

УДК 621.315.592

**ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ИТТЕРБИЕМ
В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРА-РАСПЛАВА НА ОСНОВЕ ОЛОВА**

*канд. физ.-мат. наук, доц. Д.И. БРИНКЕВИЧ
(Белорусский государственный университет, Минск),
канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. ВАБИЩЕВИЧ
(Полоцкий государственный университет)*

Исследованы структурные и прочностные свойства эпитаксиальных слоев кремния, полученных кристаллизацией из растворов-расплавов на основе олова.

При жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) кристаллизация монокристаллических слоев полупроводниковых материалов осуществляется из раствора-расплава (Р-Р) полупроводника в легкоплавком металле – растворителе. Преимущества ЖФЭ заключаются в осуществлении роста при низкой температуре и возможности получения резкого перехода в области пленка – подложка. Понижение температуры жидкофазной эпитаксии позволяет уменьшить концентрацию собственных точечных дефектов и максимально исключить опасность загрязнения раствора-расплава примесями из контейнера [1, 2]. С другой стороны, легированные лантаноидами эпислои перспективны для создания светоизлучающих оптоэлектронных приборов в области, соответствующей минимуму потерь и минимальной дисперсии в волоконно-оптических линиях связи [3].

Целью настоящей работы являлось исследование структурных и прочностных свойств эпитаксиальных слоев (ЭС) кремния, полученных кристаллизацией из растворов-расплавов на основе олова. Эпитаксиальные слои выращивали в графитовых (марка ЕК986 плотностью 1,85 г/см³) кассетах по сдвиговой технологии в интервале температур 1050...1000 °С на подложках КДБ-80 и КЭФ-4,5. Принудительное охлаждение Р-Р осуществляли со скоростью 0,1...1,0 °С/мин. Содержание изовалентной примеси олова по данным нейтронно-активационного анализа во всех исследованных образцах было (3...6)·10¹⁹ см⁻³, что близко к пределу растворимости Sn при температуре роста эпислоев. Удельное электрическое сопротивление ρ измерялось 4-зондовым методом. Толщина пленок определялась с помощью декорирования купоросным раствором сферического шар-шлифа. Параметры исследованных образцов приведены в таблицах 1 и 2. Структурные свойства ЭС исследовали методом оптической микроскопии в сочетании с селективным травлением. Примесный состав изучали с помощью локального рентгеновского зондового микроанализа. Измерения микротвердости проводились по стандартной методике на приборе ПМТ-3 в результате 40...50 испытаний с применением статистического метода обработки данных [4]. Погрешность измерения микротвердости не превышала 3 %.

Таблица 1

Параметры эпитаксиальных слоев кремния

№ образца	Подложка	Питатель	ρ , Ом·см	Толщина, мкм
1	<100> КЭФ-4,5	БКЭФ-1000	3	7
2	<111> КДБ-80	БКЭФ-1000	4	9
3	<111> КДБ-80	КДБ-80	4	8

Часть образцов получали из растворов-расплавов, легированных редкоземельным элементом иттербием (Yb) (см. табл. 2). Введение Yb в Р-Р позволяет повысить смачиваемость подложки. При малых концентрациях лантаноида (0,01...0,1 масс. %) выращенные слои имели хорошую планарность границы раздела и высококачественную поверхностную морфологию. При увеличении содержания Yb в Р-Р свыше 0,1 масс. % на поверхности ЭС наблюдались микронеровности, что, вероятнее всего, связано с неоднородностью распределения лантаноида в растворе-расплаве и с повышенной растворимостью подложки на тех участках, где содержание Yb велико.

Таблица 2

Параметры эпитаксиальных слоев кремния, полученных из Р-Р, содержащих редкоземельный элемент иттербий

№ образца	Подложка	Питатель	Содержание Yb в Р-Р, %	ρ , Ом·см	Толщина, мкм
4	<111> КДБ-80	КДБ-80	0	1	16
5	<111> КДБ-80	КДБ-80	0,05	1,5	12
6	<111> КДБ-80	КДБ-80	0,5	0,4	16

Анализ данных, полученных методом локального зондового микроанализа, позволил сделать следующие выводы. Олово в ЭС распределено неравномерно – наблюдались области (≤ 50 мкм), в которых его содержание достигало $(8...10) \cdot 10^{19}$ см⁻³. Концентрации технологических примесей кислорода и углерода в ЭС были ниже, чем в подложке, и во многом определялись маркой используемого питателя. При использовании зонного кремния (БКЭФ-1000) их концентрация была несколько ниже, чем при использовании тигельного кремния КДБ-80.

