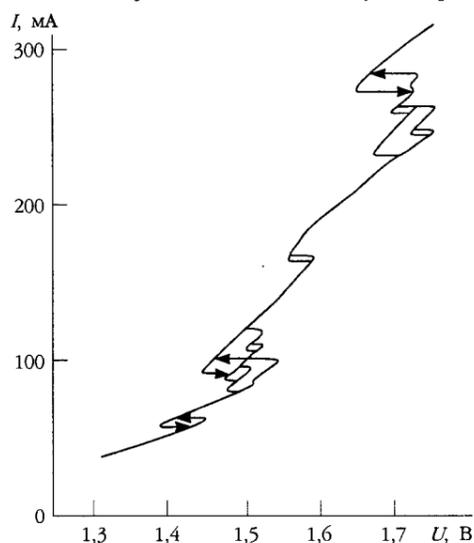


Рис. 7. Участок прямой ветви ВАХ Si-диода; база:  $n$ -Si,  $15 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ,  $\text{Au} - 7 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $\gamma$ -кванты  $^{60}\text{Co} - 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ; 80 К (из [24])

гистерезиса свидетельствуют о реализации своеобразной положительной обратной связи между соседними микро- и нанофрагментами кристалла в области  $p$ - $n$ -перехода в условиях протекания прямого тока. Эти фрагменты должны иметь различную, но определенную устойчивую атомную архитектуру, включающую один или несколько дефектов с глубокими уровнями.

Из разнообразных возможных практических приложений эффектов, наблюдаемых на прямой ветви низкотемпературных ВАХ, отметим следующие. 1) Они могут стать основой для разработки нового чувствительного метода выявления и исследования особенностей структуры кристалла в области  $p$ - $n$ -переходов кремниевых приборов, в т. ч. имеющих предельно малую площадь. 2) Их можно положить в основу разработки новых предельно миниатюрных дозиметров радиации. 3) На их основе можно разработать конструкцию ячейки памяти с несколькими устойчивыми состояниями, которая будет запоминать больше одного бита информации. 4) Они указывают на возможность создания двумерной активной среды в виде  $p$ - $n$ -перехода макроскопической площади, находящегося вблизи порога переключения между устойчивыми гистерезисными состояниями ВАХ; в такой среде могут распространяться незатухающие двумерные «волны переключения» из одного устойчивого состояния в другое, подобные одномерным волнам передачи импульса возбуждения по нерву.

#### 1.6. ПОСЛЕДСТВИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Многие из представленных выше результатов наших исследований дефектов структуры в объеме монокристаллов кремния были впоследствии подтверждены в многочисленных экспериментах, выполненных в других лабораториях. В частности, обнаруженные люминесцирующие радиационные дефекты наблюдались в США [25, 26], затем в Англии [27], в Москве (ФИАН, ГИРЕЛМЕТ) [28], в Новосибирске (Институт физики полупроводников СО АН СССР) [29] и в других лабораториях разных стран. Исследование этих дефектов продолжается до настоящего времени и развивается с использованием последних достижений экспериментальной техники (см., например, из последних работ: [30] – Германия, [31] – Япония, [32] – Англия, [33] – Италия, [34] – Южная Африка). Обнаруживаются новые излучающие дефекты кристаллов кремния, в состав которых входят атомы различных элементов, уточняется атомная архитектура каждого известного дефекта, а также свойства индивидуальных электронных и колебательных состояний. В последнее время мы лишь с удовлетворением отмечаем результаты этих исследований, не принимая в них непосредственного участия, поскольку наши научные интересы на определенном этапе работы сместились в сторону изучения особенностей структуры поверхности монокристаллов кремния (см. раздел 2). Однако по-прежнему особый интерес у нас вызывает прогресс в исследовании «наших» дефектов, а именно – включенных в таблицу. Наиболее известным из них, отмеченным в п. 1.3, посвящены уже десятки статей в авторитетнейших научных журналах, но свойства большинства пока изучены мало, о чем свидетельствует пустота или малое содержание многих ячеек в графах таблицы, что соответствует современному положению дел.

Большинство новых практических предложений, отмеченных в подразделах 1.4 и 1.5, еще, вероятно, не реализовано. Однако предложение 1.4.1 – «Радиационно-

люминесцентный метод определения примесного и дефектного состава монокристаллов кремния уже активно изучается и, по-видимому, уже используется в современной технике, о чем свидетельствует содержание работ [31, 35, 36]. В них изучались и анализировались некоторые аспекты методики определения концентрации атомов углерода в монокристаллах кремния путем измерения интенсивности линии 970 мЭВ в спектрах низкотемпературной люминесценции облученных кристаллов кремния. Подтверждено, что по чувствительности данный метод существенно превосходит известный стандартный метод, основанный на анализе особенностей спектра поглощения кремния в дальней ИК-области спектра.

## 2. МИКРО- И НАНОРЕЛЬЕФ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ

Поверхность идеального монокристалла можно рассматривать как своеобразную двухмерную среду, в которой могут существовать одно-, двух- и трехмерные микрообъекты с определенной атомной структурой, включающие как атомы основного кристалла, так и атомы других элементов. Как отмечено во введении, современная тенденция миниатюризации изделий, прежде всего – электронных, повышает актуальность изучения физико-химических свойств поверхности монокристаллов кремния – перспективной нанотехнологической среды, а также свойств отдельных поверхностных микро- и нанообъектов [1]. Очевидно, что атомная структура поверхности в значительной мере определяется совершенством объема кристалла вблизи поверхности. Понимание этого было одним из стимулов в исследованиях объемных дефектов кристаллов кремния, описанных в разделе 1. Уже в ходе этих исследований определилось наше стремление принять участие в изучении поверхности кристаллов, начался отбор наиболее эффективных экспериментальных методик, доступных в реализации в наших конкретных условиях. Например, были предприняты попытки обнаружить детали в спектрах люминесценции и фотопроводимости монокристаллов кремния, связанные с оптической активностью отдельных особенностей структуры поверхности. Эти попытки не увенчались заметным успехом: искомые четкие детали в виде узких линий или резких порогов в спектрах не были обнаружены при всех видах возбуждения кристаллов, во всех доступных диапазонах длин волн излучения и температур, при различных видах обработки поверхности. Сверх наблюдавшегося ранее излучения объема регистрировалась лишь слабая эмиссия с широкими спектральными полосами, в т. ч. в видимой области. В то же время результаты измерения времени жизни неравновесных электронов и дырок вблизи поверхности (в опытах по импульсной фотопроводимости и по избыточной инжекционной проводимости *p-n*-переходов) свидетельствовали о том, что эти результаты практически полностью определяются безызлучательной рекомбинацией как на поверхности, так и в объеме кристалла кремния.

Несмотря на большое практическое значение, центры безызлучательной рекомбинации в объеме и на поверхности кристаллов кремния были и остаются до настоящего времени наименее изученными особенностями структуры

данного кристалла. Несомненным является только то, что эти центры глубокие. Это затрудняет их теоретическое изучение, а недостаточная оптическая активность затрудняет экспериментальное исследование. Интересно отметить, что большинство выводов наиболее развитых теорий глубоких центров в полупроводниках сопоставляется, как правило, со свойствами дефектов структуры в кристаллах типа  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$ , а не в более «простых», типа алмаза (см., например, обзоры [4, 5]).

