

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Данилов Денис Васильевич

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ,
ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ КИСЛОРОДА

специальность
1.3.11. – физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д. ф.-м. н., проф. Вывенко О.Ф.

Санкт-Петербург
2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	13
1.1 Классификация дефектов в кремнии	13
1.2 Дислокации в решётке кремния	14
1.2.1 Дислокационные электронные уровни в запрещённой зоне кремния и дислокационная люминесценция.	15
1.3 Кислород в кремнии	16
1.3.1 Термодоноры	18
1.3.2 Новые доноры. Ранние стадии зарождения кислородных преципитатов.....	19
1.3.3 Кислородные преципитаты.....	22
1.3.4 Структурные особенности кислородных преципитатов.....	24
1.3.5 Электрические и люминесцентные особенности кислородных преципитатов	25
1.4 Ионная имплантация кислорода в кремний.....	28
1.4.1 Распределение имплантированных ионов	29
1.4.2 Распределение радиационных дефектов при ионной имплантации.....	31
1.4.3 Постимплантационный отжиг.....	32
Выводы к Главе 1.....	34
Глава 2. ТЕОРИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ И ТЕХНИК	37
2.1 Анализ ёмкости области пространственного заряда контакта металл-полупроводник (Шоттки контакта).....	37
2.2 Нестационарная ёмкостная спектроскопия глубоких уровней (Deep Level Transient Spectroscopy – DLTS)	40
2.2.1 Случай однородно распределённых глубоких уровней	41
2.2.2 Случай плоского распределения глубоких уровней.....	41
2.2.3 Случай глубоких уровней, локализованных в заданных пределах.....	42
2.3 Нестационарная токовая спектроскопия (Current Transient Spectroscopy – CTS (I-DLTS))	42
2.4 Использование корреляционной процедуры для измерения скорости термоэмиссии	44
2.5 Просвечивающая электронная микроскопия – ПЭМ (Transmission electron microscopy - TEM).....	44
2.5.1 Амплитудный контраст на ПЭМ изображениях.....	45
2.5.2 Контраст дефектов кристаллической структуры	46
2.5.3 Френелевский контраст на ПЭМ изображениях.....	46

2.5.4 Контраст от центров всестороннего сжатия (контраст Эшби-Брауна)	47
2.5.5 Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия - СПЭМ (Scanning transmission electron microscopy – STEM)	48
2.6 Сканирующая электронная микроскопия – СЭМ (Scanning electron microscopy - SEM)....	49
2.6.1 Ток, наведённый электронным пучком (Electron beam induced current - EBIC)	49
2.6.1 Электро- и Катодолуминесценция - ЭЛ, КЛ (Electro - & Cathodoluminescence - EL, CL)	51
Выводы к Главе 2	52
Глава 3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОСТИМПЛАНТАЦИОННОГО ОТЖИГА НА СОСТАВ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕФЕКТОВ	54
3.1 Образцы I серии	54
3.2 Дефектная структура имплантированной области	56
3.3 Зарядовое состояние дефектной структуры области имплантации при высоких температурах отжига (более 800 °С)	58
3.4 Глубокие уровни дефектов, формирующихся при увеличении температуры отжига.....	62
Обсуждение и выводы к Главе 3	65
Глава 4. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ, ОБРАЗОВАННОЙ 700 °С ОТЖИГОМ КРЕМНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОГО КИСЛОРОДОМ.....	68
4.1 Барьер в области имплантации.....	68
4.2 DLTS исследования глубоких уровней дефектов в области имплантации.....	71
4.3 Дифференциальная ёмкость Шоттки диода с последовательным барьером	76
4.4 Особенности эмиссии основных носителей с акцепторных состояний в области имплантации.....	78
Обсуждение и выводы к Главе 4	82
Глава 5. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КИСЛОРОДНЫХ ПРЕЦИПИТАТОВ ПРИ МНОГОСТАДИЙНЫХ ОТЖИГАХ КРЕМНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ КИСЛОРОДА.....	86
5.1 Образцы II серии.....	86
5.2 Дефектная структура области имплантации	88
5.3 Распределение заряда в области имплантации	91
5.4 Глубокие уровни дефектов области имплантации	97
5.5 Влияние электронного облучения на зарядовое состояние дефектов.....	100