Добавление в Р-Р примеси Yb в концентрации до 0,1 масс. % повышает однородность распределения олова и уменьшает концентрацию примесей углерода и кислорода (примерно в 3 раза). При концентрациях 0,2...0,5 масс. % иттербий образует в ЭС включения второй фазы с размерами до 10 мкм, что обусловлено низким коэффициентом распределения ($6 \cdot 10^{-8}$) в кремнии.

Оптической микроскопией после селективного травления на поверхности ЭС наблюдались дислокации и дефекты упаковки, сгруппированные в вытянутые скопления, ширина которых составляет приблизительно 50 мкм (рис. 1). Плотность дислокаций в скоплениях достигала $8 \cdot 10^5$ см⁻², средняя их плотность по поверхности – $2 \cdot 10^4$ см⁻². Исследования поверхности косого шлифа показало, что плотность дислокаций возрастает по мере удаления от поверхности эпитаксиального слоя и составляла у границы раздела ЭС – подложка примерно $2 \cdot 10^6$ см⁻², а в глубине подложки – около $1,10^7$ см⁻² (рис. 2).

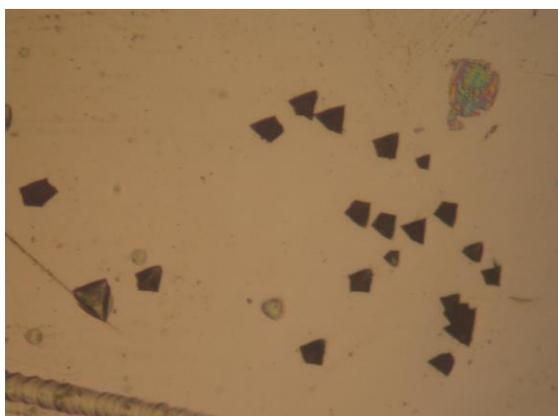


Рис. 1. Поверхность эпитаксиальной пленки (образец 2 табл. 1) после обработки в травителе Райта

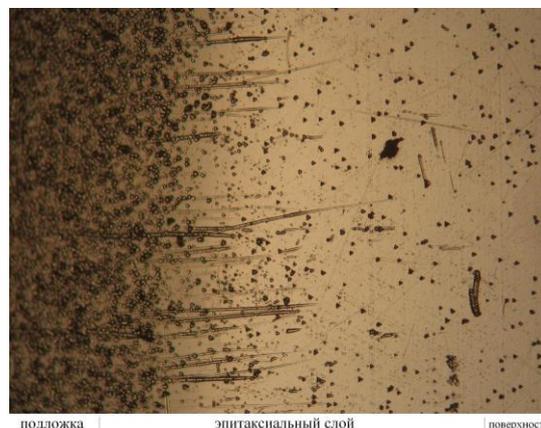


Рис. 2. Поверхность косого шлифа эпитаксиальных пленок (образец 2 табл. 1) после обработки в травителе Райта

Зависимости микротвердости (Н) от нагрузки (рис. 3, 4) имели вид, характерный для непластичных (твердых) кристаллов [5]: микротвердость уменьшалась на 5...10 % при увеличении нагрузки от 50 до 100 г, а при дальнейшем возрастании нагрузки она изменялась незначительно. Такое приповерхностное упрочнение монокристаллов кремния обусловлено, по мнению авторов [5], наличием тонкого приповерхностного слоя с высокой твердостью, обусловленной димеризацией химических связей на поверхности полупроводника. В нашем случае при нагрузках 100 г глубина отпечатка составляла 1...1,2 мкм, что составляет около 15 % от толщины самых тонких слоев серии № 1. Указанное обстоятельство позволяет пренебречь влиянием границы раздела подложка – слой. При нагрузках свыше 100 г вокруг отпечатков наблюдались длинные трещины, что свидетельствует о высокой микрохрупкости ЭС и затрудняет проведение измерений.

