

На правах рукописи

Данилов Денис Васильевич

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ
КИСЛОРОДА

Специальность
1.3.11. – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2021

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете

Научный руководитель:	Вывенко Олег Федорович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры электроники твердого тела ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург.
Официальные оппоненты:	Кведер Виталий Владимирович, академик РАН, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН), г. Черноголовка. Заморянская Мария Владимировна, Доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник (г.н.с.) - заведующий лабораторией «Диффузия и дефектообразование в полупроводниках» Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург.
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН), г.Черноголовка, Московская область

Защита состоится «__» _____ 20__ г. в ____ часов на заседании диссертационного совета ФТИ 34.01.02 по защите диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе Библиотеки Академии Наук при Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН и на сайте <http://www.rasl.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью просим направлять по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26, ученому секретарю диссертационного совета ФТИ 34.01.02 Л.М. Сорокину.

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь диссертационного
совета ФТИ 34.01.02, д.ф.-м.н.

Сорокин Л.М.

Актуальность работы

Кремний является основным элементом современной микроэлектроники и фотовольтаики. В качестве сырья для промышленного производства пластин кремния используется диоксид кремния в силу его распространённости в природе, и, как следствие, низкой стоимости. В связи с этим одной из самых распространённых примесей промышленно изготавливаемых монокристаллов кремния является кислород. В зависимости от типа обработки и очистки промышленных пластин концентрация кислорода может варьироваться от 10^{15} см^{-3} до предела растворимости кислорода в расплаве кремния (10^{18} см^{-3}). Находясь в решетке кремния в междоузельном положении атомы кислорода электрически неактивны, однако при формировании комплексов с собственными точечными дефектами и другими атомами примеси кислород способен в значительной степени влиять на электрические и люминесцентные свойства изготавливаемых пластин.

Одними из самых распространённых кислородсодержащих комплексов в кремнии являются кислородные преципитаты (КП). Представляющие из себя объёмные формирования оксидов кремния внутри пластин они, как было показано, обладают значительным геттерирующим эффектом (способностью захватывать внешние примесные атомы). Благодаря этому свойству данные комплексы активно используют в современной микроэлектронике для очистки рабочей области пластин от инородных загрязнений. В то же время в солнечной энергетике процесс изготовления кремниевых солнечных элементов непроизвольно сопровождается возможностью формирования КП вследствие (использования в технологическом процессе) влияния повышенных температур. Сформированные КП, как и другие дефектные комплексы, неизбежно ведут к ухудшению эффективности преобразования энергии в солнечных элементах вследствие высокой рекомбинационной активности. Таким образом, увеличение эффективности работы кремниевых солнечных элементов, а также улучшение технологий очистки рабочей области пластин для микроэлектронных устройств напрямую связаны с исследованиями свойств КП.

Активные исследования свойств КП в кремнии показали их влияние на механические, электрические и люминесцентные характеристики пластин кремния. Было показано, что вследствие больших пространственных размеров элементарной ячейки оксида кремния в сравнении с чистым материалом, кислородные преципитаты формируют область механических напряжений сжатия вокруг себя, и, в некоторых случаях могут приводить к формированию дислокационных петель [1, 2]. Дислокации, окружающие КП, приводят к дополнительным трудностям в исследовании последних в силу необходимости разделения вкладов при изучении люминесцентных и электрофизических характеристик. В 1986 было показано [3], что КП, сформированные при 900°C отжиге кислородсодержащего кремния, формируют протяжённое распределение энергетических состояний в запрещенной зоне кремния, которое авторы связывали с интерфейсом преципитат/ кремний. Позже было показано, что КП могут служить источником ряда других глубоких уровней (ГУ) в запрещенной зоне: $E_C - 0.25 \text{ eV}$, $E_V + 0.3 \text{ eV}$ [4]; $E_C - 0.43 \text{ eV}$, $E_C - 0.17 \text{ eV}$ [5, 6]. Недавние детальные исследования ГУ, формируемых при изменении температуры термообработки свыше 800°C кислородсодержащего кремния показали присутствие ГУ [7]: $E_C - 0.17 \text{ eV}$, $E_C - 0.44 \text{ eV}$, $E_C - 0.52 \text{ eV}$, которые были отнесены к протяженным дефектам, вызванным процессом роста КП.

Широкий спектр экспериментально получаемых характеристик связан не только с влиянием сопутствующих КП дислокационным дефектам, но и со сложной внутренней структурой КП. Согласно последним экспериментальным результатам [8-10] состав КП неоднороден: внутреннее SiO_2 ядро окружено тонкой SiO_x ($x \sim 1$) оболочкой. Несмотря на большое количество проведенных исследований особенности роста КП, связь их внутренней структуры с электрическими характеристиками, а также механизм их зарождения и их свойства на ранних стадиях развития до сих пор остаются без должного внимания. Изучение данных особенностей требует использования большого числа как электрофизических экспериментальных методов, так и методов изучения внутренней структуры, что, как следствие, требует формирования однородной дефектной структуры высокой плотности по всей поверхности пластины, для чего в данной работе была использована методика ионной имплантации. Благодаря возможности создания концентрации примеси выше предела её растворимости в расплаве кристалла, точному контролю залегания примесных атомов на заданной глубине пластины, а также возможностью изучения влияния собственных точечных дефектов (СТД) в процесс формирования и роста КП данная методика позволяет проводить исследования полным комплексом используемых в данной работе методов.

Таким образом, **цель** данной работы: выявление особенностей электрофизических и рекомбинационных характеристик кислородных преципитатов и сопутствующих дефектов, а также установление закономерностей их образования в имплантированном ионами кислорода кремнии в результате термообработок при высоких ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) и промежуточных ($\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурах.

Задачи диссертационной работы

- 1) Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) определить вид, размеры и пространственное распределение протяженных дефектов, сформированных в кремнии в результате имплантации ионов кислорода и последующих термообработок.
- 2) Провести исследования имплантированных образцов методами емкостной и токовой спектроскопии объемного заряда и на основании установленных корреляций со структурными данными определить характерные электрофизические и люминесцентные свойства, присущие кислородным преципитатам в кремнии.
- 3) Установить закономерности изменения электрофизических свойств и размеров кислородных преципитатов в результате проведения термообработок в широком интервале температур ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$), в том числе многостадийных, используемых в производстве микроэлектронных устройств.

Научная новизна

- 1) Впервые прямыми измерениями показано, что кислородные преципитаты обладают встроенным положительным зарядом, величина которого уменьшается обратно пропорционально увеличению их размеров, варьируемых выбором температуры пост-имплантационного отжига.
- 2) Впервые установлено, что результатом многостадийного отжига имплантированного кислородом кремния является формирования слоя крупных (до 50 нм) кислородных преципитатов на тыльной зоне имплантированного слоя, пространственно отделенного от области структурных дефектов, что позволяет выделить вклады

электрических и люминесцентных сигналов от указанных двух типов протяженных дефектов.