Поверхность монокристалла как объект исследования привлекает нас еще и потому, что делает возможным более активное участие экспериментатора в формировании ее атомной структуры, чем это допускает объем кристалла. А изобретение сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) в 1982 г. открыло реальную возможность изучать и формировать структуру поверхности с предельной – атомной точностью, что также исключено в работе с объемом. Как показано в подразделе 2.6, эта возможность в какой-то мере была реализована и в наших исследованиях поверхности.

#### 2.1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальные методы исследования поверхности кристаллов весьма разнообразны (см., например, [37, 38]). Поверхность монокристаллов кремния изучалась и изучается всеми известными методами, вероятно, наиболее тщательно, поскольку ее физические и химические свойства решающим образом влияют на характеристики большинства современных электронных приборов и будут определять характеристики сверхминиатюрных приборов следующих поколений [1]. В наших исследованиях поверхности монокристаллов кремния внимание сконцентрировано на важных, но недостаточно изученных особенностях процессов направленного и спонтанного формирования поверхностных микро- и нанообъектов в химически активных средах, таких как жидкости, газы, атомные, ионные и молекулярные пучки в вакууме, низкотемпературная плазма, в т.ч. в условиях локальной зондовой активации. Причем особое значение придается исследованию предельно неравновесных низкотемпературных физико-химических процессов, в которых предельно ограничена деструкция формирующихся нанообъектов за счет поверхностной и объемной тепловой миграции атомов.

Одним из таких процессов является низкотемпературное химическое растворение в жидкостях, изучению которого мы уделяем большое внимание. Он позволяет формировать как совершенные поверхности, так и отдельные нанообъекты на ней путем удаления «лишних» атомов кремния вокруг формируемого объекта. Однако результаты растворения (результатирующая наноморфология, локальные физические и химические свойства поверхности) сильно зависят от многих факторов. Выявление этих зависимостей – цель наших исследований в данной части работы. Причем объектами изучения являются одновременно и свойства результирующей поверхности, и процесс растворения. Основной экспериментальный метод исследования – микроскопия: оптическая, электронная, туннельная.

## 2.2. ПРОБЛЕМА ФОРМИРОВАНИЯ ЗАДАННОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ

В нашей концепции разработки рациональной технологии изготовления отдельных наноприборов и их упорядоченных комплексов в будущих сложных устройствах важное место занимает предложение использовать в качестве базовой нанотехнологической среды поверхность совершенных монокристаллов. По нашему мнению, отнюдь не общепринятому, поверхность именно монокристаллов является наиболее перспективной исходной двумерной средой, которая позволяет обеспечить предельную (атомную) точность при формировании на ней как отдельных наноприборов, так и при их сборке в упорядоченные множества в функциональных узлах сложных устройств [1]. Это обусловлено принципиальной возможностью реализовать естественную двумерную пространственную периодичность атомной структуры поверхности кристалла. Ориентирующее влияние этой периодичности будет определять точность атомной сборки наноприборов на такой поверхности. По существу, базовая нанотехнологическая поверхность (БНП) рассматриваемого типа – это поверхность монокристалла, точно кристаллографически ориентированная на макроплощади (порядка  $1 \text{ мм}^2$  и более). Следовательно, одна из основных задач при разработке способов формирования нанобъектов с заданной атомной структурой – научиться получать бездефектные «атомногладкие» БНП. Можно утверждать, что формирование таких поверхностей будет одним из ключевых этапов в перспективных технологиях создания многоэлементных наноприборов (например, цифровых процессоров, запоминающих устройств) с предельно высоким уровнем интеграции.

Анализ показывает, что по совокупности физико-химических свойств кристаллы кремния являются весьма перспективным материалом для решения многих нанотехнологических проблем. В частности, энергия связи атомов в кристаллах кремния достаточно велика (около  $500 \text{ кДж/моль}$ ), что обеспечивает потенциальную стабильность структуры малоатомных нанобъектов в приповерхностной области кристалла, достаточную для надежной эксплуатации приборов в течение сотен лет при комнатной температуре. Ковалентный характер химических связей между атомами обуславливает локальную анизотропию физических и химических свойств, что способствует пространственной самоорганизации атомов при формировании наноструктур.

Значительная часть наших новых экспериментальных результатов связана с изучением способов формирования совершенных БНП при низкотемпературном травлении кристаллов кремния в жидких растворах. Анализ опубликованных работ и результаты собственных опытов по обработке поверхности монокристаллов кремния в химически активных газах, жидкостях и в низкотемпературной плазме показал, что жидкостное растворение является одним из наиболее перспективных технологических процессов, позволяющих обеспечить получение бездефектных «атомногладких» поверхностей. В частности, только в этих условиях возможно «самоформирование» кристаллографически точно ориентированной поверхности за счет первоочередного растворения дефектных (разориентированных и примесных) элементов исходного микро- и нанорельефа. Очевидно, что совершенство

структуры объема исходного кристалла будет существенно влиять на особенности процесса самоформирования БНП и нанобъектов на ней. Альтернативный процесс низкотемпературной эпитаксии, вероятно, будет иметь меньшее значение в решении проблемы получения БНП.

Мы изучали химическое травление совершенных монокристаллов кремния в щелочных и кислотных растворах. К настоящему времени химические и физические аспекты этого процесса исследованы недостаточно, несмотря на его довольно широкое применение в технологии микроэлектроники с эмпирически подобранными режимами для различных этапов производства современных полупроводниковых приборов. Существующие кинематические и молекулярные теории растворения монокристаллов недостаточно адекватно описывают этот процесс (см., например, обзор [39], после опубликования которого о получении важных новых результатов не сообщалось). Результаты экспериментальных исследований растворения монокристаллов кремния противоречивы и труднопроизводимы в деталях. Например, в работах [40–43] в щелочных растворах в идентичных, по описанию, экспериментальных условиях наблюдалось самоформирование микроплоскостей с различной кристаллографической ориентацией.

В наших опытах с помощью оптической, электронной и зондовой микроскопии изучались особенности формирования нанорельефа поверхностей высокосовершенных монокристаллов кремния в зависимости от кристаллографической ориентации исходной поверхности, от состава и температуры раствора, от формы маски на исследуемой поверхности. Для проведения этих многосторонних экспериментальных исследований была разработана и освоена технология изготовления исходных образцов монокристаллического кремния в виде сфер с любыми значениями диаметров из диапазона 0,1–10 мм, а также в виде пластин площадью 1–100 мм<sup>2</sup> с любой кристаллографической ориентацией плоских поверхностей. Освоена лабораторная технология синтеза на поверхности образцов защитных слоев оксида и нитрида кремния, а также микрофотолитографическая методика формирования на основе этих слоев защитных масок специальной формы. С целью экономии материалов все экспериментальное оборудование, включая оригинальную установку для проекционной фотолинтографии, было приспособлено для работы с плоскими образцами кремния малой площади (< 10×10 мм<sup>2</sup>). Были разработаны оригинальные рисунки тестовых масок, позволяющие в одном опыте выявить различные особенности самоформирования рельефа поверхности кристалла при растворении. Эти рисунки переводились в изображения проекционных фотошаблонов с помощью генератора изображений, модернизированного силами сотрудников СФХП (с механикой от прибора типа ЭМ-559, с оригинальной управляющей электроникой и программным обеспечением управляющего компьютера типа IBM-PC). С целью определения кристаллографической ориентации отдельных элементов микрорельефа (плоскостей, ребер), самосформированных в процессе растворения, оптический и растровый электронный микроскопы были оснащены оригинальными гониометрами собственной конструкции и изготовления.