Во всех исследованных образцах наблюдалось нормальное гауссово распределение величин микротвердости, что свидетельствует об отсутствии крупных (> 20 мкм) включений второй фазы. Однако в сильнолегированных Yb ($> 0,2$ масс. % в Р-Р) эпислоях имело место существенное уширение распределения величин микротвердости (полуширина ΔH увеличивалась с 2 до 4...5 % от значений Н). Это свидетельствует об ухудшении однородности пленки.

Микротвердость ЭС зависела от ориентации подложки. Согласно рисунку 3, микротвердость эпислоев, полученных на подложках с ориентацией [100], меньше почти на 10 %, чем на подложках с ориентацией [111]. Аналогичный эффект наблюдался ранее [6] в монокристаллическом кремнии и связан с более плотной упаковкой решетки кремния вдоль направления [111]. Существенного влияния питателя на микротвердость подложки не обнаружено (кривые 2, 3 рис. 3).

Для исследования микротвердости по глубине были изготовлены косые шлифы под углом 7° к поверхности ЭС. Результаты измерений при нагрузке на индентор 50 г представлены на рисунке 5. На всех исследованных образцах микротвердость ЭС была существенно ниже (на 30 %), чем на подложках.

Причем значения H подложки, были выше (на 15...20 %), чем в исходном монокристаллическом кремнии той же марки. Указанное обстоятельство связано с упрочняющим действием термической обработки в процессе жидкофазной эпитаксии. Упрочнение монокристаллического кремния в процессе высокотемпературной обработки отмечалось ранее в работах [7, 8]. К упрочнению подложки должна также приводить генерация дислокаций в процессе жидкофазной эпитаксии. Так, согласно рисунку 2, плотность дислокаций в подложке почти на 2 порядка выше, чем в ЭС, и на 4 порядка превышает плотность дислокаций в стандартном монокристаллическом кремнии.

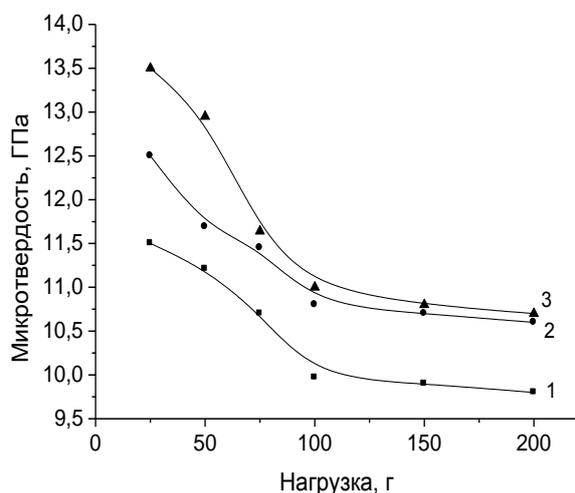


Рис. 3. Зависимость микротвердости от нагрузки для эпитаксиальных слоев Si, выращенных из раствора-расплава на основе олова (номера кривых соответствуют номерам образцов табл. 1)

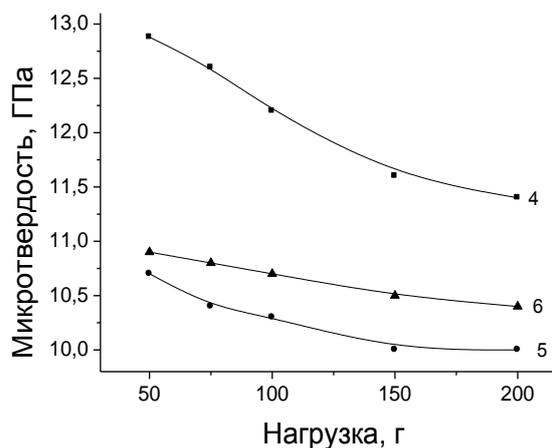


Рис. 4. Зависимость микротвердости от нагрузки для эпитаксиальных слоев Si, легированных иттербием (номера кривых соответствуют номерам образцов табл. 2)