3) Установлено, что в результате низкотемпературного отжига (700 °С) кремния, подверженного имплантации ионов кислорода, на тыльной стороне области имплантации образуется плотный слой наноразмерных дефектов, проявляющих акцепторные свойства и характеризующихся необычным поведением сигналов токовой и емкостной релаксационных спектроскопий.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы

Теоретическая и практическая значимость состоит в получении новых фундаментальных данных об электронных свойствах и процессах образования кислородных преципитатов, широко используемых в технологии современной кремниевой микроэлектроники в качестве очистителей активной зоны полупроводниковых устройств.

Установленный факт уменьшения встроенного положительного заряда кислородных преципитатов с увеличением размера дает возможность делать оценки их рекомбинационной активности в кремнии электронной и дырочной проводимости, что может быть использовано для совершенствования технологии получения высокоэффективных преобразователей солнечной энергии в электрическую.

Предложенная методика разделения вкладов каналов излучательной рекомбинации, основанная на комбинации двух взаимодополняющих типов возбуждения - токовой инжекции из р-п перехода и электронным пучком сканирующего электронного микроскопа- может быть использована для исследования полупроводниковых структур с неоднородным по глубине дефектным составом.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью при повторно проводимых измерениях, идентичностью характеристик образцов, подверженных схожими условиями термообработки, а также внутренней согласованностью результатов, полученных разными методами исследования. Полученные результаты полностью коррелируют с известными литературными данными. В частности показанная локализация заряда на оболочках преципитатов полностью коррелирует с последними данными исследования внутренней структуры, показавшими формирование молекул совершенно другой стехиометрии на оболочке преципитатов.

Положения, выносимые на защиту

1. Установленные корреляции между пространственным распределением протяженных дефектов по глубине в имплантированном слое и профилями распределения положительного заряда, сигналов релаксационной спектроскопии глубоких уровней и спектральных особенностей люминесценции позволяют выделить характерные свойства кислородных преципитатов.

2. Кислородные преципитаты обладают встроенным положительным зарядом, величина которого варьируется при изменении температуры постимплантационного отжига и уменьшается обратно пропорционально увеличению их размеров, что объясняется локализацией этого заряда в оболочках преципитатов, обладающих нестехиометрическим составом.

3. Кислородные преципитаты, размерами нескольких десятков нанометров характеризуются широкой люминесцентной полосой в энергетическом диапазоне 0,82 эВ

– 0,87 эВ, в то время как кислородные агломераты, декорирующие дислокации, характеризуется относительно узкой люминесцентной линией 0,79 эВ.

4. Наноразмерные дефекты, образующиеся в плоском слое на тыльной стороне области имплантации в результате низкотемпературного отжига (700 °С), проявляют акцепторные свойства и характеризуются необычным поведением сигналов токовой и ёмкостной релаксационной спектроскопий.

Апробация работы

Основные результаты данной работы были доложены на следующих российских и международных конференциях:

1) Лошаченко А.С., **Данилов Д.В.**, и др., «Электрически активные центры в кремнии n- типа, имплантированном ионами кислорода» в сборнике тезисов докладов «X Конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2014»», Иркутск, 2014, р. 148.

2) **D. V. Danilov**, O. F. Vyvenko, et al., «Electrical characterization and defect-related luminescence in oxygen implanted silicon» в сборнике «Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology XVI (GADEST 2015)», Bad Staffelstein, Germany, 2015, p. 368.

3) **D. Danilov**, O. Vyvenko, N. Sobolev, A. Loshachenko "Luminescent and electrical properties of oxygen-implanted silicon" в сборнике «Gettering and Defect Engineering In Semiconductor Technology XVII (GADEST 2017)». XVIIth International Biannual Meeting, Lopota resort, Kacheti, Georgia, 2017, p. 89.

4) **D. Danilov**, O. Vyvenko, A. Loshachenko, N. Sobolev «Combined TEM/spectral luminescence study of defects in oxygen implanted silicon» в сборнике «Microscopy Conference (MC2017)». Microscopy Conference 2017, Lausanne, Switzerland, 2017, pp. 52-53.

5) **D. Danilov**, O. Vyvenko, M. Trushin, A. Loshachenko and N. Sobolev «Oxygen precipitate positive charge evolution upon annealing of oxygen implanted silicon» в сборнике «19th International Conference on Extended Defects in Semiconductors 2018», EDS 2018, Greece, Thessaloniki, 2018.

6) **Данилов Д.В.**, Лошаченко А.С., Вывенко О.Ф., Соболев Н.А., «ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КИСЛОРОДНЫХ ПРЕЦИПИТАТОВ В КРЕМНИИ» в сборнике тезисов докладов «XII Конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2018»», Черноголовка, 2018, р. 41.

7) **D.V. Danilov**, O.F. Vyvenko and N.A. Sobolev «Peculiarity of electric properties of oxygen implanted silicon at early precipitation stages» в сборнике «Gettering and Defect Engineering In Semiconductor Technology XIX (GADEST 2019)», Zeuthen, Germany, 2019.

8) **Данилов Д.В.**, Вывенко О.Ф., Лошаченко А.С., Соболев Н.А., «ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ С ГЛУБОКИХ УРОВНЕЙ НАНОДЕФЕКТОВ В ИМПЛАНТИРОВАННОМ КИСЛОРОДОМ КРЕМНИИ» в сборнике тезисов докладов «XXI Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 2019.

Соискатель является соавтором 19 печатных статей, рецензируемых Web of Science и Scopus, 5 из которых по теме диссертации:

[1] **D.V. Danilov**, O.F. Vyvenko, N.A. Sobolev, V.I. Vdovin, A.S. Loshachenko, E.I. Shek, P.N. Aruev, V.V. Zabrodskiy, Solid State Phenom, 242 (2015) 368-373.

[2] Н.А. Соболев, **Д.В. Данилов**, О.В. Александров, А.С. Лошаченко, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, Е.И. Шек, И.Н. Трапезникова, ФТП, 49 (2015) 406-408.

[3] **D. Danilov**, O. Vyvenko, A. Loshachenko, B. Ber, D. Kasantsev, N. Sobolev, Phys. Status Solidi C, 14 (2017) 1700114.

[4] **D. Danilov**, O. Vyvenko, M. Trushin, A. Loshachenko, N. Sobolev, J. Phys.: Conf. Ser, 1190 (2019) 012016.

[5] **D. Danilov**, O. Vyvenko, A. Loshachenko, N. Sobolev, Phys. Status Solidi A, (2019).

