

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ И СОСТОЯНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

Ю. М. Покотило^{1*}, А. Н. Петух¹, О. Ю. Смирнова¹, Г. Ф. Стельмах¹,
В. П. Маркевич², О. В. Королик¹, И. А. Свито¹, А. М. Saad³

УДК 621.315.592

¹ Белорусский государственный университет,

220030, Минск, просп. Независимости, 4, Беларусь; e-mail: pokotilo@bsu.by

² School of Electrical and Electronic Engineering, University of Manchester M13 9PL, United Kingdom;
e-mail: V.Markevich@manchester.ac.uk

³ Al-Balqa Applied University, Salt 19117, Jordan; e-mail: anismhsaad@bau.edu.jo

(Поступила 5 апреля 2019)

Исследованы трансформации структурных дефектов, состояния водорода и электрофизических свойств кремния, обработанного в водородной плазме. Установлено, что после обработки в плазме (150 °С) в спектре комбинационного рассеяния наблюдаются полосы при 2095 и 2129 см⁻¹, связанные с рассеянием на колебаниях связей Si-H. Последующая термообработка (275 °С) приводит к появлению полосы колебаний молекулярного водорода в газообразном состоянии с частотой 4153 см⁻¹. Из сопоставления данных комбинационного рассеяния света и сканирующей зондовой микроскопии следует, что в результате гидрогенизации формируются структурные дефекты (плакетты) со средним размером 43 нм и поверхностной плотностью $6.5 \cdot 10^9$ см⁻², обусловленные преципитацией водорода с образованием связей Si-H. После термообработки образуются включения со средним размером 115 нм и поверхностной плотностью $1.7 \cdot 10^9$ см⁻², заполненные молекулярным водородом. Показано, что концентрация свободных носителей заряда остается неизменной после обработки в плазме и последующей термообработки.

Ключевые слова: эпитаксиальный кремний, водородная плазма, комбинационное рассеяние света, сканирующая зондовая микроскопия, эффект Холла.

The paper presents the results of a study of the transformation of structural defects, the state of hydrogen and the electrical properties of silicon, treated in a hydrogen plasma. After the treatment in H-plasma, Raman bands with their peak maxima at 2095 and 2129 cm⁻¹ were observed in the Raman spectra. These peaks are associated with scattering on vibrations of Si-H bonds. The subsequent heat treatment at 275 °C resulted in the appearance a band at 4153 cm⁻¹ corresponding to molecular hydrogen oscillations in a gaseous state. It is shown that the concentration of free charge carriers does not change after treatment in the plasma and subsequent heat treatment. From a comparison of Raman spectroscopy and scanning probe microscopy results, it is found that upon the hydrogenation, formation of platelets with an average size of 43 nm and a surface density of $6.5 \cdot 10^9$ cm⁻² occurs due to the accumulation of defects with Si-H bonds. After the heat treatment, larger inclusions are formed with an average size of 115 nm and a surface density of $1.7 \cdot 10^9$ cm⁻². These extended defects are filled with molecular hydrogen.

Keywords: silicon, hydrogen plasma, Raman scattering, Scanning Probe Microscope, Hall effect.

TRANSFORMATION OF HYDROGEN RELATED DEFECTS UPON HEAT-TREATMENTS OF HYDROGENATED SILICON

Yu. M. Pokotilo^{1*}, A. M. Petuh¹, O. Yu. Smirnova¹, G. F. Stelmakh¹, V. P. Markevich²,
O. V. Korolik¹, I. A. Svito¹, A. M. Saad³ (¹ Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220030, Belarus; e-mail: pokotilo@bsu.by; ² School of Electrical and Electronic Engineering, University of Manchester M13 9PL, United Kingdom; e-mail: V.Markevich@manchester.ac.uk; ³ Al-Balqa Applied University, Salt 19117, Jordan; e-mail: anismhsaad@bau.edu.jo)