В ряде работ мы выявили некоторые неизвестные ранее особенности травления монокристаллов кремния в наиболее важных для практики щелочных и кислотных растворах. В опытах по травлению монокристаллических сфер были

определены зависимости кристаллографического направления, соответствующего максимальной скорости травления, от состава и температуры водных растворов КОН – одного из основных анизотропных травителей кремния [44]. Экспериментальной особенностью этих опытов было использование сферических образцов малого диаметра (менее 1 мм). В результате глубокого травления образцы превращались в простые многогранники, грани которых представляли собой плоскости с определенной однотипной кристаллографической ориентацией, для которой характерна максимальная скорость растворения в данных определенных условиях эксперимента. На рис. 8 показаны примеры «конечных» фигур растворения сферических образцов, самоформирующихся при различных температурах и концентрациях раствора. Видно, что в указанном диапазоне условий травления форма образцов изменяется от тетрагексаэдра [100] к ромбододекаэдру [110] в соответствии с изменением кристаллографической ориентации самоформирующихся граней. Для всех плоскостей определены скорости и энергии активации растворения. Последние оказались одинаковыми во всех опытах ( $14,3 \pm 0,5$  ккал/моль) и близки к величине, определенной в независимых опытах на плоских образцах с ориентацией поверхности [110]. Попытки объяснить наблюдаемые закономерности с помощью существующей квазимикроскопической модели растворения не увенчались успехом. В этой модели предполагается, что самоформирующиеся макроплоскости состоят из микропирамид или микротеррас, ограниченных малоиндексными «равновесными» микроплоскостями нескольких типов (в нашем случае – [100] и [111]), скорости растворения которых фиксированы и известны из опытов на плоских образцах соответствующих ориентаций. Для согласования наших экспериментальных результатов с выводами данной интересной модели мы предложили ее модернизировать путем введения зависимости скорости растворения микроплоскостей от их размеров. Как было показано нами, такая зависимость, усложненная дополнительными факторами, действительно существует. Наблюдаемый с помощью оптического микроскопа микрорельеф самосформированных макрограней был очень сложен («изотропен»), в нем трудно было выделить микроучастки с определенной геометрией.

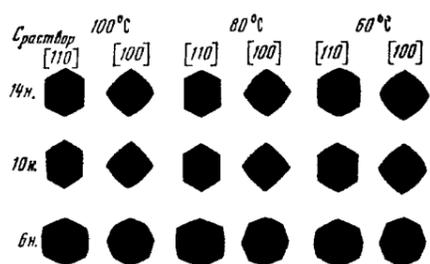


Рис. 8. Пары теневых проекций в направлениях [110] и [100] «конечных» фигур растворения в водных растворах КОН с концентрациями 6, 10 и 14 М при температурах 60, 80 и 100 °С;  $\times 25$  (из [44])

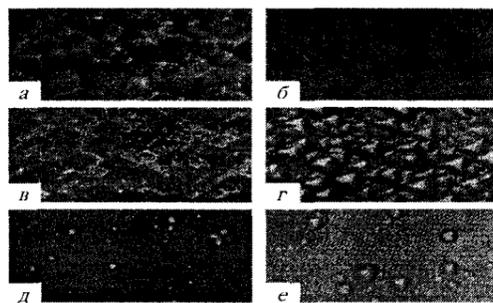


Рис. 9. Микрорельеф поверхностей кремния [001] – слева и [111] – справа, обработанных в водных растворах HF с различными окислителями: а, б – изотропный (LiNO<sub>3</sub>); в, г – кристаллографический (Br<sub>2</sub>); д, е – дефектно-контрастный (CrO<sub>3</sub>),  $\times 100$  (из [48])

В дальнейшем в большой серии опытов со сферическими и плоскими образцами выяснялись основные закономерности в зависимостях характера рельефа травленых поверхностей от состава травителей и условий растворения [45–48]. На рис. 9 показаны примеры типов микрорельефа поверхностей, с ориентацией [001] и [111], обработанных в кислотных травителях различного состава. Были выделены 4 основных типа микрорельефа в соответствии с размером и формой микродеталей, наблюдаемых с помощью оптического микроскопа: гладкий, изотропный, кристаллографический и дефектно-контрастный. В гладком рельефе размер микродеталей существенно меньше длины волны света; изотропный образован микродеetailами неопределенной формы; микродеetailи кристаллографического рельефа имеют определенную форму, связанную с симметрией кристалла; дефектно-контрастный микрорельеф содержит фигуры травления в виде ямок или холмиков своеобразной формы, которые связаны с наличием определенных микродефектов в объеме или на внешней поверхности травленного слоя кристалла.

Тип формирующегося микрорельефа в кислотных травителях зависит от сорта окислителя, относительного содержания компонентов раствора и кристаллографической ориентации исходной поверхности. На рис. 10 представлены исследованные области концентраций в системе  $\text{HF}-\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{O}$ , дающей микрорельеф различных типов на поверхности [001] и [111]. Зависимость типа микрорельефа, формирующегося в таких травителях, от кристаллографической ориентации плоскостей проиллюстрирована на рис. 11. В этих опытах на сферических образцах диаметром 8 мм при травлении на малую глубину наблюдались удивительно резкие границы (шириной порядка  $5^\circ$ ) между угловыми зонами ориентаций плоскостей, на которых формировались различные типы микрорельефа.

Все типы микрорельефа поверхности монокристаллов кремния имеют практическое значение. В частности, они формируются на различных этапах изготовления кремниевых приборов. Например, кристаллографический микрорельеф необходим для ориентации кристаллов методом световых рефлексов при резке по кристаллографически определенным плоскостям (именно этот метод ориентации кристаллов кремния используется в наших работах на этапе изготовления образцов). Гладкие плоскости формируются на всех финишных этапах подготовки

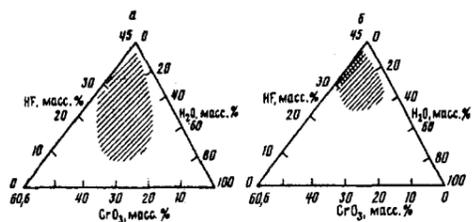


Рис. 10. Зависимость рельефа поверхностей [100] – а и [111] – б от состава травителя системы  $\text{HF}-\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{O}$ ; не заштрихованная часть – гладкий и дефектно-контрастный микрорельеф, штриховка правая – изотропный, штриховка левая – кристаллографический (из [48])

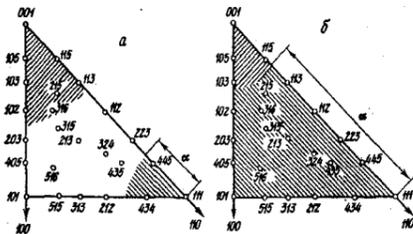


Рис. 11. Неэквивалентные участки гномонических проекций двух кристаллов кремния, обработанных в растворах  $\text{HF}-\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{O} = 8:50:42$  (а) и  $44:1,4:54,6$  вес. % (б); штриховка правая – изотропный, штриховка левая – дефектно-контрастный, без штриховки – гладкий рельеф (из [46])

поверхности пластин кремния к основным планарным процессам (эпитаксия, диффузия, имплантация и пр.). Изотропный рельеф эффективен при реализации процесса гетерирования (удаления) дефектов и примесей из приповерхностного слоя кристалла. Формирование дефектно-контрастного микрорельефа является основой реализации «металлографического» метода обнаружения и исследования микродефектов в объеме и на поверхности монокристаллов кремния. Этот способ был объектом нашего особого внимания и будет отдельно рассмотрен в подразделе 2.3.

