Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№2) 2018 PP.90-97

МЕДЬ-КИСЛОРОДНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛИТЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ

М.Ю. Ташметов, М. Каланов, Ш. Махкамов, Ф.Т. Умарова, А.Р. Саттиев, М.Н. Эрдонов, Х.М. Холмедов

Институт ядерной физики АН РУз, Ташкент, 100214, Узбекистан
sattiev@inp.uz
(Получена 22.03.2018)

Рентген диффракцияси усулида мис-кислород нанокристаллитлари ҳосил бўлиши ва кремнийнинг легирланган монокристалларида мис атомлари уч хил ҳолатда: матрица панжарасида тугунлараро ҳолатда, Cu_2O ва CuO нанокристаллитлари таркибида, бўлиши кўрсатиб берилди. Легирланган кремнийдаги миснинг кислород билан биргаликдаги ҳар бир наноҳолати мос равишда чуқур дискрет сатҳлар ҳосил қилади, сатҳларнинг миқдори эса диффузия режимлари ва намуналарнинг совутилиш тезлиги билан боғлиқдир.

Методом рентгеновской дифракции показано образование медь-кислородных нанокристаллитов, а также нахождение в легированных монокристаллах кремния атомов меди в трех видах: в междоузельном положении в решетке матрицы и в составе нанокристаллитов Cu_2O и CuO. Предполагается, что каждое наносостояние меди с кислородом формирует соответствующие дискретные глубокие уровни в легированном кремнии, количество которых определяется режимом диффузии и скоростью охлаждения образцов.

By the X-ray diffraction method, the formation of copper-oxygen nanocrystallites and the locations of copper atoms in three positions in doped silicon single crystals (in the interstitial position in the lattice matrix and in the composition of Cu_2O and CuO nanocrystallites) were shown. It is assumed that each nanostate of copper with oxygen forms the corresponding discrete deep level in doped silicon, the number of levels are determined by the diffusion regimes and the cooling rate of the samples.

Введение. Медь в кремнии как быстро диффундирующая примесь привлекает не только академическим интересом к таким необычным свойствам, как большая растворимость, аномальная диффузия, формирование глубоких центров, склонность к комплексообразованию и т.п., но и практической важностью, поскольку, образуя структурные фрагменты, влияет на электрические параметры изделий твердотельной микроэлектроники [1]. Анализ литературных данных показывает, что до настоящего времени достаточно хорошо изучены свойства только изолированных атомов меди в кремнии, находящихся в междоузлии (Cu_i) и в положении замещения (Cu_s), тогда как надежная идентификация, даже простейших структурных агрегатов меди с фоновыми и другими легирующими примесями, отсутствует [2-4].

В настоящей работе приводятся результаты рентгеновской дифрактометрии об образовании наноструктурных фрагментов меди с фоновыми примесями и их видов, а также возможности формирования ими энергетических уровней в запрещенной зоне монокристаллов кремния.

Образцы и методика исследования. Исходными объектами исследования являются ростовые (Чохральского) и нейтронно-трансмутационные монокристаллы кремния *n*-типа с удельным сопротивлением $\rho \approx (3–10)$ Ohm·cm, плотностью

