

**ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ И СОСТОЯНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КРЕМНИЯ**

Ю. М. Покотило<sup>1\*</sup>, А. Н. Петух<sup>1</sup>, О. Ю. Смирнова<sup>1</sup>, Г. Ф. Стельмах<sup>1</sup>,  
В. П. Маркевич<sup>2</sup>, О. В. Королик<sup>1</sup>, И. А. Свито<sup>1</sup>, А. М. Saad<sup>3</sup>

УДК 621.315.592

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет,

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

<sup>2</sup> Институт электротехники и электроники, Университет Манчестера, M13 9PL, Великобритания;  
e-mail: V.Markevich@manchester.ac.uk

<sup>3</sup> Прикладной университет Эль-Балка, Солт, 19117, Иордания; 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<sup>-1</sup>, 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<sup>-1</sup>. Из сопоставления данных комбинационного рассеяния света и сканирующей зондовой микроскопии следует, что в результате гидрогенизации формируются структурные дефекты (плаклеты) со средним размером 43 нм и поверхностной плотностью  $6.5 \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup>, 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<sup>-2</sup>, 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 the structural defects, hydrogen state, and electro-physical properties of silicon treated in a hydrogen plasma. It is established that after the treatment of plasma (150°C) the bands with their peak maxima at 2095 and 2129 cm<sup>-1</sup> are observed in the Raman spectra. These peaks are associated with scattering on the vibrations of Si-H bonds. The subsequent heat treatment at 275°C results in the appearance of a band at 4153 cm<sup>-1</sup> related to the molecular hydrogen oscillations in a gaseous state. From a comparison of the data of Raman spectroscopy and scanning probe microscopy, it is found that as a result of the hydrogenation structural defects (platelets) with an average size of 43 nm and a surface density of  $6.5 \cdot 10^9$  cm<sup>-2</sup> are formed. Their appearance is due to the precipitation of hydrogen with the formation of Si-H bonds. After the heat treatment, inclusions filled with molecular hydrogen with an average size of 115 nm and a surface density of  $1.7 \cdot 10^9$  cm<sup>-2</sup> are formed. It is shown that the concentration of free charge carriers does not change after the plasma treatment and subsequent heat treatment.

**Keywords:** epitaxial silicon, hydrogen plasma, Raman scattering, scanning probe microscope, Hall effect.

**TRANSFORMATION OF THE STRUCTURAL DEFECTS AND THE HYDROGEN STATE UPON HEAT-TREATMENT OF HYDROGENATED SILICON**

Yu. M. Pokotilo<sup>1\*</sup>, A. M. Petuh<sup>1</sup>, O. Yu. Smirnova<sup>1</sup>, G. F. Stelmakh<sup>1</sup>, V. P. Markevich<sup>2</sup>,  
O. V. Korolik<sup>1</sup>, I. A. Svito<sup>1</sup>, A. M. Saad<sup>3</sup> (<sup>1</sup> Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220030, Belarus; e-mail: pokotilo@bsu.by; <sup>2</sup> School of Electrical and Electronic Engineering, University of Manchester M13 9PL, United Kingdom; e-mail: V.Markevich@manchester.ac.uk; <sup>3</sup> 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 кремнии и твердых растворах SiGe [8]. Установлено, что пассивация и образование электрически активных центров при обработке в водородной плазме сопровождаются формированием 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  $\leq 150$  °С в спектрах КР наблюдалась полоса при  $3601\text{ см}^{-1}$ , обусловленная колебаниями молекулы  $\text{H}_2$ , локализованной вблизи тетрагонального состояния в решетке кремния, а при температуре выше 150 °С — полоса при  $4157\text{ см}^{-1}$ , характерная для молекулярного газообразного водорода. Этот эффект объясняется захватом диффундирующего водорода в плателеты и формированием в них газообразного состояния  $\text{H}_2$  [11, 12].

В настоящей работе приведены результаты исследования трансформации структурных дефектов и комплексов Si–H<sub>x</sub>, образованных в кремнии в результате выдержки в водородной плазме и последующей термообработки, и их влияния на электрические и оптические свойства гидрогенизированного кремния.

**Материалы и методы.** Исследования проведены на эпитаксиальных структурах  $n\text{-Si}/p^+\text{-Si}$ , обработанных в водородной плазме. Структуры выращены на подложках кремния с ориентацией  $\langle 111 \rangle$  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 ТП), совмещенного с 3D-сканирующим конфокальным микроскопом, по схеме обратного рассеяния, разрешение спектрометра  $0.3\text{ см}^{-1}$ . 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  $2095\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) и  $2129\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_1$ ). После дополнительного отжига при 275 °С в течение 20 мин эти полосы исчезают и появляется одна узкая полоса с максимумом при  $2125\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_3$ ). Совокупность наблюдаемых полос соответствует различным колебаниям связей кремния с атомами водорода (Si–H<sub>x</sub>, 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  $4153\text{ см}^{-1}$ , которая, согласно [11, 12], соответствует колебаниям изолированной молекулы газообразного водорода.

*Морфология 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  $5 \times 5$  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 диа-

метре, 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  $\sim 2$  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<sub>x</sub> [7—9], неоднородности на рис. 2, *б* представляют собой пустоты, заполненные молекулярным газообразным водородом.