Отметим, что выявленные эмпирические закономерности в процессе самоформирования рельефа поверхностей кристалла кремния в жидких растворах пока не имеют удовлетворительного объяснения на атомно-молекулярном уровне. Неясна природа элементарных стадий химической реакции удаления атомов кремния из различных неэквивалентных позиций на поверхности кристалла. Мы полагаем, что именно анализ особенностей результирующего нанорельефа, сформированного в различных контролируемых условиях растворения, может стать одним из наиболее информативных методов выяснения механизма данной реакции.

### 2.3. ВЫЯВЛЕНИЕ МИКРОДЕФЕКТОВ

Металлографический метод выявления дефектов структуры кристаллов известен давно [39, 49]. Его сущность заключается в формировании дефектно-контрастного рельефа поверхности кристалла в результате растворения в специальных дефектно-контрастных травителях с последующим микроскопическим анализом рельефа. Отличие таких травителей заключается в том, что каждый дефект структуры кристалла, бывший в сравненном слое или на его внешней поверхности, оставляет след на результирующей поверхности в виде локальной особенности рельефа – холмика или ямки своеобразной формы. Размер этих следов может существенно превышать размер дефектов структуры кристалла, их породивших, и они надежно выявляются с помощью оптического микроскопа. В результате дефектно-контрастного травления происходит «увеличение изображения» дефектов.

Этот метод широко применяется при определении совершенства и кристаллов кремния [3, 49]. До настоящего времени он является основным наиболее чувствительным и широко используемым методом выявления ростовых и технологических микродефектов – своеобразных локальных нарушений структуры кристаллов кремния, имеющих «мезоскопические» размеры (десятки нанометров). Многие из таких дефектов электрически активны и способны существенно ухудшать свойства электронных приборов. Они обнаруживаются в объеме кристалла также по поглощению и рассеянию ИК-излучения и электронно-микроскопически в тонких слоях кристалла. Их атомная структура в деталях не известна, но совокупность сведений говорит о том, что они представляют собой следующие образования: петли дислокаций, комплексы вакансий и междоузельных атомов кремния, преципитаты атомов кислорода и углерода, дефекты упаковки различных типов, комбинации этих образований. Можно утверждать, что к микродефектам малого размера относятся также некоторые из «наших» люминесцирующих дефектов,

приведенных выше в таблице («+» в графе  $T$ ), которые могут формироваться без облучения в результате термообработки (термодефекты).

Все сказанное свидетельствует об актуальности изучения процесса дефектно-контрастного травления кристаллов кремния. Природа этого процесса малопонятна, но ее знание необходимо как для совершенствования металлографического метода изучения структуры кристалла (в направлении уменьшения размеров выявляемых дефектов до атомного), так и для разработки способов получения бездефектных (атомногладких) поверхностей типа БНП. В наших опытах с кислотными растворителями большое внимание было уделено изучению растворов системы  $\text{HF}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , в которой имеются наиболее известные и применяемые на практике дефектно-контрастные травители. Особенности травления кремния в растворах именно этой системы изучались в работах [45–48] и частично отражены на рис. 10, 11. Новинкой в технике эксперимента было использование моделей дефектов в виде различных искусственных элементов рельефа, сформированных на исходной поверхности с помощью химического маскирования. Одна из разработанных и изготовленных нами масок изображена на рис. 12. С их помощью на исследуемой поверхности создавался мелкий рельеф (с глубиной порядка 1 мкм) заданной формы, моделирующий начальные стадии формирования дефектных ямок и холмиков. После удаления маски такая поверхность растворялась в несколько этапов в исследуемом дефектно-контрастном травителе. На каждом этапе микроскопически изучалась форма элементов модельного рельефа (выступов, впадин, ступеней), анализировались ее изменения от этапа к этапу.

В травителях различного состава изучаемой системы характер этих изменений был различен: наблюдалось как исчезновение (выглаживание) исходного рельефа, так и обострение формы (увеличение крутизны ступеней, увеличение высоты и ширины выступов, углубление и расширение впадин) при травлении на глубину до 100 мкм, существенно превышающую размер исходных «дефектов» поверхности. В последнем случае говорят об «эффекте памяти травления». Такие «обостряющие» («запоминающие») травители наиболее эффективно выявляли микродефекты в реальных кристаллах, что свидетельствовало об эффективности применяемого метода моделирования дефектов. Причем в экспериментах на поверхности  $\{001\}$  при растворении в некоторых из эффективных травителей наблюдалось характерное различие в форме результирующих следов выявленных микрообъектов (как на рис. 9, *д*, где видны следы круглой и тетрагональной формы). Есть основания полагать, что это различие связано с различием атомных структур выявленных дефектов и о способности травителя проявлять это различие в особенностях формы результирующих следов.

С целью выяснения природы эффекта «обострения» рельефа (эффекта памяти травления) была разработана оригинальная математическая кинематическая модель (алгоритм) эволюции формы элементов рельефа поверхности монокристаллов кремния при растворении. Она основана на локально-круговой интерполяции (ЛКИ) формы поверхности и учитывает зависимость скорости растворения от локальных особенностей формы рельефа. В ЭВМ-экспериментах с ЛКИ-моделью было показано, что обострение рельефа может быть реализовано при некоторых

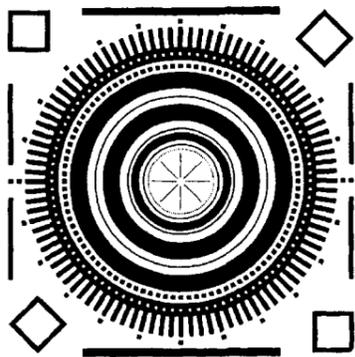
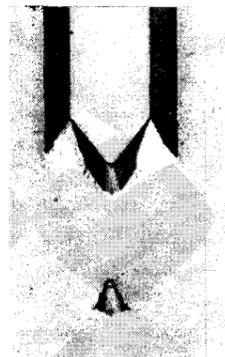
специфических зависимостях скорости растворения от локальной кривизны поверхности. Атомно-молекулярная природа этого эффекта пока не ясна.

Практическим следствием данных исследований была разработка нескольких оригинальных составов травителей кремния, предназначенных для выявления микродефектов, полировки, определения кристаллографической ориентации поверхности (А. с. СССР № 1079111, 1106356, 1116917, 1119538, 1136680, 1178268, 1367568). Часть этих новых разработок была использована при совершенствовании технологии производства интегральных схем на предприятиях электронной промышленности [50–52]. Некоторые детали данной части работы не были опубликованы, но содержатся в Отчете о НИР (№ г. р. 01860067258, Минск, БГУ, 1990. 29 с.).