дислокаций $N_D \approx 10^1$–10^3 cm^{-2}, концентрацией кислорода $N_O \approx 2$–4×10^{17} cm^{-3}. Образцы имели рабочую поверхность (111). Легирование как ростовых, так и нейтронно-трансмутационных (NDS) образцов медью, *n*-Si<Cu> и *n*-Si<Cu>(NDS), осуществляли в интервале температур 1373–1473 K из нанесенного на поверхность образца слоя меди. Концентрация электрически активной меди в образцах составляла $N_{Cu} \approx 10^{14}$ cm^{-3}. Фазовые и структурные состояния нанокристаллитов исследованы на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (излучение CuK_α, λ = 0.15418 нм) с усовершенствованной оптической системой по схеме Θ–2Θ в режиме пошагового сканирования при 300 K. Ошибка в определении интенсивности селективных рефлексов на превышала 1%, а диффузного отражения около 10%.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Контроль содержания меди в легированных образцах проводили методом ёмкостной спектроскопии (DLTS). На рис. 1 приведены спектры DLTS Si, легированного медью. Из рисунка видно, в *p*-Si<Cu> наблюдаются глубокие уровни $E_1=E_V+0.15$ эВ, $E_2=E_V+0.20$ эВ, $E_3=E_V+0.24$ эВ и $E_4=E_V+0.32$ эВ, а в *n*-Si<Cu> $E_1=E_C-0.15$ эВ, $E_2=E_C-0.22$ эВ, концентрация которых повышается с ростом температуры диффузии меди, а их энергия залегания и электрически активная составляющая определяются скоростью охлаждения после термодиффузии [4] и типом проводимости исходного кристалла.

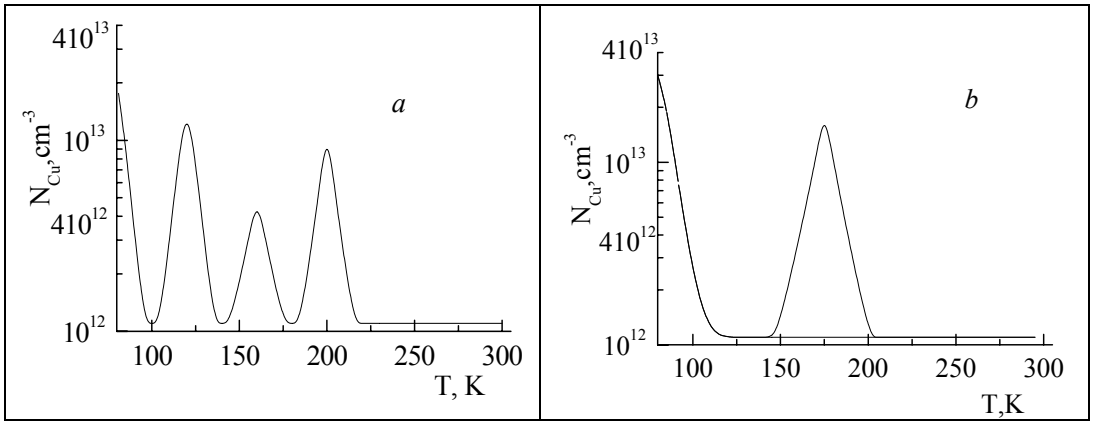


Рис. 1. Спектры DLTS. (*a*) – *p*-Si<B,Cu>: $E_1= E_V+0.15$ эВ; $E_2=E_V+0.20$ эВ; $E_3=E_V+0.24$ эВ и $E_4=E_V+0.32$ эВ ($T_{диф.}$= 1275°C); (*b*) – *n*-Si<P,Cu>: $E_1 = E_C-0.15$ эВ; $E_2 = E_C-0.22$ эВ ($T_{диф.}$= 1170°C).

В работах [5-6] в результате анализа многочисленных экспериментальных работ о поведении меди в монокристалле кремния показано, что медь в кремнии в основном формирует три глубоких энергетических уровня $E_1 = E_V+0.24$ эВ, $E_2 = E_V+0.40$ эВ и $E_3 = E_V+0.53$ эВ акцепторного характера.

Для выяснения структурных характеристик сформированных примесных энергетических уровней в монокристалле кремния были исследованы фазовые и структурные фрагменты меди в легированных и контрольных образцах методом рентгеновской дифракции.

На рис. 2 представлены рентгенограммы нелегированного ростового и нейтронно-трансмутационного монокристаллического кремния *n*-типа проводимости. Необходимо отметить, что рентгенограммы образцов *n*-Si и *n*-Si(NDS) почти

полностью совпадают между собой, за исключением образцов с завышенным значением интенсивности диффузного отражения в малых углах рассеяния на 67%, уровня неупругого фона на 75% и заниженным значением структурного рефлекса (110) на 12% для *n*-Si(NDS).