5.6 Люминесцентные особенности дефектов.....	103
Обсуждение и выводы к Главе 5	107
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	110
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	114
БЛАГОДАРНОСТИ.....	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	117

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Кремний является основным материалом современной полупроводниковой микроэлектроники и солнечной энергетики. Широкое распространение кремний получил благодаря развитию технологий роста и очистки монокристаллов от инородных загрязнений – примесей. В силу использования в качестве исходного сырья для производства кремниевых монокристаллов диоксида кремния (SiO_2) именно кислород является основной примесью промышленно изготавливаемых пластин. В зависимости от типа очистки концентрация кислорода варьируется от 10^{16} см^{-3} до предела растворимости кислорода в расплаве кремния – 10^{18} см^{-3} .

Атомы кислорода, находящиеся в решётке кремния в междоузельном положении, электрически неактивны. Их присутствие обнаруживается в измерениях оптического поглощения образованными ими локальными колебательными модами [1]. При нагревании кристалла выше комнатной температуры атомы кислорода имеют тенденцию к агрегации, сначала формируя кислородосодержащие кластеры из нескольких атомов, а при достаточно высоких температурах, характерных для технологических процессов создания полупроводниковых приборов, происходит образование объёмных формирований оксидов кремния – кислородных преципитатов (КП).

Одним из важнейших свойств КП, которое стимулировало и стимулирует исследования их свойств, является способность КП к сегрегации примесей переходных элементов [2, 3]. Это свойство широко используется в технологии «внутреннего геттерирования» современной микроэлектроники для удаления примесей из свободной от кислорода приповерхностной (рабочей) области пластин [4, 5].

К настоящему времени наиболее подробно исследованы свойства КП, сформированных при температурах отжига выше $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Их размеры составляют от нескольких десятков нанометров и более, что позволяет проводить исследования методами аналитической просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Одно из свойств, которое долго не удавалось объяснить – это вариация содержания кислорода в КП различной формы и размера, образованных путём изменения условий одно- или многостадийного отжига (см. [6]). И только совсем недавно было установлено [7-9], что указанная вариация обусловлена неоднородностью распределения кислорода в КП, а именно, внутреннее стехиометрическое SiO_2 ядро КП окружено тонкой SiO_x ($x \sim 1$) оболочкой.

Для таких КП уже давно было установлено [10], что их рекомбинационная активность значительно больше в n-, чем в p-типе кремния, что было объяснено предположением о

наличии встроенного положительного заряда за счёт ненасыщенных химических связей КП. Однако прямых измерений этого заряда, как и зависимостей от размера КП проведено до настоящей работы не было. Между тем сведения о встроенном заряде КП важны для оптимизации процесса создания кремниевых преобразователей солнечной энергии в электрическую, где рабочей областью является весь объем пластины, и КП, обладающие высокой рекомбинационной активностью, приводят к падению эффективности солнечных элементов [11, 12].

Исследования электрофизических и рекомбинационных особенностей КП выявили различие в энергетике и свойствах их электронных состояний в запрещённой зоне кремния. Так, в одних случаях КП сопровождалось появлением моноэнергетических уровней [13-15], в других – протяжённых распределений состояний в запрещённой зоне кремния [10]. Было установлено, что КП сопровождаются люминесцентными полосами в энергетическом диапазоне 0,7 эВ – 0,9 эВ [16]. Положение максимумов этих полос варьировалось в образцах, подвергнутых различным термообработкам, и зависело от наличия дислокаций. Проведённые теоретические исследования были направлены на построение моделей для объяснения накопленных экспериментальных данных по изучению процессов роста КП. Расчётов электронных свойств КП до сих пор выполнено не было, и происхождение тех или иных локальных электронных состояний и люминесцентных полос, сопутствующих КП, остаётся пока ещё предметом дискуссий.

Наименее изученными остаются свойства и механизм формирования небольших ядер кислородных преципитатов, образующихся при более низкотемпературных (~ 700 °С) термообработках. Образование данных комплексов является сложным процессом, в который вовлечены не только сами атомы кислорода, но и вакансии, собственные междоузельные атомы (СМА), а в случае гетерогенного зарождения даже протяжённые дефекты структуры, такие как полные и частичные дислокации. Эти обстоятельства весьма усложняют задачу определения истинных свойств не только ядер КП, но и объёмных формирований, образующихся в процессе их роста.