[6] **D. Danilov**, O. Vyvenko, A. Loshachenko, N. Sobolev, Peculiarities of electron emission from high-density deep levels of nanodefects in oxygen-implanted silicon, J. Phys.: Conf. Ser, 2020, 1482, p. 012003.

Основные результаты, включенные в диссертацию

1) Выпускная квалификационная работа «Емкостная спектроскопия локальных электронных состояний дефектов в имплантированном кремнии» Данилова Д.В., написанная по окончании обучения в бакалавриате СПбГУ, на соискание степени бакалавра физики.

2) Выпускная квалификационная работа «Электрофизические и рекомбинационные свойства дефектов в кремнии, имплантированном кислородом» Данилова Д.В., написанная по окончании обучения в магистратуре СПбГУ, на соискание степени магистра физики.

3) Выпускная квалификационная работа «Электрофизические и рекомбинационные свойства дефектов в кремнии, имплантированном ионами кислорода» Данилова Д.В., написанная по окончании обучения в аспирантуре СПбГУ, на соискание степени преподавателя-исследователя.

Личный вклад автора

Изготовление Шоттки-контактов к имплантированным кремниевым пластинам, проведение всех измерений электрических (DLTS, I-DLTS, C(V), G(V), I(V), C(T)) характеристик, а также их полная обработка, написание научных статей и тезисов конференций проводились непосредственно автором данной работы. Измерение карт рекомбинационной активности, спектров катодо- и электролюминесценции было выполнено автором на микроскопе Supra 40 VP на базе Ресурсного центра МРЦ по направлению «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ. Изготовление фольг поперечных, а также проведение исследований просвечивающей электронной микроскопии также выполнялось лично автором на микроскопе Libra 200 FE на базе Ресурсного центра МРЦ по направлению «Нанотехнологии».

Имплантированные кислородом и отожженные пластины кремния для образцов I серии вместе с созданными на базе аналогичных структур p-n переходы для образцов II серии были предоставлены сотрудниками лаборатории «Твердотельной электроники» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук Соболевым Н.А. и Шек Е.И. Параллельно ПЭМ исследования образцов II серии проводились сотрудником ИФП СО

РАН Вдовиным В.И., результаты которых также вошли как в статьи, указанные в апробации работы, так и в данную диссертацию.

Обсуждение полученных результатов, составление моделей и расчетов производилось автором совместно с сотрудниками МРЦ по направлению «Нанотехнологии», в частности Лошаченко А.С., Медведевым О.С., сотрудниками кафедры «Электроники твердого тела» СПбГУ, в частности Бондаренко А.С., Трушиным М.В., Петровым Ю.В. под непосредственным руководством научного руководителя, д.ф.-м.н., проф. Вывенко О.Ф.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений, благодарностей и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 136 страниц с 43 рисунками и 2 таблицами. Список литературы включает 252 наименования.

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы представленной диссертационной работы, определена цель и сформулированы задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы научные положения, выносимые на защиту и изложена апробация работы.

Глава 1 посвящена обзору строения алмазоподобной решётки кремния, а также свойствам присутствующих в ней примесных кислородсодержащих дефектов и дефектов дислокационного типа. В начале главы рассматриваются типы дислокаций и механизмы их формирования в алмазоподобной структуре, энергетические уровни, формируемые дислокациями в запрещенной зоне кремния и рекомбинационные характеристики дислокаций. Далее в главе обсуждаются свойства, особенности формирования и внутренняя структура кислородсодержащих комплексов в кремнии: термодоноров, новых доноров и кислородных преципитатов. Отдельному рассмотрению подверглись их электрические и люминесцентные характеристики. Последний раздел главы посвящен описанию методике ионной имплантации кислорода в кремний. Отдельно рассматривается распределение радиационных дефектов при ионной имплантации и влияние постимплантационного отжига на внутреннюю структуру и свойства, как дефектов дислокационной природы, так и дефектов примесного типа. В конце первой главы приводятся выводы к главе, исходя из чего формируется цель работы и задачи исследования.

Глава 2 посвящена описанию теории используемых в работе экспериментальных методик исследования. Вначале приведены основы электрических методов характеристики полупроводниковой структуры на основе рассмотрения свойств контакта металл-полупроводник. Среди них помимо анализа вольт-фарадных характеристик (ВФХ) особому вниманию подверглись методы релаксационной спектроскопии глубоких уровней: нестационарная емкостная (DLTS) и токовая (I-DLTS) спектроскопия. После электрических методов приводится описание методов электронной микроскопии. Описание просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) включает в себя не только основы взаимодействия ускоренных электронов с веществом, но и описание особенностей формирования контрастов, присутствующих на ПЭМ изображениях, которые будут впоследствии представлены в данной исследовательской работе. Далее идет описание сканирующей электронной микроскопии и метода тока, наведенного электронном

пучком (ЕВІС). Заканчивается описание методов электронной микроскопии обзором методов исследования люминесцентных особенностей: катодо- и электролюминесценции (КЛ и ЭЛ). В конце главы делаются выводы о возможностях одновременного использования описанных методов, а также требованиях, предъявляемых при этом к исследуемым структурам.

В главе 3 изучается трансформация дефектной структуры при увеличении температуры отжига кремния, имплантированного кислородом. Исследования происходили с использованием образцов I серии, для изготовления которых пластина кремния, подверженная многостадийной имплантации была отожжена при выбранной температуре в интервале 700 °С - 1100 °С в течение 0,5 часа. Результаты ПЭМ показали, что внутренняя структура значительным образом трансформируется при увеличении температуры отжига: от точечного мелкого контраста, формируемого комплексами точечных дефектов до полных дислокаций и больших кислородных преципитатов (Рис. 1). Путем изучения набора изображений образцов, отожженных в интервале температур 800 °С – 1100 °С было показано, что радиус кислородных преципитатов линейно растет с температурой отжига.