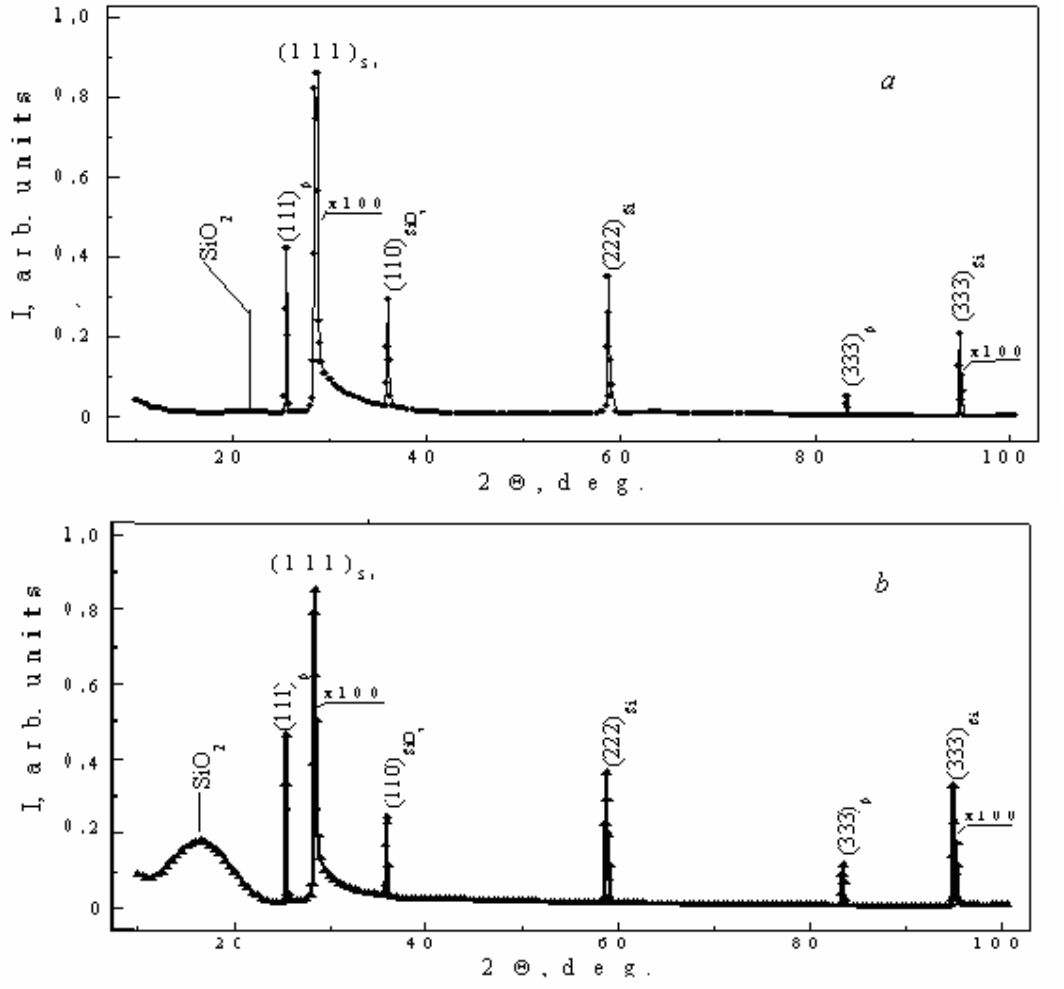


Рис. 2. Рентгенограммы ростового *n*-Si (*a*) и нейтронно-трансмутационного *n*-Si(NDS) (*b*) монокристаллического кремния.