#### 2.4. АНИЗОТРОПНОЕ РАСТВОРЕНИЕ

Анизотропия процесса растворения кристалла обычно характеризуется разностью скоростей травления поверхностей, имеющих различную неэквивалентную кристаллографическую ориентацию. По отношению к монокристаллам кремния наиболее анизотропными являются щелочные травители, в частности водные растворы гидрооксидов щелочных металлов. Пример такой анизотропии показан на рис. 8. В последнее время анизотропное растворение кремния широко применяется при формировании структур микросенсоров различных типов, преимущественно в микромеханических устройствах типа акселерометров и датчиков давления (см., например, [53] и статьи в каждом выпуске международного журнала «Sensors and Actuators»). Стремление к миниатюризации таких устройств, к их предельной чувствительности и воспроизводимости параметров требует точного контроля формы и рельефа поверхностей микродеталей, изготавливаемых в большинстве случаев методом анизотропного растворения в сочетании с химическим маскированием. Как отмечено в п. 2.1, анизотропное растворение является одним из наиболее перспективных нанотехнологических процессов. Его современное понимание и описание находится в основном на макроскопическом «химико-кинематическом» уровне, сущность которого заключается в рассмотрении лишь нормальных скоростей растворения поверхностей с различной кристаллографической ориентацией [39]. Такие теории растворения не способны объяснить многие наблюдаемые особенности анизотропного растворения монокристаллов кремния.

В данной части нашей работы ставилась задача выявления основных особенностей формирования при растворении рельефа поверхностей [001] и [111] кристаллов кремния, в т. ч. при химическом маскировании. Преимущественно изучался процесс травления в водных растворах гидрооксидов различных щелочных металлов различного состава при различных температурах. Влияние маскирования изучалось с помощью защитных слоев оксида или нитрида кремния, имеющих оригинальную форму типа показанной на рис. 12. Такая форма позволяла в одном опыте выявить зависимость характера самоформирования рельефа поверхности кристалла вблизи элементов маски от их формы и размеров, от их кристаллографической ориентации и взаимного расположения. После растворения результирующий рельеф изучался с помощью оптического и сканирующего электронного

Рис. 12. Маска «Круг-2».  $\times 100$ Рис. 13. Электронная микрофотография участка поверхности [001] вблизи конца прямоугольного луча с ориентацией [110] маски «Круг-2»; раствор КОН-Н<sub>2</sub>O;  $\times 2000$ 

микроскопов, оборудованных гониометрами. Определялась кристаллографическая ориентация самосформированных микрограней, особенности их формы и рельефа.

На рис. 13 показан пример рельефа, самоформирующегося на поверхности [001] вблизи одного из элементов маски, изображенной на рис. 12, в результате травления в водном растворе КОН, в одном из режимов. В рельефе различаются 6 типов микроплоскостей, самосформированных в данном режиме растворения вблизи конкретного элемента маски. Кристаллографическая ориентация таких микроплоскостей, их форма, размер и характер рельефа, а также нормальная скорость растворения закономерно зависят от состава и температуры растворителя, от формы и ориентации соседних элементов маски, от кристаллографической ориентации исходной поверхности. В большей части наших экспериментов такие закономерности определялись в отношении к поверхности [001] и к водным растворам КОН.

Основным результатом этих исследований является подтверждение существования предполагавшейся нами ранее зависимости свойств самоформирующихся микрограней в рельефе от условий на их границах. Эта зависимость должна быть включена в новые более адекватные кинематические теории растворения кристаллов. К практическим результатам можно отнести разработку технологии формирования кремниевых монокристаллических зондов для датчиков сканирующих

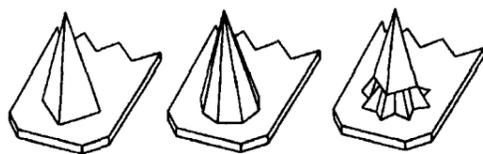


Рис. 14. Формы монокристаллических кремниевых зондов для СТМ и АСМ, сформированные методом анизотропного растворения (из [57])

туннельных и атомно-силовых микроскопов (рис. 14), выделение режимов растворения, в которых формируются наиболее совершенные поверхности типа [111] и [100], а также разработку технологии формирования структуры кремниевых химических микросенсоров (см. п. 2.5). Часть результатов этих исследований опубликована [54–57].

## 2.5. ПОВЕРХНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Одним из прикладных ориентиров в исследованиях сектора физико-химии поверхности является разработка твердотельных газовых сенсоров и газоанализаторов. Принцип их функционирования основан на регистрации изменений физических характеристик поверхности твердых тел при адсорбции и десорбции молекул анализируемых газов. Перспективность этих новых приборов обусловлена потенциальной возможностью создания анализаторов химического состава газов и жидкостей, сочетающих высокую чувствительность и селективность (до идентификации одиночных молекул) с исключительно малыми габаритами (меньше микрометра) и энергопотреблением (доли милливатта). В настоящее время во многих лабораториях развитых стран проводятся исследования газовых сенсоров преимущественно с чувствительными элементами (ЧЭ) на основе различных полупроводников. Создаются и поступают на рынок малогабаритные индикаторы газов, предназначенные для решения некоторых частных газоаналитических задач. Однако по воспроизводимости показаний, селективности, универсальности, по ресурсу работы эти новые приборы пока уступают известным лабораторным средствам газового анализа, таким как хроматографы, оптические и масс-спектрометры. Это обусловлено недостаточной изученностью сложных атомно-молекулярных процессов, происходящих на поверхности полупроводниковых ЧЭ, а также технологическими трудностями получения воспроизводимых физико-химических характеристик поверхности полупроводниковых ЧЭ.

В нашей концепции разработки эффективных полупроводниковых газовых сенсоров (ПГС) и газоанализаторов (ПГА) важное место занимает предложение использовать в качестве базового материала для ПГС предельно совершенные монокристаллы полупроводника, для которых характерна высокая стабильность и воспроизводимость свойств объема. Естественно, что в качестве такого материала нами выбран монокристаллический кремний, а основным объектом исследований, определяющим свойства кремниевых ПГС и ПГА, стала его поверхность – чувствительная поверхность газового сенсора.

Первые экспериментальные исследования в рассматриваемом направлении были связаны с созданием чувствительных кремниевых сенсоров, предназначенных для диагностики разреженных потоков нейтральных атомов и молекул в вакууме. С целью изучения особенностей физико-химических процессов на поверхности кремния при ее взаимодействии с различными атомами и молекулами нами была разработана и изготовлена оригинальная сверхвысоковакуумная экспериментальная установка, позволяющая проводить исследования поверхности в безмасляном вакууме до  $10^{-9}$  Па. В вакуумной камере установки были размещены оригинальные источники и формирователи потоков разреженных газов, газовые датчики для независимого контроля состава и интенсивности потоков (масс-спектрометр, конденсационные мишени, оригинальные высокочувствительные термоэмиссионный (А. с. СССР № 989339) и термоионизационный (А. с. СССР № 1500892) сенсоры атомов металлов). В опытах изучались особенности кинетики изменения поверхностной электропроводности образцов монокристаллического кремния при постоянной и импульсной экспозиции поверхности потоками атомов и молекул, при различных описанных выше способах формирования структуры поверхности образцов. Анализ

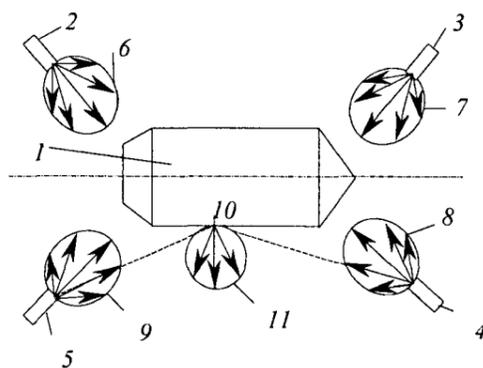


Рис. 15. Схема системы внешнего контроля герметичности космического аппарата: 1 – аппарат; 2–5 – газовые сенсоры; 6–9 – индикатрисы чувствительности сенсоров; 10 – место негерметичности; 11 – индикатриса рассеяния молекул в вакуум

массива экспериментальных данных позволял делать выводы об особенностях физико-химических процессов на поверхностях кристалла, об их атомной структуре и о наиболее рациональной конструкции газовых сенсоров резисторного типа, в которых первичным сигналом является изменение электропроводности.