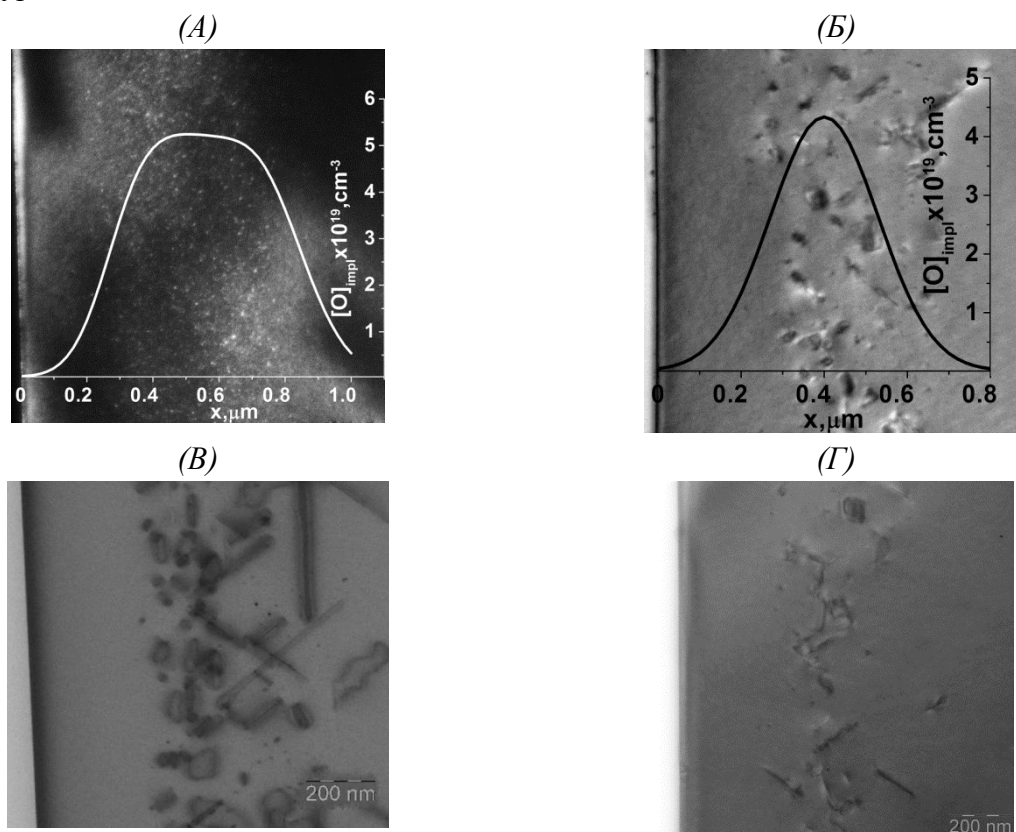


Рис. 1 ПЭМ изображения дефектной структуры образцов кремния имплантированных ионами кислорода. (А) Темнопольное и (Б) светопольное изображения образцов, отожженных при 700 °С 800 °С соответственно с расчетными профилями распределения ионов кислорода. (В) и (Г) Светопольные изображения образцов, отожженных при 950 °С и 1100 °С соответственно.

Далее в главе приводятся экспериментальные результаты электрических измерений (Рис. 2). Согласно результатам исследования $C(V)$ характеристик, измеренных при комнатной температуре, область имплантации характеризуется положительным зарядом высокой плотности. Концентрация заряда была найдена для всех образцов из

$C^{-2}(V)$ характеристик и профилей концентрации некомпенсированных доноров. Согласно полученным результатам концентрация положительного заряда в зависимости от обратного радиуса КП хорошо аппроксимируется линейной функцией (Рис. 3), что, как было показано в работе, может указывать на локализацию заряда на оболочке преципитатов вследствие разорванных Si-O связей.

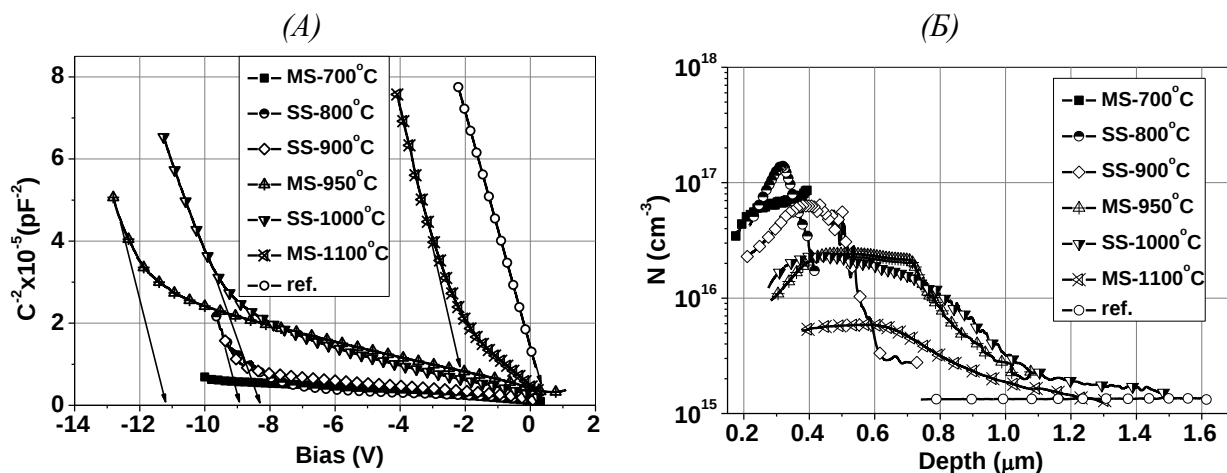


Рис. 2 (А) $C^{-2}(V)$ характеристики образцов, пересчитанные из $C(V)$, измеренные в широком диапазоне обратных смещений. (Б) Пересчитанные из $C^{-2}(V)$ характеристик профили концентрации некомпенсированных доноров. На вставке к рисунку показана зависимость концентрации положительного заряда, приведенная к полной концентрации имплантированных атомов кислорода, от обратного радиуса преципитатов.

DLTS результаты находились в согласии с другими экспериментальными результатами и показали, что изменение температуры отжига ведет к существенным различиям в формируемых распределениях глубоких уровней (ГУ). При отжигах от 800 °C до 1000 °C спектры состоят из набора неразрешенных линий, которые относятся как к состояниям кислородных преципитатов, так и дислокационных петель. ГУ в образце, отожжённом при 1100 °C, в точности соответствуют ГУ, наблюдавшимся в образце n-типа предыдущей серии, и относятся как к состояниям протяженных дефектов, так и КП.

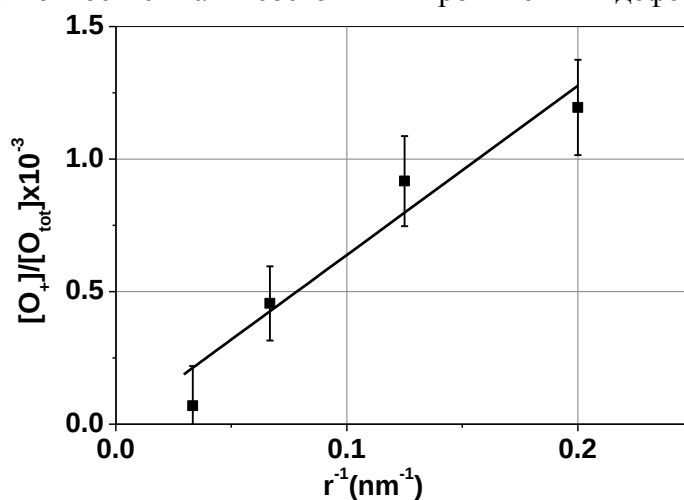


Рис. 3 Зависимость концентрации положительного заряда, приведенная к полной концентрации имплантированных атомов кислорода, от обратного радиуса преципитатов.