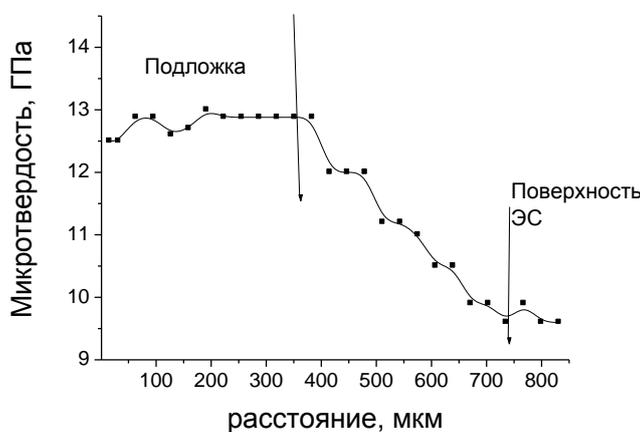


Рис. 5. Зависимость микротвердости от расстояния вдоль косо́го шлифа

Снижение микротвердости ЭС обусловлено, вероятнее всего, увеличением параметра решетки вследствие легирования изовалентной примесью Sn, имеющей больший, чем у кремния ковалентный радиус. Указанное обстоятельство приводит к увеличению длины связи и, как следствие, к уменьшению микротвердости.

Микротвердость эпитаксиальных слоев кремния, легированных Yb (см. рис. 4), существенно (на 20...25 %) ниже, чем контрольных ЭС, выращенных без введения примеси лантаноида в раствор-расплава. Заметного влияния концентрации иттербия в Р-Р на величину микротвердости обнаружено не было (см. рис. 4, кривые 5, 6). Экспериментальные данные могут быть объяснены с учетом геттерирующего эффекта редкоземельного элемента в растворе-расплаве по отношению к технологическим примесям (кислород, углерод, переходные металлы и т.д.). Действительно, как отмечалось выше, концентрация технологических примесей в ЭС Si : Sn, Yb примерно в 3 раза ниже, чем в Si : Sn. Геттерирующий эффект редкоземельных элементов по

отношению к технологическим примесям наблюдался также и в монокристаллическом кремнии [9]. С другой стороны, к снижению микротвердости ЭС Si : Sn, Yb может также приводить увеличение параметра решетки вследствие легирования примесью итербия, имеющей больший, чем у кремния ковалентный радиус. Поскольку Yb образует скопления в ЭС, увеличение его концентрации в Р-Р не должно существенно изменять величину микротвердости.

Выводы

1. Микротвердость эпитаксиальных слоев кремния, полученных кристаллизацией из растворов-расплавов на основе олова, определяется, в первую очередь, ориентацией подложки.
2. Микротвердость пленки существенно ниже, чем подложки.
3. Наблюдалось нормальное гауссово распределение величин микротвердости эпитаксиальных слоев.
4. Добавление в раствор-расплав примеси Yb снижает микротвердость выращиваемых эпитаксиальных пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уфимцев В.Б., Акчурин Р.Х. Физико-химические основы жидкофазной эпитаксии. – М.: Metallurgia, 1983. – 220 с.
2. Liquid phase epitaxy of silicon at low temperatures / F. Kresse, G.G. Baumann, O. Jantsch, K. Habberger // Journal of Crystal Growth. – 1990. – V. 104, № 3. – P. 744 – 747.
3. Erbium doped silicon epilayers grown by liquid phase epitaxy / S. Binetti, S. Pizzini, A. Cavallini, B. Fraboni // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, № 6. – С. 642 – 643.
4. Калоша В.К., Лобко С.И., Чикова Т.С. Математическая обработка результатов эксперимента. – Мн.: Высшая школа, 1982. – 103 с.
5. Физическая природа изменения микротвердости по глубине образца / А.Б. Герасимов, Г.Д. Чирадзе, Р.Э. Казаров, И.Д. Ломидзе, Т.К. Ратиани // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 3. – С. 71 – 74.
6. Глазов В.М., Видорович В.Н. Микротвердость металлов и полупроводников. – М.: Metallurgia, 1969. – 248 с.
7. Бринкевич Д.И., Вабищевич С.А., Петров В.В. Влияние примесей ШВ и IV групп Периодической системы на микротвердость монокристаллического кремния // Микроэлектроника. – 1997. – Т. 26, № 4. – С. 297 – 300.
8. Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И. Микротвердость пластин кремния, прошедшего геттерирующую обработку // Перспективные материалы. – 2005. – № 2. – С. 20 – 22.
9. Влияние легирования германием и гадолинием на термостабильность монокристаллического бездислокационного кремния / В.В. Борщевский, Д.И. Бринкевич, Н.И. Горбачева, В.В. Петров, В.С. Пролович // Высококачественные вещества. – 1991. – № 4. – С. 61 – 64.