В частности, было проведено исследование адсорбции атомов щелочных металлов в вакууме на поверхностях кремния, покрытых слоем естественного оксида. В результате были выявлены основные стадии формирования адсорбционных центров на основе оди-

ночных атомов металла и определен механизм изменения поверхностной электропроводности при адсорбции.

Практическим результатом этих исследований стала разработка конструкций и микроэлектронной технологии изготовления оригинальных кремниевых газовых сенсоров (А. с. СССР № 123817 и № 930092), приспособленных для работы в вакууме. На основе этих сенсоров силами сотрудников СФХП были созданы оригинальные газоаналитические системы, предназначенные для диагностики разреженных атомных и молекулярных потоков в вакууме, которые могут использоваться для решения ряда научных и технических задач в космонавтике. Например, была разработана, изготовлена и принята в эксплуатацию в НПО «Энергия» им. С. П. Королева система контроля герметичности теплотранспортных модулей космических ядерных энергетических установок, превосходящая по чувствительности и пространственной разрешающей способности все известные ранее средства измерений. За эту работу ряд сотрудников СФХП в 1987 г. был удостоен премии Совета Министров СССР.

Сделано предложение об использовании разработанных вакуумных газовых сенсоров при создании оригинальных систем внешнего контроля герметичности космических аппаратов. Они смогут определять с высокой чувствительностью и точностью местоположение на поверхности объекта микротечей технологических газов и жидкостей. Принцип работы предлагаемых систем основан на компьютерном анализе сигналов комплекта газовых сенсоров, размещенных вокруг контролируемого аппарата в вакууме, каждый из которых характеризуется известной индикатрисой чувствительности (рис. 15). Подобные газоаналитические системы могут также стать эффективным средством решения актуальных экологических задач, связанных с контролем молекулярного «мусора» в ближнем космосе. Результаты данной адсорбционно-сенсорной части наших исследований поверхности монокристаллов кремния и описания соответствующих технических разработок опубликованы [58–65], а также содержатся в ряде отчетов о НИР, имеющихся в фонде БГУ.

В последнее время в СФХП начаты исследования, направленные на разработку кремниевых газовых сенсоров и газоанализаторов, предназначенных для обнаружения и идентификации примесей различных газов в нормальной атмосфере. Рассматриваются перспективные принципы функционирования таких приборов. Осваиваются новые методы исследования тонкой структуры поверхности монокристаллов кремния, находящихся в атмосфере. В частности, начаты эксперименты по термодесорбционной спектроскопии поверхности кристалла и проводятся испытания газовых сенсоров, функционирование которых основано на эффектах, связанных с термодесорбцией анализируемых молекул с поверхности кристалла [66].

## 2.6. СТМ-МИКРОСКОПИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ

С целью улучшения пространственного разрешения при исследовании атомной и электронной структуры поверхности монокристаллического кремния в СФХП была разработана конструкция и был изготовлен сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), позволяющий изучать нанорельеф поверхности образцов с субангстремным разрешением в широком диапазоне экспериментальных условий: в вакууме до  $10^{-8}$  Па, в контролируемой газовой среде, непосредственно при экспозиции изучаемой поверхности атомами, молекулами, ионами. Прибор позволял также осуществлять локальную туннельную спектроскопию поверхности (снятие ВАХ зазора между вершиной зонда и исследуемой поверхностью) и проводить опыты по локальной зондовой электрополевой модификации структуры поверхности. Причем все основные узлы прибора – кремниевые и вольфрамовые зонды, оригинальные пьезодвигатели зонда и образца, вакуумная камера, источники частиц, электронные блоки, предназначенные для управления двигателями и для преобразования зондового сигнала, а также программы для управляющего компьютера типа IBM PC – были разработаны, изготовлены и написаны сотрудниками сектора.

Одними из первых объектов СТМ-исследования были малоатомные кластеры на поверхности монокристаллов кремния, сформированные на основе адсорбированных в вакууме одиночных атомов металлов. Такие «одноатомные» кластеры интересны и в теоретическом, и в прикладном отношении. К настоящему времени индивидуальные физико-химические характеристики этих своеобразных особенностей структуры поверхности кристалла, такие как геометрия (расположение отдельных атомов, входящих в состав кластера), электронный и колебательный спектр, энергия образования и диссоциации, не изучены с необходимой полнотой ни экспериментально, ни теоретически. Прикладной интерес к этим объектам обусловлен тем, что их можно рассматривать как пример предельно миниатюрных «деталей», на основе которых могут быть созданы сложные наноприборы. В частности, они могли бы выполнять функции ячеек памяти в запоминающих устройствах (ЗУ) с постоянной или реверсивной записью/считыванием информации [67].

В наших опытах изучались преимущественно калиевые «одноатомные» кластеры [68–70]. Одиночные атомы калия адсорбировались в вакууме на атомногладких поверхностях [111] кремния, сформированных в результате щелочного анизотропного травления в отобранных режимах (см. п. 2.4). Исходные поверхности были покрыты тонким туннельно-прозрачным слоем естественного оксида, не препят-

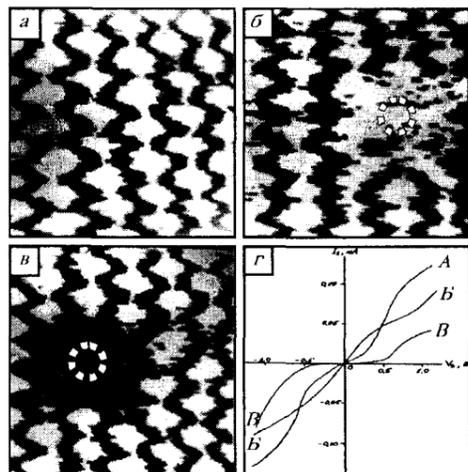


Рис. 16. STM-изображения участков поверхности [111] кремния: *a* – вдали от калиевых кластеров, *б* – с кластером в первом изомерном состоянии, *в* – с кластером во втором изомерном состоянии; *г* – локальные вольт-амперные характеристики: *A* – зонд над атомом кремния, *B* – зонд над кластером в первом изомерном состоянии, *B'* – зонд над кластером во втором изомерном состоянии (из [70])

ствовавшим STM-наблюдению верхнего слоя атомов кристалла. Очевидно, что в данных условиях формирования в структуру изучаемых калиевых кластеров входили атомы кремния и кислорода. На рис. 16, *a* показано STM-изображение участка исходной поверхности, снятое в одном из режимов с фиксированным туннельным зазором. Видна нереконструированная поверхностная структура [111] –  $1 \times 1$ , подтверждающая «идеальность» работы травителя как формирователя атомно-гладкой поверхности кристалла. Аналогичный участок поверхности, содержащий атом калия непосредственно после адсорбции, показан на рис. 16, *б*. Калиевый кластер виден как светлый участок, центрированный относительно одного из атомов кремния верхнего слоя поверхности с вероятным расположением атома калия над этим атомом кремния. Результат электрополевого воздействия на этот кластер импульсом положительного напряжения на зонде амплитудой 3,7 В длительностью 100 мкс показан на рис. 16, *в*. Результат воздействия – инвертирование контраста изображения кластера. Приложение импульса напряжения обратной полярности к «перестроенному» кластеру восстанавливало исходный контраст STM-изображения.