Из рис. 2 видно, что на дифракционных картинах присутствуют несколько структурных рефлексов селективного характера с различной интенсивностью и диффузным отражением в малых углах рассеяния. Анализ показал, что поверхность монокристалла кремния соответствует кристаллографической плоскости (111), что подтверждается присутствием на рентгенограммах интенсивных структурных линий различного порядка от решетки кремния: линии $(111)_{Si}$ с d/n = 0.3121 (2θ = 28.7º), $(222)_{Si}$ с d/n = 0.1568 (2θ = 58.9º) и $(333)_{Si}$ с d/n = 0.1046 нм (2θ = 94.9º).

Бета (β)-составляющая структурной линии первого порядка $(111)_{Si}$ проявляется при угле рассеяния 2θ=25.8º, а третьего порядка $(333)_{Si}$ при угле 2θ=83.7º. Большая

интенсивность и узкая ширина дифракционного отражения $(111)_{Si}$ и $(333)_{Si}$ свидетельствуют о высоком совершенстве кристаллической решетки исходных монокристаллов. Экспериментальное значение параметра решетки монокристаллов составило для (*n*-Si) a_s=0.54265 нм и (*n*-Si(NDS)) a_s=0.54377 нм, что сравнимо с табличным значением a_{Si}=0.54307 нм [7].

Присутствие запрещенного отражения $(222)_{Si}$ в дифракционной картине возможно связано с возникновением локального микроискажения, обусловленного неоднородным распределением кислорода в решетке кремния. Это предположение подтверждается также разницей отношения интенсивности запрещенного отражения $(222)_{Si}$ к интенсивности основного пика $(111)_{Si}$: $I(222)/I(111)=1.94\times10^{-2}$, т.е. это значение значительно больше, чем 10^{-4}, соответствующее равномерному распределению кислорода в решетке кремния [8]. Такое неоднородное распределение может быть обусловлено большой разницей ионного радиуса кислорода (r_O^{2-}=0.140 нм) по сравнению с кремниевым (r_{Si}^{4+}=0.042 нм), при этом ионы кислорода энергетически предпочтительно размещаются в дефектоспособных областях (ДСО) решетки монокристалла, то есть на дислокациях, границах раздела и стыках. Поэтому в этих местах не исключено образование пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии с последующим образованием преципитатов кислорода [8].

В ДСО химические связи между атомами могут быть не насыщенными, узлы имеют высокие потенциалы, и часть узлов может находиться в несколько смещенном от их идеальных положении по сравнению с аналогичными узлами в объеме кремния соответствующей кубической симметрии. Эти факторы способствуют формированию структурных фрагментов с низкой симметрией (в данном случае SiO_2) в приповерхностных и приграничных слоях раздела монокристалла, состоящих из собственных кремниевых и кислородных атомов. Об этом свидетельствует присутствие на рентгенограмме с заметной интенсивностью селективного рефлекса (110) с d/n=0.2495 нм (2θ=36.0º), вызванного примесной фазой, SiO_2, кремния. Селективность этого рефлекса указывает об образовании кристаллического состояния фазы диоксида кремния SiO_2 (см. рис. 2*a*,*b*). Характерные размеры структурных фрагментов примесной фазы составляют ~80±3 нм, то есть они являются нанокристаллитами. Плоскости (110) нанокристаллитов примесной фазы оказались более сопряженными с плоскостями (111) монокристаллического кремния.

Заниженное значение интенсивности структурного рефлекса (110) на 12% в случае *n*-Si(NDS) по сравнению с интенсивностью этой же линии для ростового кристалла, видимо, связано с двумя причинами: либо недостаточным образованием пересыщенного твердого раствора кислорода в трансмутационном кремнии, либо частичным распадом пересыщенного твердого раствора. Как следствие этих факторов, основная доля кислорода остается в междоузлиях матричной решетки, повышая уровень неупругого фона на рентгенограммах образцов *n*-Si(NDS), что и наблюдается в эксперименте.