Введение. Водород в кремнии является важной технологической примесью, влияющей на оптические и электрические свойства материала [1]. Вследствие высокой химической активности и подвижности он может пассивировать электрически активные легирующие и рекомбинационные примеси [1] или активировать нейтральные примеси, такие как кислород, что приводит к ускоренному формированию кислородных термодоноров (ОТД) [2, 3]. Согласно [4], выдержка в водородной плазме и последующая термообработка могут приводить к формированию водородных термодоноров (НТД). Как известно [5—7], НТД образуются при имплантации ионами водорода в Si и твердых растворах SiGe [8]. Установлено, что пассивация и образование электрически активных центров при обработке в водородной плазме сопровождаются процессами формирования структурных дефектов (плателет), обусловленных преципитацией водорода в процессе плазменной обработки, с образованием связей Si–H [9, 10]. Сведения о дальнейшей эволюции структурных дефектов, инициированных водородом, противоречивы. Согласно [10], такая эволюция начинается при температуре ~600 °С. Напротив, в работах [11, 12] после плазменной обработки при температуре ≤150 °С в спектрах КР наблюдалась полоса при 3601 см⁻¹, обусловленная колебаниями молекулы H₂, локализованной вблизи тетрагонального состояния в решетке кремния, а при температуре выше 150 °С — полоса при 4157 см⁻¹, характерная для молекулярного газообразного водорода. Этот эффект объясняется захватом диффундирующего водорода в плателеты и формированием в них газообразного состояния H₂ [11, 12].

В настоящей работе приведены результаты исследования трансформации структурных дефектов и комплексов Si–H_x, образованных в кремнии в результате выдержки в водородной плазме и последующей термообработки, и их влияние на электрические и оптические свойства гидрогенизированного кремния.

Материалы и методы. Исследования проведены на эпитаксиальных структурах *n*-Si/*p*⁺-Si, обработанных в водородной плазме. Структуры выращены на подложках кремния с ориентацией <111> толщиной 510—540 мкм. Эпитаксиальный слой толщиной 55.2—64.8 мкм легирован фосфором ($\rho = 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Обработка структур в высокочастотной (13.5 МГц, 50 Вт) водородной плазме длительностью до 10 ч проводилась при температуре 150 °С.

Спектры КР зарегистрированы при комнатной температуре с помощью микрорамановского спектрометра Nanofinder HE (Lotis TII), совмещенного с 3D-сканирующим конфокальным микроскопом, по схеме обратного рассеяния, разрешение спектрометра 0.3 см⁻¹. Подводимая к образцу мощность 2 мВт, диаметр возбуждающего пучка ~1 мкм. Использовано возбуждение излучением твердотельного лазера с длиной волны 532 нм.

Измерения сопротивления и коэффициента Холла проведены с помощью системы HEMS (High Field Measurement System, Cryogenic Ltd., Лондон), позволяющей поддерживать температуру образца в интервале 2—300 К с точностью 0.05 К. В качестве источника и измерителя постоянного тока и напряжения использованы источник/измеритель Keithley 6430 и нановольтметр Keithley 2182A.

Морфология поверхности образцов изучена с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) “Солвер нано” (NT-MDT) в полуконтактном режиме.

Результаты и их обсуждение. *Эволюция спектров КР.* На рис. 1 представлены спектры КР исследуемых образцов после обработки в Н-плазме и дополнительного отжига при 275 °С в течение 20 мин. Видно, что после обработки в плазме наблюдаются две перекрывающиеся полосы с максимумами при 2095 (ν₂) и 2129 см⁻¹ (ν₁). После дополнительного отжига при 275 °С в течение 20 мин эти полосы исчезают и появляется одна узкая полоса с максимумом при 2125 см⁻¹ (ν₃). Совокупность наблюдаемых полос соответствует различным колебаниям связей кремния с атомами водорода (Si–H_x, где $x = 1\text{—}4$), локализованных в плателетах [10, 12]. Кроме того, дополнительный отжиг приводит к появлению в спектре КР (рис. 1, б) новой полосы с частотой 4153 см⁻¹, которая, согласно [11, 12], соответствует колебаниям изолированной молекулы газообразного водорода.

Изучение морфологии поверхности. Для установления связи температурной эволюции водородных дефектов и трансформации структурных дефектов проведены измерения морфологии поверхности образцов. На рис. 2, а представлена морфология поверхности образца кремния после обработки в плазме. Как видно, поверхность характеризуется большой концентрацией мелких неоднородностей. С помощью компьютерной обработки установлено, что на произвольно выбранном участке образца размером 5×5 мкм детектируется 1618 неоднородностей (поверхностная плотность $6.5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$), средний размер которых 43 нм, а поверхностная шероховатость 1.1 нм. После термообработки при 275 °С морфология поверхности существенно изменяется (рис. 2, б). Неоднородности увеличиваются

в диаметре, их средний размер достигает 115 нм, а поверхностная плотность уменьшается до $1.7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Поверхностная шероховатость при этом увеличивается в ~ 2 раза.