Результаты этих опытов позволили сделать следующие основные выводы о свойствах данных кластеров. Они могут существовать в двух изомерных структурных состояниях и возможны обратимые переходы между этими состояниями под влиянием электрического поля зонда. Было установлено, что STM-размер кластеров не превышает размера элементарной ячейки кристалла кремния и их атомная структура стабильна при комнатной температуре в обоих изомерных состояниях. Анализ формы локальных ВАХ, относящихся к изомерным состояниям кластера (рис. 16, *г*) показал, что в первом из них (кривая *B*) эффективный электронный спектр участка поверхности с кластером непрерывен (металлоподобен) с достаточно высокой плотностью разрешенных уровней энергии вблизи уровня Ферми. Во втором изомерном структурном состоянии электронный спектр кластера имеет полупроводниковый характер с запрещенной зоной энергий шириной порядка 1,2 эВ, с уровнем Ферми в глубине этой зоны.

Данные свойства поверхностных калиевых кластеров позволяют рассматривать их как прототипы однобитных ячеек памяти для перспективных туннельно-токовых зондовых ЗУ с предельно высокой поверхностной плотностью размещения

информации. Одно- или многозондовые ЗУ с такими ячейками памяти на запоминающей поверхности смогут содержать до 10 терабайт информации на  $1 \text{ см}^2$  [70].

В экспериментах последнего времени мы приступили к изучению обнаруженного нами эффекта электрополевого индуцирования локального СТМ-контраста на поверхностях монокристаллов кремния, покрытых тонкими слоями оксида, содержащими ионы водорода (протоны). Первые результаты [71–73] также указывают на перспективность использования таких поверхностей в зондовых ЗУ с туннельно-токовым принципом записи/считывания информации.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной обзорной статье приведены основные результаты исследования особенностей структуры объема и поверхности монокристаллов кремния, полученные сотрудниками сектора физико-химии поверхности НИИ ФХП БГУ за время их работы в Белгосуниверситете. Из новых результатов, относящихся к исследованию объема кристаллов, можно выделить обнаружение и исследование люминесцирующих дефектов структуры и предложение использовать их свойства в разработке нового радиационно-люминесцентного метода анализа примесного состава кристаллов кремния. Из результатов, относящихся к исследованию поверхности кристалла, – выяснение ряда неизвестных ранее особенностей формирования микро- и нанорельефа поверхности в процессе растворения кристалла и их использование при разработке миниатюрных кремниевых газовых сенсоров.

Важность изучаемых объектов и преимущественно экспериментальный характер исследований определяет характерные черты всей нашей работы. Одна из них состоит в том, что для получения принципиально новых научных и прикладных результатов на каждом этапе исследований требовалась разработка новых оригинальных приборов, устройств и экспериментальных установок, создание которых можно также считать заметным результатом.

В ходе выполнения исследований возникли новые интересные научные и прикладные вопросы и задачи, что также можно рассматривать как достижение. Например, актуальная проблема создания эффективных кремниевых генераторов ИК-излучения, в т. ч. ИК-лазеров, может быть решена путем использования рекомбинационного излучения, генерируемого «нашими» люминесцирующими дефектами структуры, такими, например, как 790, 970 и 1018 мэВ (см. таблицу). Для реализации этого предложения необходимо «всего лишь» исключить из объема кристалла кремния дефекты структуры, ответственные за безызлучательную рекомбинацию неравновесных электронов и дырок.

Актуальной задачей является также разработка способов направленного формирования в объеме и на поверхности кристалла атомно-молекулярных образований с двумя или с большим числом изомерных состояний, которые можно было бы использовать в качестве одно- или многобитовых ячеек памяти для запоминающих устройств с предельно высокой плотностью размещения информации. Чтобы решить эти и другие задачи требуется детально изучить неизвестные пока физические и химические свойства множества особенностей структуры объема и

поверхности монокристаллов кремния. Причем основным источником новой информации в соответствующих исследованиях будут, очевидно, все более изощренные эксперименты. Коллектив СФХП намерен принимать посильное участие в этом деле.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Юхневич А. В. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. к 20-летию НИИ ФХП БГУ / Под ред. В. В. Свиридова. Мн., 1998. С. 483–488.
2. Марфунин А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М., 1975.
3. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии / Пер. с англ.; Под ред. С. Н. Горина. М., 1984.
4. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках / Пер. с англ. М., 1977.
5. Мастеров В. Ф. // ФТП. 1984. Т. 18, № 1. С. 3–23.
6. Мукашев Б. Н., Абдуллин Х. А., Горелкин Ю. В. // УФН. 2000. Т. 170, № 2. С. 143–155.
7. Вавилов В. С., Киселев В. Ф., Мукашев Б. Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М., 1990.
8. Иванов Ю. Л., Юхневич А. В. // ФТТ. 1964. Т. 6, № 12. С. 3703–3704.
9. Юхневич А. В. // ФТТ. 1965. Т. 7, № 1. С. 322–323.
10. Юхневич А. В., Ткачев В. Д. // ФТТ. 1965. Т. 7, № 11. С. 3410–3412.
11. Юхневич А. В., Ткачев В. Д., Ломако В. М. // ФТТ. 1966. Т. 8, № 1. С. 564–565.
12. Юхневич А. В., Ткачев В. Д. // ФТТ. 1966. Т. 8, № 4. С. 1264.
13. Юхневич А. В., Ткачев В. Д., Бортник М. В. // ФТТ. 1966. Т. 8, № 11. С. 3213–3217.
14. Юхневич А. В. Исследование радиационных дефектов в монокристаллах кремния методом анализа спектров рекомбинационного излучения. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Мн., 1966.
15. Бортник М. В., Ткачев В. Д., Юхневич А. В. // ФТП. 1967. Т. 1, № 3. С. 353–358.
16. Бортник М. В., Ткачев В. Д., Юхневич А. В. // ФТП. 1967. Т. 1, № 6. С. 959–960.
17. Бортник М. В., Ткачев В. Д., Юхневич А. В. // Изв. АН БССР. 1967. № 3. С. 236–239.
18. Мудрый А. В., Ткачев В. Д., Юхневич А. В. // ФТП. 1971. Т. 5, № 12. С. 2375.
19. Мудрый А. В., Юхневич А. В. // ФТП. 1973. Т. 7, № 1. С. 170–172.
20. Юхневич А. В., Мудрый А. В. // ФТП. 1973. Т. 7, № 6. С. 1215–1217.
21. Мудрый А. В., Юхневич А. В. // ФТП. 1974. Т. 8, № 7. С. 1351–1353.
22. O'Donnel K. P., Lee K. M., Watkins G. D. // Physica. 1983. V. 116 B. P. 258–263.
23. Юхневич А. В. // ФТП. 1971. Т. 5, № 2. С. 373–374.
24. Сопряков В. И., Ткачев В. Д., Юхневич А. В., Янченко А. М. // ФТП. 1969. Т. 3, № 10. С. 1570–1572.
25. Spry R. J., Compton W. D. // Phys. Rev. 1968. V. 175, № 3. P. 1010–1020.
26. Wong E. H., Streetman B. G. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42, № 13. P. 5882–5883.
27. Hare A. P. G., Davies G., Collins A. T. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1972. V. 5. P. 1265–1276.
28. Коношлев В. С., Коннов В. М., Дабровенский В. В., Гиппиус А. А. // ФТП. 1974. Т. 8, № 9. С. 1697–1700.
29. Ободников В. И., Сафронов Л. Н., Смирнов Л. С. // ФТП. 1976. Т. 10, № 7. С. 1373–1376.
30. Bohnert G., Weronek K., Hangleiter // Phys. Rev. B. 1993. V. 48, № 20. P. 14973–14981.
31. Nakamura M., Kitamura E., Misawa Y. et al. // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141, № 12. P. 3576–3580.
32. Jeyanathan L., Davies G., Lightowers E. C. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52, № 15. P. 10923–10931.