Таким образом, остаётся много вопросов о свойствах и процессах образования и роста КП, которые требуют проведения дополнительных экспериментальных исследований, направленных на установление однозначной корреляции между электронными свойствами сформированных КП, условиями термообработки пластин и их структурными особенностями (размеры, форма и состав).

Большинство проведённых исследований свойств КП были выполнены с использованием образцов со стандартными концентрациями кислорода, которые ограничены пределом его растворимости в расплаве кремния. Кроме того, в таких образцах трудно контролировать

концентрации собственных точечных дефектов и выделять роль различных протяжённых дефектов в измеряемых электронных характеристиках кремния.

В связи с этим, большой интерес для изучения свойств КП представляют образцы, в которых дефектная структура сформирована путём имплантации ионов кислорода в пластину кремния. Подходящий выбор дозы имплантации позволяет создавать локальную концентрацию атомов кислорода значительно выше пределов его растворимости в расплаве кремния и способствует формированию слоя КП высокой плотности. Кроме того, в области имплантации образуются пространственно разделённые по глубине области с избыточной концентрацией СМА и вакансий, что позволяет получить дополнительную информацию о роли последних в образовании КП. При подходящем выборе энергии имплантируемых ионов получаемая дефектная структура в приповерхностной области пластины может быть расположена на глубинах, соответствующих толщине области объёмного заряда диодов Шоттки или р-п переходов, глубине проникновения электронного пучка в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), а также полю зрения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при увеличениях, достаточных для получения изображений отдельных протяжённых дефектов. Это открывает возможность прямого сопоставления данных по типу и структуре дефектов с результатами комплекса методов исследования их электронных свойств - вольт-фарадных и вольт-амперных характеристик, нестационарной спектроскопии глубоких уровней, адмиттанс спектроскопии, а также катодолюминесценции и метода тока, наведённого электронным пучком (ЕВИС).

Этот подход и был использован впервые в настоящей работе для изучения эволюции дефектной структуры и её электронных свойств в результате проведения процедур различных постимплантационных отжигов в широком интервале температур.

Цель 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 °С – 1100 °С) и промежуточных (~ 700 °С) температурах.

Задачи исследования:

1) Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) определить вид, размеры и пространственное распределение протяжённых дефектов, сформированных в кремнии в результате имплантации ионов кислорода и последующих термообработок.

2) Провести исследования имплантированных образцов методами ёмкостной и токовой спектроскопии объёмного 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 °С - 1100 °С), в том числе многостадийных, используемых в производстве микроэлектронных устройств.

Теоретическая и практическая значимость работы

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 даёт 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.

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 отделённого от области структурных дефектов, что позволяет выделить вклады электрических и люминесцентных сигналов от указанных двух типов протяжённых 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 ёмкостной релаксационных спектроскопий.

Положения, выносимые на защиту

1. Установленные корреляции между пространственным распределением протяжённых 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 несколько десятков нанометров, характеризуются широкой люминесцентной полосой в энергетическом диапазоне 0,82 эВ – 0,87 эВ, в то время как кислородные агломераты, декорирующие дислокации, характеризуются 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.

Личный вклад автора

Получение экспериментальных результатов: изготовление Шоттки-контактов к имплантированным кремниевым пластинам, проведение всех измерений электрических (DLTS, I-DLTS, C(V), G(V), I(V), C(T)) характеристик; изготовление фольг ПЭМ и проведение исследований просвечивающей электронной микроскопии; измерение карт рекомбинационной активности, спектров катодо- и электролюминесценции выполнялось лично автором с использованием оборудования (СЭМ Supra 40, ПЭМ Libra 200 FE) МРЦ по направлению «Нанотехнологии» СПбГУ. Обработка полученных данных, написание научных статей и тезисов конференций также проводились непосредственно автором данной работы.

Имплантированные кислородом и отожжённые 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 расчётов производилось автором совместно с сотрудниками МРЦ по направлению «Нанотехнологии», в частности Лошаченко А.С., Медведевым О.С., сотрудниками кафедры «Электроники твёрдого 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.

Достоверность 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.

Апробация работы

Результаты данной работы были доложены на следующих 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, p. 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»», Черногоровка, 2018, p. 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 нанодфектов в имплантированном кислородом кремнии» в сборнике тезисов докладов «XXI Всероссийская молодёжная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 2019.