Из сопоставления результатов КР и СЗМ можно сделать вывод, что наблюдаемые на рис. 2, а неоднородности представляют собой плателеты, обусловленные скоплением связей Si-H_x [7–9], а представленные на рис. 2, б неоднородности представляют собой пустоты, заполненные молекулярным газообразным водородом.

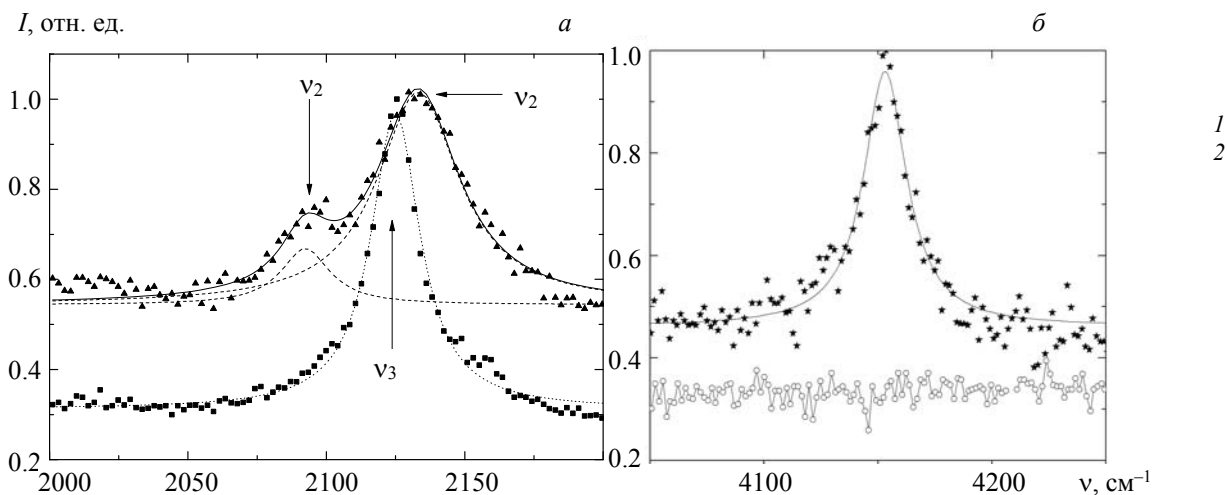


Рис. 1. Экспериментальные спектры КР исследуемых образцов для различных частотных диапазонов после обработки в Н-плазме (1) и последующего отжига при 275 °С в течение 20 мин (2); пунктир — разложение этих спектров на элементарные Лорентцевы осцилляторы

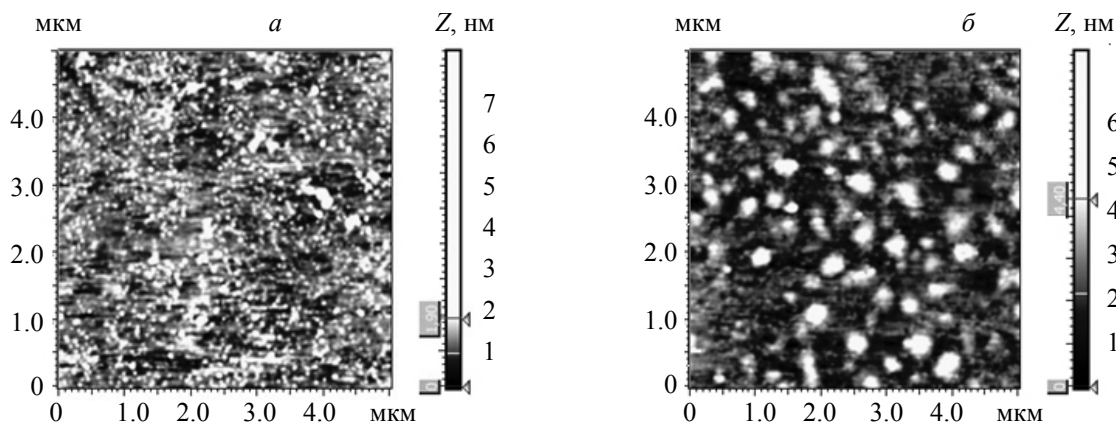


Рис. 2. Морфология поверхности гидрогенизированного кремния до (а) и после (б) термообработки при 275 °С в течение 20 мин

Исследование температурных зависимостей концентрации электронов. На рис. 3 представлены температурные зависимости концентрации электронов в диапазоне 20—300 К, полученные из измерений холловского напряжения для образцов кремния после обработки в плазме и последующей термообработки. Из анализа полученных данных следует, что концентрация электронов $\sim 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в области истощения примеси соответствует исходной концентрации доноров. Следовательно, гидрогенизация и термообработка кремния в указанных режимах не приводят к пассивации примесей и формированию водородных доноров.