Экспериментальные результаты данной главы показали кардинальные изменения в свойствах дефектной структуры, сформированной под действием 700 °С отжига имплантированных образцов, температуры, соответствующей ранней стадии зарождения кислородных преципитатов. Наряду с огромным положительным зарядом в области имплантации и отсутствием дислокационных дефектов на ПЭМ изображениях анализ электрических характеристик показал формирование пространственно неоднородного распределения электрической дефектной структуры. Как следствие, **глава 4** посвящена изучению особенностей формирования кислородных преципитатов на ранних стадиях роста.

Согласно вольт-амперным характеристикам, представленным на Рис. 4 (А), уменьшение температуры до 100 К приводит к увеличению напряжения открытия диода до +4 В, что указывает на появление барьера в области имплантации, ограничивающего протекание тока вплоть до +4 В прямого смещения. Для установления свойств данного барьера были изучены температурные зависимости емкости, измеренные на частотах в диапазоне от 5 кГц до 2 МГц. Полученные зависимости показали присутствие ступеньки емкости в интервале температур (130 К – 200 К), формирующейся в результате падения измеряемой емкости структуры в несколько раз при появлении барьера. Исходя из смещения температурного положения центров ступенек, применяя методику спектроскопии адмиттанса, были вычислены энергия активации и сечение захвата процесса, ответственного за появление данной особенности, которые составили: $E_c - 0.26$ эВ, $\sigma = 10^{-15}$ см². Было показано, что изменение величины ступеньки связано с вкладом токов утечки.

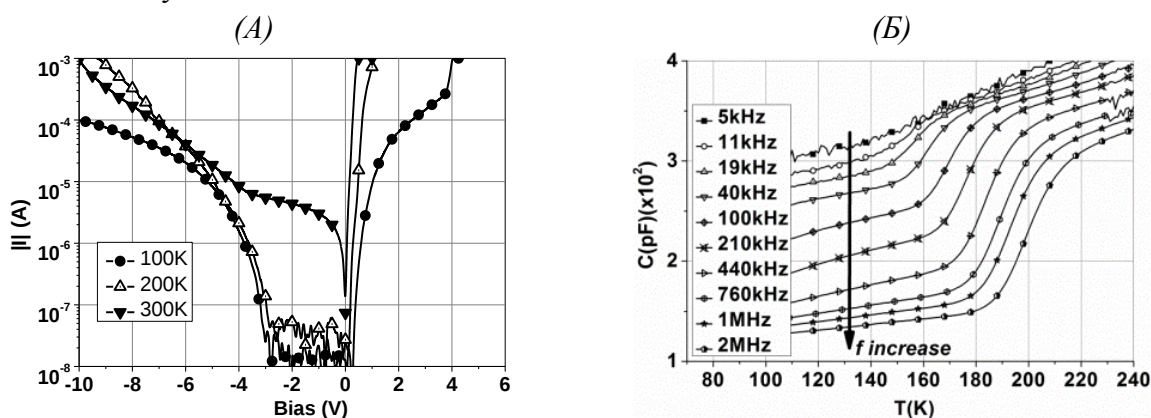


Рис. 4 (А) $I(V)$ характеристики образца, отожженного при 700 °С, измеренные при температурах 100 К, 200 К, 300 К. (Б) $C(T)$ зависимости образца, отожженного при 700 °С, измеренные в интервале частот от 5 кГц до 2 МГц при напряжении смещения -4 В.

Следующий раздел данной главы посвящен анализу глубоких уровней, присутствующих в области имплантации. Согласно результатам DLTS в верхней половине запрещенной зоны присутствуют два набора состояний: E260 и E150 (Рис. 5 (А)). Первые состояния, формирующие DLTS пик при 260 К, обладали сечением захвата $\sigma = 5 \cdot 10^{-16}$ см² и энергетически лежали вблизи середины запрещенной зоны ($E_c - 0.59$ эВ). Профиль распределения данных состояний показал, что они располагаются в приповерхностной части области имплантации.

Другой DLTS пик, ответственный за состояния E150, показал необычное поведение: увеличение сигнала и смещение DLTS пика в высокотемпературную сторону при увеличении амплитуды заполняющих импульсов. Значения энергий для данных

центров, измеренные при различных напряжениях заполняющих импульсов, варьировались вблизи значения $E_c - 0.28$ эВ, а сечения захвата лежали в диапазоне от $2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ до $5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$. Согласно приведенной зависимости величины DLTS сигнала от прикладываемых напряжений импульсов значительный рост сигнала происходит при прямых смещениях свыше 1 В. Напряжения смещения от +2 В до +4 В, соответствующие падению напряжения на барьере характеризуются шириной области обеднения 0,9 $\mu\text{м}$ – 1 $\mu\text{м}$, что, согласно расчетам, коррелирует с двойной шириной области обеднения, формируемой заполнением состояний с энергией активации 0,26 эВ, вызывающим ступеньку емкости. При этом полка на $w(V)$ характеристике при обратных смещениях, соответствующая пиннингу уровня Ферми данными состояниями, указывает на локализацию данных состояний на глубине 0,8 $\mu\text{м}$ – 0,9 $\mu\text{м}$, соответствующей задней стороне области имплантации. Полученное неоднородное распределение состава ГУ по глубине было объяснено влиянием собственных точечных дефектов при имплантации. Акцепторные состояния, локализованные на дальней от поверхности стороне области имплантации были приписаны междоузельным линейным стержневым дефектам [11-13], а глубокие состояния в приповерхностной области – комплексам междоузельных атомов [14, 15], эмитированных небольшими КП в процессе роста.