Список статей, где были опубликованы результаты данной работы:

[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, Electrical Characterization and Defect-related Luminescence in Oxygen Implanted Silicon, Solid State Phenomena, 2015. 242: p. 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, Образование донорных центров при отжиге кремниевых светоизлучающих структур, имплантированных ионами кислорода, Физика и техника полупроводников, 2015. 49(3): p. 406-408.

[3] **D. Danilov**, O. Vyvenko, A. Loshachenko, B. Ber, D. Kasantsev, N. Sobolev, Luminescent and electrical properties of oxygen-implanted silicon, Phys. Status Solidi C, 2017. 14(7): p. 1700114.

[4] **D. Danilov**, O. Vyvenko, M. Trushin, A. Loshachenko, N. Sobolev, Oxygen precipitate positive charge evolution upon annealing of oxygen-implanted silicon, J. Phys.: Conf. Ser, 2019, 1190, p. 012016.

[5] **D. Danilov**, O. Vyvenko, A. Loshachenko, N. Sobolev, Peculiarity of Electric Properties of Oxygen-Implanted Silicon at Early Precipitation Stages, *Phys. Status Solidi A*, 2019, 216(17), p.1900327.

[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, включённые 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.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Классификация дефектов в кремнии

Кристаллическая структура кремния представляет собой гранцентрированную кубическую решётку (ГЦК) с параметром элементарной ячейки $a = 0.543$ нм [17]. Как и любая реальная кристаллическая структура, она содержит дефекты – нарушения идеального кристаллического порядка.

Исходя из разной формы и размеров дефектов, их часто классифицируют по размерности. Дефекты разной размерности имеют существенные различия привносимых в решётку полей деформаций. 0D, или точечные дефекты состоят из отдельных междоузельных атомов или вакансий. В случае, когда такие дефекты состоят только из атомов исходного кристалла и вакансий, их называют «собственными точечными дефектами» (СТД). Поля деформации данных центров слабы и распространяются во все стороны. Данные дефекты имеют сравнительно высокие коэффициенты диффузии, вследствие чего при температурных воздействиях они быстро трансформируются в кластеры точечных дефектов [18-21].

Одномерные дефекты (1D), или линейные, имеют более сложную структуру, в сравнении с точечными. Примером дефектов данного типа могут служить линейные междоузельные дефекты [22, 23], состоящие из цепочки колец междоузельных атомов, лежащие в плоскостях {113}, а также дислокации. Дислокацией в кристалле называют границу области неполного сдвига кристаллических плоскостей [24]. Поля напряжений, созданные линейными дефектами, радиально уменьшаются с увеличением расстояния до них. Однако в случае дислокаций, в зависимости от её вида, положения в кристалле, а также направления кристаллических осей поля напряжения сжатия и растяжения могут в значительной степени изменяться.

Двумерные (2D), или плоские дефекты могут быть образованы внутри кристалла (дислокационные границы зёрен, дефекты упаковки, границы двойникования и др.), однако сама поверхность кристалла также является двумерным дефектом. Их отличительной особенностью является уменьшение механических напряжений при увеличении расстояния до плоскости расположения дефекта. Двумерные дефекты, в силу большого количества оборванных связей, часто являются источниками большой плотности состояний в запрещённой зоне. В этом они схожи с трехмерными (3D), или объёмными, дефектами, представляющими из себя объёмные вкрапления в кристаллической структуре. Данные дефекты приводят не только к высокой плотности состояний, но и к высоким напряжениям вокруг объёмного образования. Чаще всего источниками объёмных дефектов являются скопления атомов примеси внутри

твёрдого тела (преципитаты) [25, 26], однако скопления собственных вакансий также могут приводить к образованию объёмных дефектов – пустот в объёме твёрдого тела (voids) [27-29].

1.2 Дислокации в решётке кремния

Дислокации в решётке кремния могут быть образованы при помощи двух механизмов. В первом механизме, называемом консервативном, источником дислокаций являются механические напряжения внутри кристалла. Данные напряжения могут быть вызваны как внешними источниками (пластическая деформация), так и температурными градиентами. Одним из ярких примеров данного механизма формирования дислокаций является источник Франка-Рида [30, 31]. Другим механизмом является сегрегация большой концентрации собственных точечных дефектов при высокой температуре. Данный процесс часто наблюдается при высокотемпературных отжигах радиационных дефектов, вызванных электронным [32], нейтронным [33], протонным [34] или ионным облучением материала [35].