Кроме того, на рентгенограммах нелегированных монокристаллов *n*-Si и *n*-Si(NDS) в малых углах рассеяния соответственно 2θ≈17.6º и 2θ≈16.7º наблюдается широкое диффузное отражение (см. рис. 2). Слишком широкая ширина этого отражения свидетельствует, что вызванные структурные фрагменты имеют малые размеры, химические связи между ними не насыщены и в их

расположении отсутствует дальний порядок. Характерные размеры этих фрагментов составляют ~1±0.1 нм для *n*-Si и для *n*-Si(NDS).

На рис. 3 представлены рентгенограммы легированного медью ростового *n*-Si<Cu> и нейтронно-трансмутационного *n*-Si<Cu>(NDS). Из рис. 3 видно, что рентгенограммы образцов *n*-Si<Cu> и *n*-Si<Cu>(NDS) почти полностью совпадают между собой, за исключением образцов с несколько завышенным значением интенсивности диффузного отражения в средних углах рассеяния и уровнем неупругого фона для *n*-Si<Cu>(NDS).

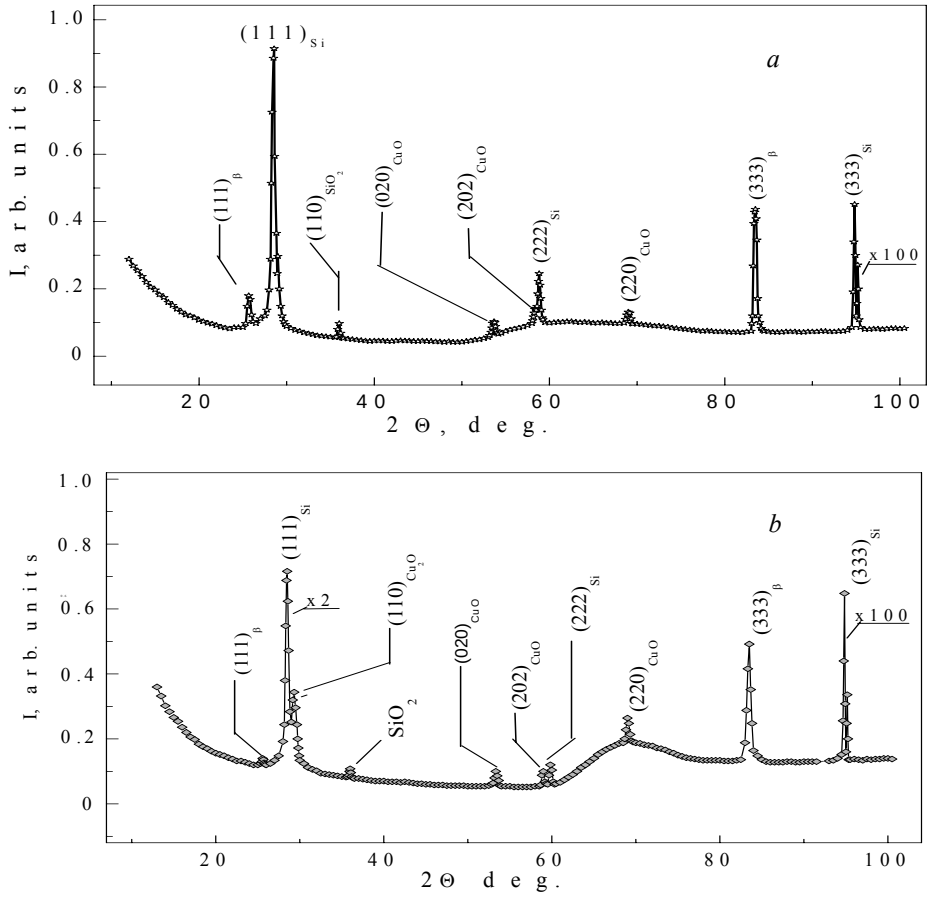


Рис. 3. Рентгенограммы легированного медью ростового *n*-Si<Cu> (*a*) и нейтронно-трасмутационного *n*-Si <Cu>(NDS) (*b*) монокристаллического кремния.