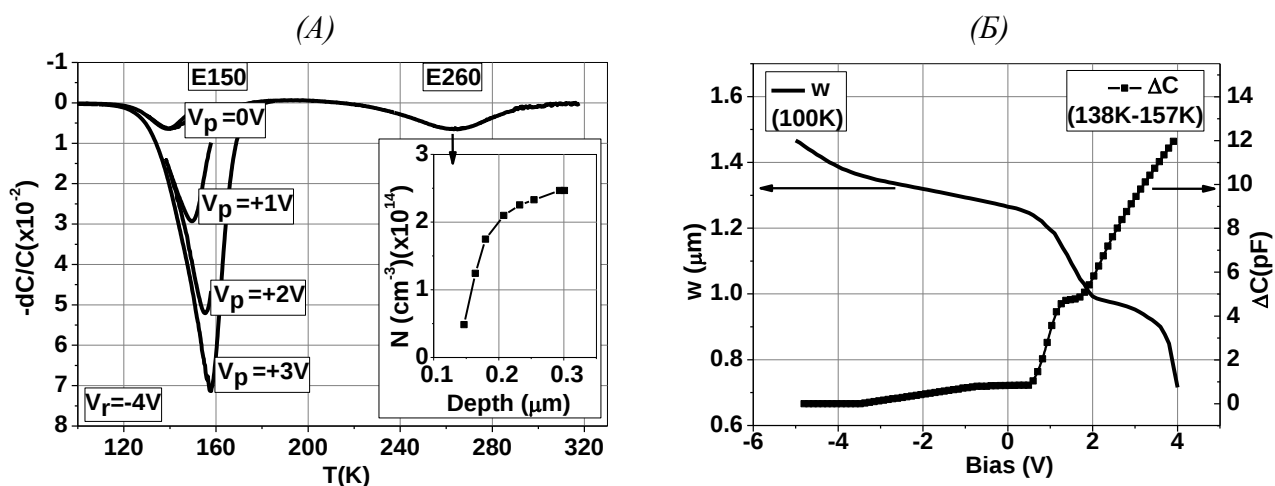


Рис. 5 (А) DLTS спектры образца MS-700 °С, представленные при окне скоростей 0.5 кГц с профилем распределения состояний DLTS пика при E260 (на вставке). (Б) Зависимость амплитуды DLTS пика при 160 К от уровня напряжения заполняющих импульсов (черные квадраты, соответствующие правой шкале) и зависимость ширины области обеднения диода, пересчитанная из значений ёмкости от приложенного смещения (черная линия, соответствующая левой шкале).

Последний раздел данной главы посвящен изучению особенностей эмиссии основных носителей с наблюдаемых акцепторных состояний. В данном разделе обсуждается влияние тока основных носителей заряда через барьер на результаты DLTS спектроскопии. Вместе с этим обсуждаются результаты токовой релаксационной спектроскопии (I-DLTS) показавшие помимо прямого протекания тока в момент эмиссии, рост интенсивности и смещение максимума сигнала в сторону высоких температур при увеличении обратного смещения (Рис. 6 (А)).

Данное поведение было объяснено влиянием токов смещения краёв области обеднения, вызванной заполнением данных состояний. При небольших обратных смещениях, когда области обеднения не перекрываются (верхнее изображение на

Рис. 8 (Б)) токи эмиссии и смещения компенсируют друг друга, как следствие, суммарный ток равен 0, что и отражает спектр на Рис. 6 (А) при $V_r = -1$ В. Увеличение обратных смещений приводит к перекрытию областей обеднения. Как следствие, в I-DLTS сигнале измеряется разностный ток смещения, $J_d - J_{d+}$, величина которого растет с ростом перекрытия. Однако время, пока барьеры остаются перекрытыми, определяет постоянную времени измеряемого процесса, которая, при увеличении смещения, будет расти, что и приводит к смещению I-DLTS пика в высокотемпературную сторону.

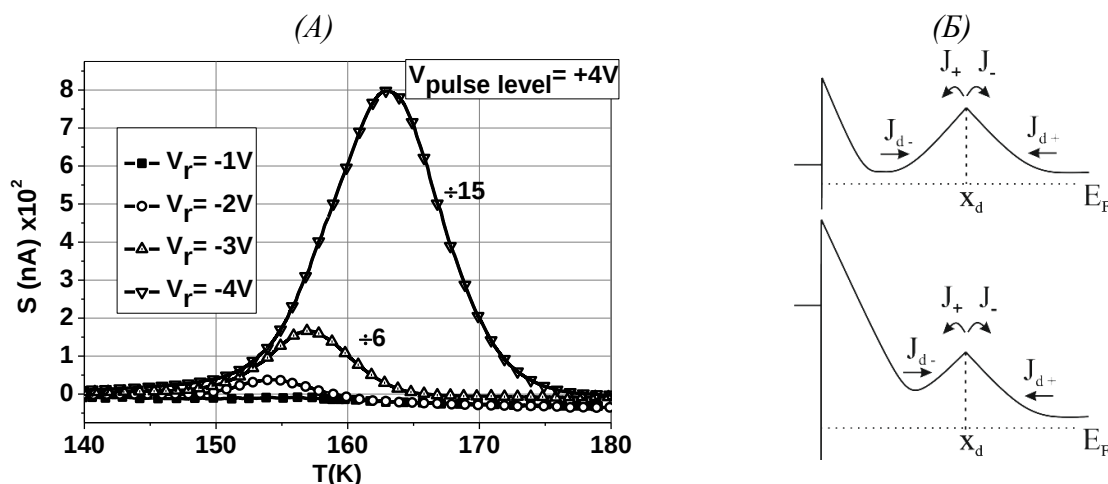


Рис. 6 (А) Спектры I-DLTS образца MS-700, измеренные при смещениях от -1 В до -4 В с напряжением заполняющих импульсов +4 В и окном скоростей 0.5 кГц.

(Б) Энергетическая зонная диаграмма Шоттки диода с плоским распределением акцепторных состояний на глубине x_d для низких (сверху) и высоких (снизу) обратных смещений.

Глава 5 посвящена изучению основных характеристик дефектов в области имплантации, образованных в процессе роста больших КП (несколько десятков нанометров). Исследования происходили с использованием образцов II серии, дефектная структура которых образована многостадийными (способствующими формированию больших КП) отжигами кремния, имплантированного кислородом.

Для изучения влияния комплексов точечных дефектов, формируемых непосредственно после имплантации, были подготовлены дополнительные образцы, включавшие первоначальный короткий 1000 °С гомогенизирующий отжиг. Результаты ПЭМ исследований показали, что область имплантации неоднородна (Рис. 7): у поверхности пластин располагаются прорастающие дислокации, вызванные механическими напряжениями при отжиге радиационных дефектов, приповерхностная область имплантации (300 нм – 700 нм) содержит большое количество структурных дефектов декорированных кислородом, задний слой имплантации содержит однородное распределение больших кислородных преципитатов.

Согласно анализу вольт-фарадных характеристик, приведенному вслед за ПЭМ результатами, области локализации структурных дефектов и КП характеризовались высокой концентрацией нескомпенсированных доноров, которые, как было предположено, вызваны присутствием кислородсодержащих комплексов. В результате в образцах п-типа образовался высоколегированный слой в приповерхностной области пластины, в то время как в образцах р-типа в приповерхностной области сформировался слой инверсной проводимости, что было подтверждено EBIC измерениями. DLTS анализ

глубоких уровней, присутствующих в области имплантации, показал, что в области локализации структурных дефектов присутствуют как дислокационные состояния так и уровни протяженных дефектов в окрестности КП, что хорошо коррелирует с результатами ПЭМ и SIMS. В области локализации слоя больших КП было обнаружено формирование протяженного распределения глубоких состояний вблизи $E_c - 0.29$ эВ и $E_c - 0.37$ эВ для образцов n-типа с гомогенизирующим отжигом (MS-n4) и без него (MS-n3) соответственно.