Основной характеристикой дислокаций является вектор Бюргерса (\vec{b}), определяющийся интегралом по замкнутому контуру, обходимому по правому винту относительно направления линии дислокации (\vec{l}), от упругого смещения (\vec{u}) вокруг дислокации [24]: ($\vec{b} = \oint \frac{\partial \vec{u}}{\partial l} dl$). В случае, когда длина вектора Бюргерса равна целому значению постоянной решётки $|\vec{b}| = a$, дислокации считаются полными, или «совершенными». В случае кремния, решётку которого можно представить в виде двух ГЦК решёток с постоянной решётки a , смещённых друг относительно друга на $\frac{a}{6}[111]$, минимально возможный вектор Бюргерса совершенных дислокаций в таком кристалле $-\frac{a}{2}[110]$. Их расщепление приводит к образованию частичных дислокаций [24, 36] (Рис. 1.1). Такое поведение сопровождается сдвигом атомных плоскостей между расщепленными дислокациями. Нарушение чередования слоёв в кремнии приводит к образованию решётки гексагонального типа, ограниченной расщепленными дислокациями, что называется дефектом упаковки.

При увеличении температуры кристалла или под действием внешних механических напряжений вакансии или междоузлия могут скапливаться в плоскости $\{111\}$, образуя петлю (диск) внедрения или вычитания соответственно. Плоскости $\{111\}$ обладают низкой поверхностной энергией, в результате чего данный процесс энергетически выгоден. Такие петли называют дислокационными петлями Франка [37, 38]. Дислокации Франка обладают вектором Бюргерса $\frac{a}{3}[111]$, в силу чего их движение в плоскости $\{111\}$ неконсервативно, т.е. требует затрат материала. Обычно междоузельными атомами для петель Франка типа внедрения являются атомы примеси, в результате чего данные дислокации могут служить

своеобразным стоком для примесных атомов. Подробнее процесс трансформации дислокаций при увеличении температуры будет описан в разделе 1.4.3 «Постимплантационный отжиг».

1.2.1 Дислокационные электронные уровни в запрещённой зоне кремния и дислокационная люминесценция.

Дислокации, внося искажения в кристаллическую решётку, приводят к появлению дополнительных уровней в запрещённой зоне кремния. Теоретические работы, основанные на анализе деформаций решётки, приносимых дислокациями, показали присутствие лишь мелких одномерных дислокационных зон вблизи краёв зоны проводимости и валентной зоны [39]. Данные результаты были подтверждены экспериментально [40] исследованиями нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) на пластически деформированных образцах. Было показано присутствие состояний с энергетическим положением вблизи краёв зоны проводимости и валентной зоны: $E_c - 0,06$ эВ; $E_v + 0,07$ эВ. Вместе с этим недавние эксперименты [41], показали присутствие эффекта Пула-Френкеля с сильным кулоновским взаимодействием на дислокационных состояниях. Аппроксимация параметров дислокационных центров в отсутствие поля показала чуть большие значения энергий активации (энтальпии ионизации центров): $\sim E_c - 0,12$ эВ; $E_v + 0,12$ эВ.

Однако, как было показано в ряде работ, присутствие дефектов и примесей, нарушающих стехиометрию ядра дислокаций, приводит к появлению большого набора глубоких электронных и дырочных ловушек [42-44]. Так, Киттлер показал значительное увеличение дислокационного ЕВІС (метод тока, наведённого электронным лучом) контраста при росте концентрации примеси меди в кристалле [45]. Позже Кведером была предложена модель, показывающая, что причиной данного эффекта является рост концентрации глубоких уровней, приносимых примесными атомами меди, захваченными на ядра дислокаций [44, 46]. Многочисленные эксперименты показали, что в верхней половине запрещённой зоны кремния основными дислокационными глубокими уровнями (ГУ) являются А ($E_c - (0,16 - 0,19)$ эВ), В ($E_c - (0,24 - 0,29)$ эВ), С/DE2 ($E_c - (0,33 - 0,51)$ эВ), D ($E_c - (0,48 - 0,55)$ эВ), DE4 ($E_c - (0,58 - 0,63)$ эВ) [47, 48]. Появление дополнительных уровней в запрещённой зоне неизбежно приводит к особенностям в рекомбинационных свойствах кристалла. Как было впервые показано Дроздовым, Патриным и Ткачевым, дислокации в кремнии приводят к появлению так называемой дислокационной люминесценции (ДЛ) [49], типичный спектр которой изображён на Рис. 1.1. В её состав входят 4 линии в инфракрасном диапазоне: D1 (0,812 эВ), D2 (0,875 эВ), D3 (0,934 эВ) и D4 (1,000 эВ). На данный момент установлено, что линии D3/D4 связаны с излучением экситона расщепленной 60° дислокации [50, 51]. Природа и свойства D1/D2