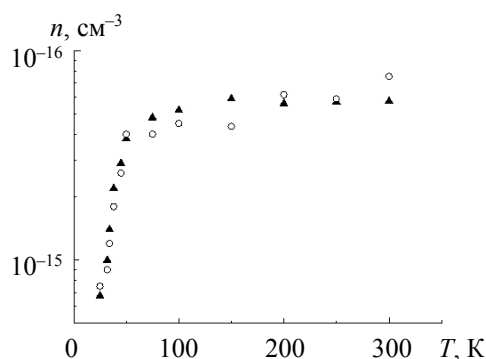


Рис. 3. Температурные зависимости концентрации носителей заряда в образцах кремния: после гидрогенизации (▲) и после гидрогенизации с последующей термообработкой (○)

Заключение. Сопоставление данных КР и сканирующего зондового микроскопа показало, что при обработке кремния водородной плазмой (150 °С) формируются неоднородности (плателеты), обусловленные преципитацией водорода с образованием связей Si–H_x, где $x = 1\text{—}4$, о чем свидетельствует наличие известных полос в спектре КР в области $\sim 2000\text{ см}^{-1}$. После дополнительной термообработки образцов при температуре 275 °С наряду с плателетами формируются более крупномасштабные неоднородности, а в спектре КР появляется полоса, соответствующая колебаниям молекулярного водорода 4153 см^{-1} . Следовательно, высокотемпературная обработка приводит к образованию в решетке кремния пустот, заполненных молекулярным газообразным водородом. Показано, что трансформации структурных дефектов и водородные центры (ассоциации комплексов Si–H_x) не влияют на концентрацию основных носителей заряда.

Выражаем благодарность А. В. Мазанику за ценные замечания и внимательное отношение к работе.

- [1] S. J. Pearton, J. W. Corbet, S. Shi. Appl. Phys. A, **43** (1987) 153—195
- [2] H. J. Stein, S. K. Hahn. J. Appl. Phys., **75** (1994) 3477—3484
- [3] В. П. Маркевич, Л. И. Мурин, J. L. Lindström, M. Suezava. ФТП, **34**, № 9 (2000) 1039—1045
- [4] E. Simoen, Y. L. Huang, Y. Ma, J. Lauwaert, P. Clauws, J. M. Rafi, A. Ulyashin, C. Claeys. J. Electrochem. Soc., **156**, N 6 (2009) H434-H442
- [5] Y. Ohmura, Y. Zohta, M. Kanazawa. Phys. Status Solidi (a), **15** (1973) 93—98
- [6] Yu. Gorelkinskii, N. N. Nevinnyi. Nucl. Instrum. Method., **209/210** (1983) 677—682
- [7] J. Hartung, J. Weber. Phys. Rev. B, **48** (1993) 14161—14166
- [8] V. P. Markevich, L. Dobaczewski, K. Bonde Nielsen, V. V. Litvinov, A. N. Petuch, Yu. M. Pokotilo, N. V. Abrosimov, A. R. Peaker. Thin Solid Films, **517** (2008) 419—421
- [9] X. А. Абдуллин, Ю. В. Горелкинский, Б. Н. Мукашев, С. Ж. Токмолдин. ФТП, **36**, № 3 (2002) 257—268
- [10] H. Nordmark, A. G. Ulyashin, J. C. Walmsley, R. Holmestad. J. Phys.: Conf. Ser., **281** (2011) 012029(1—13)
- [11] K. Murakami, N. Fukata, S. Sasaki, R. Ishioka, M. Kitajima, S. Fujimura, J. Kikuchi, J. Haneda. Phys. Rev. Lett., **77** (1996) 3161—3164
- [12] A. W. R Leitch, J. Weber, V. Alex. Mat. Sci. Eng., **B58** (1999) 6—12