Сравнение рентгенограмм легированных медью образцов (рис. 3*a*,*b*) с рентгенограммами нелегированных (рис. 2*a*,*b*) показало следующие отличия: в образцах *n*-Si<Cu> и *n*-Si<Cu>(NDS) наблюдалось уменьшение интенсивности рефлекса (110) примесной фазы кристаллического кварца SiO_2, более чем в 6 раз, по сравнению с интенсивностью этого рефлекса в нелегированных образцах. Аналогичная картина наблюдается и для интенсивности запрещенного отражения $(222)_{Si}$ в образце *n*-Si(NDS) по сравнению с интенсивностью этого рефлекса в образцах *n*-Si. Средний уровень неупругого фона в образцах *n*-Si<Cu> и *n*-Si<Cu>

(NDS) более высокий и имеет немонотонный характер относительно ровного уровня фона в нелегированных образцах. В средних углах рассеяния (2θ≈50–80º) на рентгенограммах *n*-Si<Cu> и *n*-Si<Cu>(NDS) наблюдается широкое диффузное отражение и четко выделяются три селективных рефлекса со слабой интенсивностью при углах рассеяния 2θ=53.4° (*d*/*n*=0.1658 нм), 2θ=58.9° (*d*/*n*= 0.1568 нм), 2θ=69.0° (*d*/*n*=0.1361 нм). Кроме того, еще одна селективная структурная линия при 2θ = 29.0° (*d*/*n*=0.3079 нм) наблюдается рядом с основным отражением $(111)_{Si}$ матричной решетки со стороны большого угла рассеяния.

Селективный характер основных структурных рефлексов типа {HHH} (где H =1, 2, 3) показывает достаточную степень совершенства кристаллической решетки легированных образцов *n*-Si<Cu> и *n*-Si<Cu>(NDS). Немонотонный характер уровня неупругого фона и наличие диффузных отражений в средних углах рассеяния на рентгенограммах легированных образцов свидетельствуют о неоднородном распределении легированных (медных) и фоновых (кислородных) примесей в матричной решетке кремния. Наличие существенной разницы ионных радиусов атомов кремния, кислорода и меди (r_{Cu}^{2+}=0.072 нм) с учетом значительной химической активности меди к кислороду [9] позволяет предположить, что часть атомов кремния замещается на атомы меди в ДСО решетки кремния. Уменьшение интенсивности дифракционного отражения (110) примесной фазы SiO_2 также связано с искажением ее решетки вследствие частичного замещения молекулы SiO молекулами CuO. С другой стороны, все эти факторы, связанные с образованием нестабильных пересыщенных твердых растворов в приповерхностных и приграничных слоях раздела монокристалла в процессе легирования и частичным распадом их с формированием новых структурных фрагментов (Cu_2O и CuO), состоящих из легированных и фоновых атомов примесей (см. рис. 3), должны привести к повышению уровня неупругого фона на рентгенограммах легированных образцов.

Известно, что преципитаты кислорода в кремнии вокруг себя могут создавать локальные упругие напряжения, величина которых достаточна для того, чтобы притягивать быстродиффундирующие примеси, в частности, медь, при температурах диффузии и инициировать процессы их выделения в виде кластеров или наночастиц в сочетании с другими примесями [2-4, 10-12]. Свидетельством этого служит присутствие широкого диффузного отражения со слабой интенсивностью в средних углах рассеяния при 2Θ≈63.4° (*d*/*n*≈0.1467 нм) для образцов *n*-Si<Cu> (рис. 3*a*). В образцах *n*-Si<Cu>(NDS) этот диффузный максимум проявляется более интенсивно и наблюдается при 2Θ≈69.0° (*d*/*n*≈0.1361 нм) (рис. 3*b*). Характерные размеры этих структурных фрагментов составляют 0.5±0.1 нм для *n*-Si<Cu> и 0.9±0.1 нм для *n*-Si<Cu>(NDS). Кроме того, над уровнем этого широкого максимума четко выделяются три сравнительно узких структурных рефлекса со слабой интенсивностью (рис. 3*a*,*b*). Анализ природы этих структурных линий показал, что все эти рефлексы вызваны медь-кислородными преципитатами (нанокристаллитами) в кремнии в форме CuO в моноклинной симметрии со средним характерным размером L_{CuO}≈14±1.5 нм в случае *n*-Si<Cu> и L_{CuO}≈18±1.5 нм для *n*-Si<Cu>(NDS). Эти селективные рефлексы имеют дифракционные индексы соответственно $(020)_{CuO}$, $(202)_{CuO}$ и $(220)_{CuO}$. Экспериментальные значения параметров решетки нанокристаллитов CuO в двух типах легированных образцов