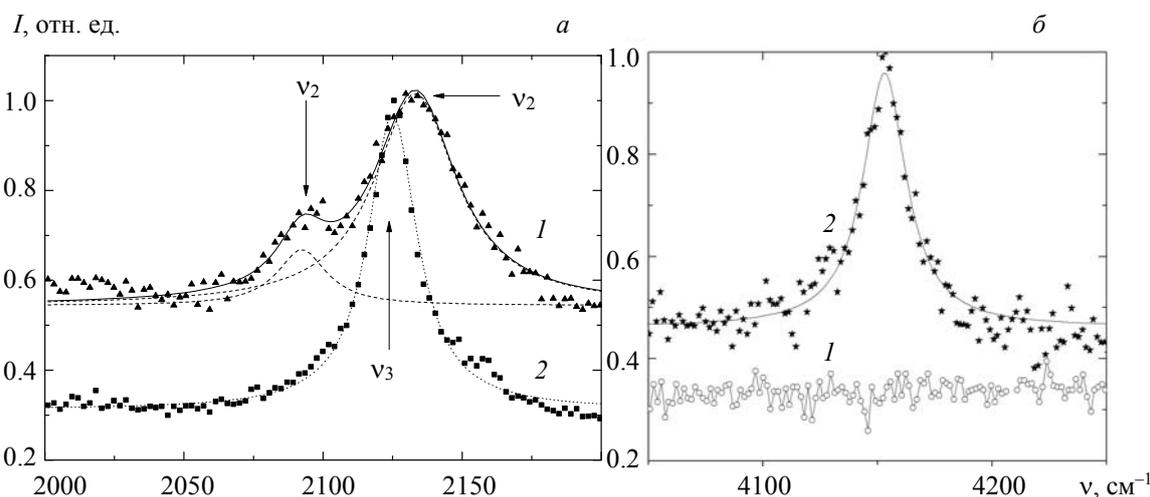


Рис. 1. Экспериментальные спектры КР исследуемых образцов для различных частотных диапазонов после обработки в Н-плазме (1) и последующего отжига при 275 °С в течение 20 мин (2); пунктир — разложение этих спектров на элементарные лорентцевы осцилляторы

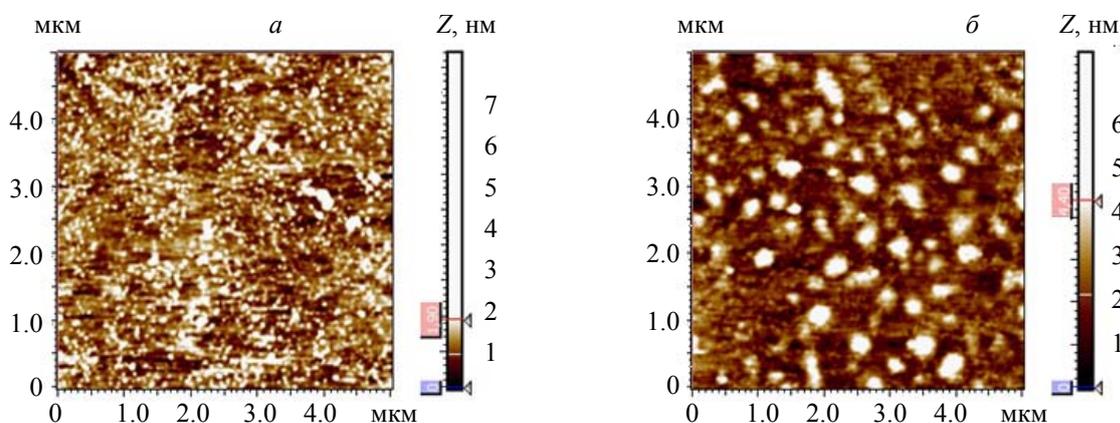


Рис. 2. Морфология поверхности гидрогенизированного кремния до (а) и после (б) термообработки при 275 °С в течение 20 мин

*Температурные зависимости 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.

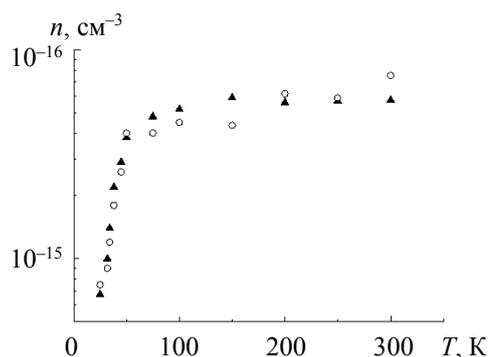


Рис. 3. Температурные зависимости концентрации носителей заряда в образцах кремния после гидрогенизации (▲) и после гидрогенизации с последующей термообработкой (○)

**Заключение.** Сопоставление данных комбинационного рассеяния и сканирующей зондовой микроскопии показывает, что при обработке кремния водородной плазмой (150 °С) формируются неоднородности (плателеты), обусловленные преципитацией водорода с образованием связей Si–H<sub>x</sub>, где  $x = 1-4$ , 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  $4153 \text{ см}^{-1}$ . 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<sub>x</sub>) 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. Мурын, 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. Kanazava. *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