33. *Bisero D., Corni F., Ottaviani G. et al.* // Solid State Communs. 1997. V. 101, № 12. P. 889–891.
34. *Deenapanray P. N. K., Perret N. E., Brink D. J. et al.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 83, № 8. P. 4075–4080.
35. *Oates A. S., Newman R. C., Woolley R. et al.* // Appl. Phys. Letters. 1985. V. 47, № 7. P. 705–707.
36. *Weber J., Singh M.* // Appl. Phys. Letters. 1986. V. 49, № 23. P. 1617–1619.
37. *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела / Пер. с англ. М., 1980.
38. *Зенгуш Э.* Физика поверхности / Пер. с англ. М., 1990.
39. *Сангвал К.* Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение / Пер. с англ. М., 1990.
40. *Zavracky P. M., Earles T., Pokrovskiy N. I. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141, № 11. P. 3182–3188.
41. *Hubbard T. J., Antonsson E. K.* // J. Microelectromechanical Systems. 1994. V. 3, № 1. P. 19–28.
42. *Zielke D., Fruhauf J.* // Sensors and Actuators A. 1995. V. 3. P. 151–156.
43. *Lin J.-H., Betzner T. M., Henderson H. T.* // J. Micromech. Microeng. 1995. V. 5, № 1. P. 18–24.
44. *Шуваев Л. Е., Юхневич А. В., Вечер А. А.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16, № 1. С. 150–152.
45. *Юхневич А. В., Шуваев Л. Е., Артемьева С. В., Вечер А. А.* // Электронная техника. 1983. Сер. 6. С. 63–65.
46. *Юхневич А. В., Шуваев Л. Е., Артемьева С. В., Вечер А. А.* // Кристаллография. 1984. Т. 29, вып. 1. С. 172–174.
47. *Артемьева С. В., Юхневич А. В., Шуваев Л. Е., Лейнова С. Л.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1985. Т. 21, № 6.
48. *Лейнова С. Л., Овсянникова С. В., Юхневич А. В.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24, № 3. С. 370–374.
49. *Пшеничников Ю. П.* Выявление тонкой структуры кристаллов. М., 1974.
50. *Лейнова С. Л., Овсянникова С. В., Шуваев Л. Е., Юхневич А. В.* // Сб. тез. док. Всесоюз. конф. «Совершенствование технологии получения и исследования особо чистого полупроводникового кремния». М., 1985. С. 18.
51. *Лейнова С. Л., Овсянникова С. В., Юхневич А. В.* // Сб. тез. докл. Всесоюз. конф. «Совершенствование технологии получения и исследования особо чистого полупроводникового кремния». М., 1985. С. 40–41.
52. *Овсянникова С. В., Юхневич А. В., Прохоренко Н. Л. и др.* // Электронная техника. 1987. Сер. 6. Вып. 2 (223). С. 18–20.
53. *Petersen K. E.* // Proc. IEEE. 1982. V. 70. P. 420–457.
54. *Yukhnevich A. V., Shuvajev L. E., Novik A. F.* // Extended Notes of the Reports on International Conference Nanomeeting-95. 1995. P. 205–206.
55. *Юхневич А. В., Новик А. Ф., Демеш И. Ю.* // 1-я Междунар. конф. «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии». СПб., 1996. Ч. III. С. 571–573.
56. *Юхневич А. В., Новик А. Ф., Демеш И. Ю.* // 1-й Белорусский семинар по сканирующей зондовой микроскопии: Тез. докл. Гомель, 1996. С. 16.
57. *Yukhnevich A. V., Novik A. F., Demesh I. Yu.* // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Review and Short Notes to Nanomeeting-97. 1997. P. 253–254.
58. *Юхневич А. В., Шуваев Л. Е.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Химические сенсоры-89». Л., 1989. С. 196.

59. Юхневич А. В., Кириченко Г. П., Пашин А. И., Рыбкин Б. И. и др. // Тез. докл. междунар. конф. «Ядерная энергетика в космосе». Обнинск, 1990. С. 179–180.
60. Юхневич А. В., Шуваев Л. Е. // Тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. по анализу неорганических газов. Л., 1990. С. 149–150.
61. Шуваев Л. Е., Юхневич А. В. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 1991. Вып. 4. С. 32–35.
62. Юхневич А. В. // XI совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: Тез. докл. Мн., 1992. С. 65–67.
63. Юхневич А. В., Шуваев Л. Е., Гришин В. К., Левин М. Н. // Тез. докл. на Междунар. конф. «Применение полупроводниковых детекторов в ядерно-физических задачах». Юрмала, 1995. С. 110.
64. Юхневич А. В. // Наука и жизнь. 1998. № 7. С. 9.
65. Юхневич А. В. // Техника молодежи. 2000. № 7. С. 26–27.
66. Юхневич А. В. // Вопросы криминологии, криминалистики и судебной экспертизы: Сб. ст. 1999. № 14. С. 34–38.
67. Yukhnevich A. V., Demesh I. Yu., Kuznetsov V. L., Shuvajev L. E. // Herald of Russian Acad. Tech. Sci. 1994. V. 1, № 7. P. 843–850.
68. Юхневич А. В., Паненко А. В., Лосик О. П., Кузнецов В. Л. // 3-й Белорус. семинар по сканирующей зондовой микроскопии: Сб. докл. Гродно, 1998. С. 65–67.
69. Юхневич А. В., Лосик О. П., Кузнецов В. Л., Паненко А. В. // Тез. докл. 4-й Российской конф. по физике полупроводников «Полупроводники-99». Новосибирск, 1999. С. 39–40.
70. Юхневич А. В., Лосик О. П., Кузнецов В. Л., Паненко А. В. // Поверхность. 2001. № 4. С. 53–56.
71. Юхневич А. В., Лосик О. П., Кузнецов В. Л., Паненко А. В. // Тез. докл. 1-й Всероссийской конф. «Химия поверхности и нанотехнология». СПб., 1999. С. 86.
72. Yukhnevich A. V., Losik O. P., Kuznetsov V. L., Panenko A. V. // Reviews and Short Notes to «Nanomeeting-99». 1999. P. 388–390.
73. Yukhnevich A. V., Losik O. P., Kuznetsov V. L., Panenko A. V. // Proceedings of the World Microtechnologies Congress «MICRO. tec 2000». Hannover, 2000. V. 2. P. 741–744.