составляют a_{exp}=0.4573, b_{exp}=0.3413, c_{exp}=0.5239 нм и β=98.9°, что несколько отличается от табличных (a_{tab}=0.4662, b_{tab}=0.3417, c_{tab}=0.5118 нм и β=99.85° [7]). Удельный объем примесной фазы CuO составляет V_{CuO}≈0.0808 нм^3, что в два раза меньше, чем удельный объем кремния V_{Si}≈0.160 нм^3. Видимо, разница в величине удельного объема является одним из стимулирующих факторов формирования наночастицы оксида меди в кремниевой среде.

На рентгенограммах легированных образцов (рис. 3*b*) на правых плечах структурной линии (111) четко выделяется селективный рефлекс с заметной интенсивностью при 2Θ=28.95° (d/n=0.3045 нм). Анализ показал, что этот рефлекс имеет дифракционный индекс (110) и вызван медь-кислородными преципитатами в кремнии в форме Cu_2O кубической симметрии со средним характерным размером L_{Cu_2O}≈17.5±1.5 нм. Экспериментальное значение параметра решетки нанокристаллитов Cu_2O в легированных *n*-Si<Cu> и *n*-Si<Cu>(NDS) составляет a_{exp}≈0.4306 нм, что несколько меньше, чем табличные a_{tab}=0.4263 нм [7].

Кроме того, на рентгенограммах легированных медью образцов Si<Cu> и *n*-Si<Cu>(NDS) не наблюдается диффузного отражения в малых углах рассеяния (2Θ≈21.6°) (рис. 3*a*,*b*), характерного для нелегированных монокристаллов кремния (рис. 2*a*,*b*). Причиной этого может быть удаление кислорода из поверхностного слоя кристалла наружу в виде газообразного монооксида кремния SiO в результате химической реакции SiO_2+Si=2SiO в процессе высокотемпературной диффузии [12].

Заключение. Таким образом, в зависимости от процесса легирования и скорости охлаждения медь в монокристалле кремния присутствует в трех формах: в виде междоузельных атомов в решетке кремния и в составе двух медь-кислородных нанокристаллитов типа Cu_2O и CuO. Как показало изучение энергетических спектров легированных образцов, они образуют глубокие центры, то есть их спектр имеет дискретный характер [13]. При этом не исключено, что формированные примесные уровни в *n*-Si<Cu> обусловлены медь-кислородными нанокристаллитами в запрещенной зоне монокристалла кремния, подобно междоузельным атомам меди. Такое предположение хорошо согласуется с экспериментальными результатами двух независимых методик: рентгеноструктурного анализа и измерения параметра примесного центра меди методом DLTS.

Из литературных данных известно, что в решетке кремния междоузельные атомы меди обычно находятся в тетраэдрических порах и окружены четырьмя атомами кремния, но не связаны химически ни с одним из них. Из-за отсутствия химической связи между атомами кремния и меди для ионизации атомов меди в таком окружении необходима небольшая дополнительная энергия. Поэтому можно приписать 0.24 эВ примесного уровня в запрещенной зоне кремния к междоузельному атому меди. Медь-кислородные нанокристаллиты типа Cu_2O (куприт) имеют кубическую симметрию, параметр решетки a_{exp}≈0.4306 нм. Cu_2O представляет собой полупроводник *p*-типа проводимости с шириной запрещенной зоны в диапазоне 1.81–2.23 эВ [14]. В куприте каждый атом меди химически связан с двумя атомами кислорода (координационное число КЧ=2), а каждый атом кислорода с четырьмя атомами меди (КЧ=4). Другой модификацией оксида меди является узкозонный (E_g=1.2 эВ) полупроводник тоже *p*-типа проводимости CuO (тенорит) [15], кристаллическая решетка которого моноклинная, низко симметричная по сравнению с кубической. Параметры решетки a_{exp}=0.4573, b_{exp}=