При этом также было замечено, что наличие 1000°C отжига в составе термообработки приводит к увеличению донорного заряда в области имплантации. Для получения дополнительной информации о природе донорных центров были проведены эксперименты по облучению образцов 30 кэВ электронами. Было показано, что электрофизические характеристики образца MS-n4, подверженного 1000°C отжигу, после облучения не изменились, однако в образце без данного отжига аналогичные характеристики после облучения значительно изменились и стали идентичны образцу MS-n4. Обнаруженные изменения электрофизических

характеристик, доказывающие принадлежность обнаруженного заряда кислородсодержащим центрам, были объяснены разрывом Si-O связей в составе кислородсодержащих комплексов и экзодиффузией кислородных атомов из объема преципитатов на интерфейс.

Следующий раздел посвящен люминесцентным особенностям образцов n-типа. Спектры электролюминесценции, измеряемые при 70 К в условиях импульсной накачки (Рис. 8 (А)), показали, что при небольших плотностях проходящего через структуру тока (менее $0,3 \text{ A/cm}^2$) в спектральном диапазоне 0,76 эВ - 0,88 эВ доминировали линии ЭЛ 0,79 эВ и D1 линия дислокационной люминесценции. Однако при увеличении накачки помимо роста интенсивности сигнала наблюдалось уширение пиков и смещение максимума люминесценции в синюю сторону.

Наблюдаемые изменения были приписаны открытию дополнительных каналов излучательной рекомбинации, локализованных на большей глубине. Учитывая высокую концентрацию КП на дальней от поверхности стороне области имплантации широкая люминесцентная полоса была приписана КП. Для подтверждения данного предположения были проведены дополнительные эксперименты по изменению типа возбуждения,

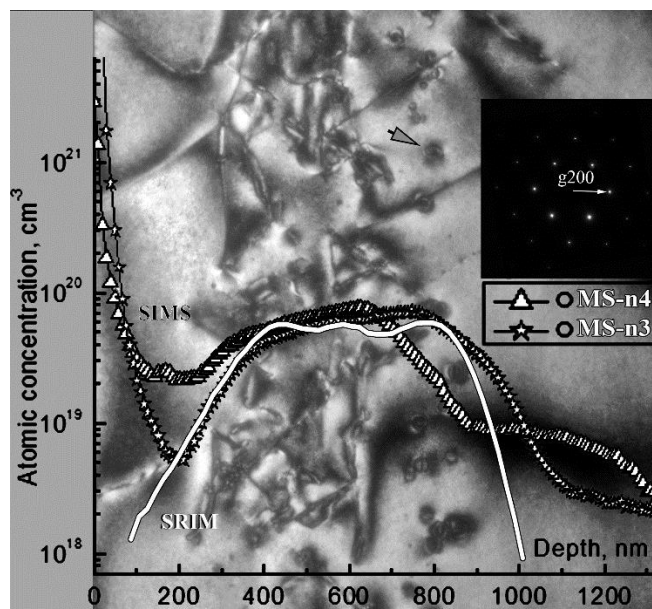


Рис. 7 Распределение кислорода на фоне темнопольного ПЭМ изображения дефектной структуры образца MS-n4. Белая линия - SRIM профиль распределения импланта. Треугольники и звездочки - SIMS профили распределения атомов кислорода для образцов MS-n4 и MS-n3 соответственно.

которые показали значительные различия в спектрах ЭЛ и КЛ (Рис. 8 (Б)). Было обнаружено, что при малых плотностях электрического тока, на спектре ЭЛ наблюдается только D1 линия дислокационной люминесценции вследствие рекомбинации носителей в области прорастающих дислокаций с невысокой концентрацией кислорода. Однако при воздействии на образец пучком электронов с энергией 30 кэВ преимущественным каналом рекомбинации являлись состояния КП вследствие генерации электрон-дырочных пар в глубине образца и диффузии неосновных носителей со стороны объема. Как результат, спектр, полученный одновременным возбуждением материала пучком электронов и импульсами тока, в точности равен алгебраической сумме спектров, полученных при отдельном типе возбуждения.

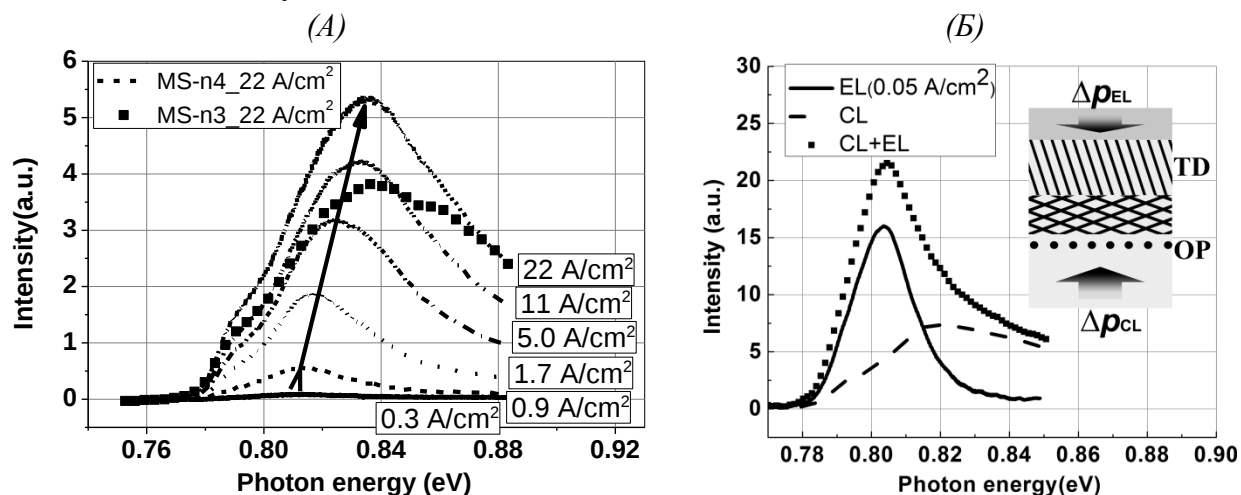


Рис. 8 (А) Спектры электролюминесценции образцов n-типа проводимости. Сплошные кривые показывают ЭЛ образца MS-n4 с увеличением накачки, кривая с точками соответствует ЭЛ образца MS-n3, при плотности тока 22 А/см². (Б) Сравнение спектров ЭЛ и КЛ образца MS-n4. На вставке изображена схема, объясняющая принцип формирования сигнала в зависимости от вида накачки.