0.3413, c_{exp}=0.5239 нм и β=98.9°. В тенорите каждый атом меди окружен четырьмя атомами кислорода, образующими плоский прямоугольник с размерами 0.262 и 0.288 нм. Расстояние Cu-O=0.1954 нм. Каждый атом кислорода также окружен четырьмя атомами меди (КЧ=4), образующими искаженный тетраэдр с теми же расстояниями Cu-O. Согласно работе [16], если ширина запрещенных зон примесных соединений $E_{g,\mathrm{I}}$ меньше, чем ширина запрещенной зоны базового монокристалла $E_{g,\mathrm{Si}}$, то их уровни находятся в пределах $E_{g,\mathrm{Si}}$. Если $E_{g,i}>E_{g,\mathrm{Si}}$, то их уровни располагаются в валентной зоне, и они являются валентно-зонными примесями. В силу перечисленных причин, обнаруженные методом DLTS два акцепторных глубоких энергетических уровня меди 0.4 и 0.53 эВ в монокристалле кремния можно отнести к двум нанокристаллическим модификациям оксида меди.

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных показано образование медь-кислородных нанокристаллитов в легированных монокристаллах кремния и возможность формирования ими примесных уровней в запрещенной зоне кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Герасименко, Ю. Пархоменко. Кремний – материал наноэлектроники. Мир материалов и технологий (Москва, Техносфера, 2007).
2. Н.А. Ярыкин, J. Weber, ФТП **47**, № 2, 239 (2013).
3. О.В. Феклисова, Е.Б. Якимов, ФТП **49**, № 6, 732 (2015).
4. М. Каримов, Ш. Махкамов, Н.А. Турсунов, С.А. Бакиев, Ш.А. Махмудов, А.Р. Саттиев, Ф.С. Акрамов, Известия ВУЗов, физика **57**, № 1, 57 (2014).
5. В.И. Фистуль. Атомы легирующих примесей в полупроводниках (состояние и поведение) (Москва, Физматлит, 2004).
6. М.К. Бахадирханов, И.Б. Ортиков. Малый энциклопедический справочник по полупроводниковым материалам (Ташкент, ТашГУ, 2006).
7. С.С. Горелик, Л.Н. Росторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электронографический анализ. Приложения (Москва, Металлургия, 1970).
8. P.I. Baranski, V.M. Babich, N.P. Baran, Yu.P. Dotsenko, V.B. Kovalchuk, V.A. Sherschel, Phys. Stat. Sol. (a) **78**, № 2, 733 (1983).
9. М. Фримантл. Химия в действии. В 2-х частях. Пер. с англ. (Москва, Мир, 1998).
10. R.S. Newman, M.J. Binns, W.P. Brown, F.M. Livingston, S. Messoloras, R.J. Stewart, J.G. Wilkes, Physica B **116**, № 1-3, 264 (1983).
11. М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев, ФТП **32**, № 5, 513 (1998).
12. P. Gaworzewski, G. Ritter, Phys. Stat. Sol. (a) **67**, № 2, 511 (1981).
13. И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Изд. 2-е (Москва, Физматлит, 2009).
14. J.N. Tiwari, R.N. Tiwari, K.S. Kim, Progress in Material Science **57**, № 4, 724 (2012).
15. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gares, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, Advanced Materials **15**, № 5, 353 (2003).
16. М.С. Саидов, Гелиотехника № 4, 48 (2006).