Глава «**Заключение**» начинается обсуждением особенностей формирования кислородсодержащих комплексов при высокотемпературных отжигах имплантированных образцов. Исходя из сравнения дефектной структуры образцов разных серий делаются предположения о причинах формирования неоднородного распределения дефектной структуры и влияния отжигах различной температуры на состав и характеристики формирующихся кислородсодержащих комплексов.

После сформулированы основные результаты выполненной работы:

1) Начальная термообработка имплантированного кислородом кремния при температурах вблизи 700 °С приводит к существенному разделению видов и свойств дефектов по глубине области имплантации: образованию небольших ядер КП в приповерхностной, обогащенной вакансиями области и междоузельных стержнеобразных дефектов (RLD) на тыльной стороне области имплантации, что трансформируется при последующих более высокотемпературных воздействиях к формированию большого количества структурных дефектов в приповерхностной области и пространственно отделенного от нее слоя крупных КП на тыльной стороне области имплантации.

2) Кислородные преципитаты размерами несколько десятков нанометров, образуют протяженное распределение энергетических состояний в верхней половине запрещенной

зоны кремния и ответственны за люминесцентную полосу в энергетическом диапазоне 0,82 эВ – 0,87 эВ. Область кремния, обогащенная небольшими кислородными агломератами в окрестности дислокаций, является источником линии люминесценции 0,79 эВ.

3) Предложена методика выделения вкладов люминесцентных центров излучательной рекомбинации, локализованных на различной глубине в приповерхностной области полупроводниковой пластины, основанная на применении двух взаимодополняющих типов возбуждения- пучком электронов и импульсами тока.

4) Прямыми измерениями непосредственно показано, что кислородные преципитаты в кремнии обладают встроенным положительным зарядом. Установлено, что интегральная величина заряда кислородных преципитатов в приповерхностной области падает обратно пропорционально увеличению их размеров, что было объяснено локализацией положительного заряда на оболочках преципитатов.

5) Обнаружено, что в результате получасового 700 °С отжига кремния, имплантированного кислородом, на различных глубинах формируются дефектные состояния, сильно различающиеся по электрическим свойствам. В приповерхностной области имплантации доминируют дефекты с глубокими уровнями, $E_c-0,59$ эВ, которые были приписаны KD-центрам, в то время как на дальней от поверхности границе области имплантации - акцепторные состояния с энергией активации $E_c-0,26$ эВ, которые были приписаны стержнеобразным междоузельным комплексам: rod-like defects.

6) Обнаружено необычное поведение сигналов емкостной и токовой релаксационной спектроскопии при эмиссии носителей с акцепторных состояний, локализованных на тыльной стороне имплантированной области: замедление скорости релаксации емкости при увеличении заполнения их электронами, протекание релаксационного тока в прямом направлении диода, замедление скорости токовой релаксации при увеличении напряжения смещения. Обнаруженные особенности объяснены влиянием перекрытия областей обеднения Шоттки барьера и дополнительного барьера, образованного заполнением акцепторных состояний.

Список литературы

1. Bender H. Investigation of the Oxygen-Related Lattice-Defects in Czochralski Silicon by Means of Electron-Microscopy Techniques // *Physica Status Solidi a-Applied Research*. – 1984. – Т. 86, № 1. – С. 245-261.
2. Sueoka K., Akatsuka M., Yonemura M., Ono T., Asayama E., Katahama H. Effect of heavy boron doping on oxygen precipitation in Czochralski silicon substrates of epitaxial wafers // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2000. – Т. 147, № 2. – С. 756-762.
3. Hwang J. M., Schroder D. K. Recombination Properties of Oxygen-Precipitated Silicon // *Journal of Applied Physics*. – 1986. – Т. 59, № 7. – С. 2476-2487.
4. Koizuka M., Yamada-Kaneta H. Gap states caused by oxygen precipitation in Czochralski silicon crystals // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – Т. 84, № 8. – С. 4255-4258.
5. Tejada J. A. J., Godoy A., Carceller J. E., Villanueva J. A. L. Effects of oxygen related defects on the electrical and thermal behavior of a n(+)-p junction // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – Т. 95, № 2. – С. 561-570.

6. McHedlidze T., Matsumoto K., Asano E. Electrical activity of defects induced by oxygen precipitation in Czochralski-grown silicon wafers // Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers. – 1999. – T. 38, № 6A. – C. 3426-3432.
7. Kot D., McHedlidze T., Kissinger G., von Ammon W. Characterization of Deep Levels Introduced by RTA and by Subsequent Anneals in n-Type Silicon // Ecs Journal of Solid State Science and Technology. – 2013. – T. 2, № 1. – C. P9-P12.
8. Kot D., Kissinger G., Schubert M. A., Sattler A. Morphology of Oxygen Precipitates in RTA Pre-Treated Czochralski Silicon Wafers Investigated by FTIR Spectroscopy and STEM // Ecs Journal of Solid State Science and Technology. – 2014. – T. 3, № 11. – C. P370-P375.
9. Kot D., Kissinger G., Schubert M. A., Klingsporn M., Huber A., Sattler A. Composition of oxygen precipitates in Czochralski silicon wafers investigated by STEM with EDX/EELS and FTIR spectroscopy // Physica Status Solidi-Rapid Research Letters. – 2015. – T. 9, № 7. – C. 405-409.
10. Kot D., Kissinger G., Schubert M. A., Sattler A. Current Stage of the Investigation of the Composition of Oxygen Precipitates in Czochralski Silicon Wafers // Ecs Journal of Solid State Science and Technology. – 2017. – T. 6, № 4. – C. N17-N24.
11. Libertino S., Coffa S., Benton J. L. Formation, evolution, and annihilation of interstitial clusters in ion-implanted Si // Physical Review B. – 2001. – T. 63, № 19.
12. Sobolev N. A., Kalyadin A. E., Shek E. I., Shtel'makh K. F., Vdovin V. I., Gutakovskii A. K., Fedina L. I. Photoluminescence associated with {113} defects in oxygen-implanted silicon // Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science. – 2017. – T. 214, № 7. – C. 1700317.
13. Mchedlidze T., Arguirov T., Jia G., Kittler M. Signatures of distinct structures related to rod-like defects in silicon detected by various measurement methods // Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science. – 2007. – T. 204, № 7. – C. 2229-2237.
14. Benton J. L., Halliburton K., Libertino S., Eaglesham D. J., Coffa S. Electrical signatures and thermal stability of interstitial clusters in ion implanted Si // Journal of Applied Physics. – 1998. – T. 84, № 9. – C. 4749-4756.
15. Schmidt D. C., Svensson B. G., Seibt M., Jagadish C., Davies G. Photoluminescence, deep level transient spectroscopy and transmission electron microscopy measurements on MeV self-ion implanted and annealed n-type silicon // Journal of Applied Physics. – 2000. – T. 88, № 5. – C. 2309-2317.