люминесцентных линий изучались во многих работах [52-55], однако до сих пор остаются предметом исследований.

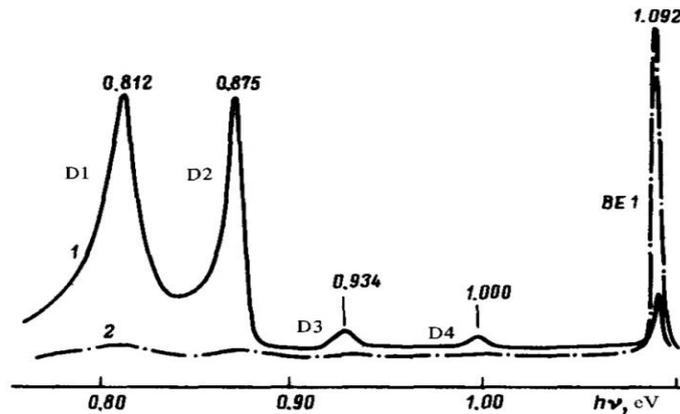


Рис. 1.1 Спектр дислокационной люминесценции в кремнии [49].

Результаты электрофизических исследований с использованием методики Pulsed-T, основывающейся на совместном использовании методов релаксационной емкостной спектроскопии и катодолуминесценции, показали связь D1 линии с переходами между мелкими состояниями чистых дислокаций с учётом Кулоновского взаимодействия [54, 56, 57]. Недавние исследования влияния примеси бора на интенсивность фотолуминесценции показали появление дополнительного пика на температурной зависимости интенсивности D1 линии, причём интенсивность и температурное положение максимума зависели от концентрации имплантированного бора [58]. Полученные данные авторы объясняли тепловой инжекцией носителей из борсодержащих комплексов. Последние данные, объединяющие исследования высокоразрешающей просвечивающей микроскопии и результаты фотолуминесценции, показали разгорание D1 линии в образцах с высокой концентрацией дислокаций Ломера с ядром $5/3$, образующихся при пересечении двух 60° дислокаций в плоскостях $\{111\}$ [55]. D2 линия в той же работе была отнесена к образованию метастабильных междоузельных дефектов вблизи дислокационных ядер в плоскостях $\{001\}$, $\{111\}$, $\{113\}$.

1.3 Кислород в кремнии

Кислород, будучи неотъемлемым компонентом многих соединений, является одной из самых распространённых примесей в различных промышленно изготавливаемых кристаллах. В случае кремниевой электроники избавление от данной примеси практически не представляется возможным в силу использования в качестве основного сырья диоксида кремния. В зависимости от метода выращивания промышленных монокристаллов кремния и соответствующих процедур очистки концентрация кислорода может варьироваться от $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ до пределов растворимости кислорода в расплаве кремния $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Кислород, находясь в междоузельном положении в решётке кремния, локализован в одном из шести эквивалентных положений в середине связи в направлении $[111]$, образуя квазимолекулу $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$. (Рис. 1.2). В такой конфигурации атом кислорода электрически неактивен. Энергия, необходимая для перескакивания между данными эквивалентными положениями, довольно мала, так как при этом не происходит разрыва существующих ковалентных связей, поэтому даже при комнатной температуре атом кислорода может перескакивать из одного положения в другое [1].

При повышении температуры кислород может покинуть своё междоузельное положение в решётке кремния. При взаимодействии с кремниевыми вакансиями возможно образование различных кислород-вакансионных комплексов. Взаимодействие одиночного атома кислорода с вакансией приводит к образованию VO комплекса (А – центра). Находясь в решётке кремния, данные комплексы привносят состояния, энергетически локализованные в верхней половине запрещённой зоны кремния ($E_c - 0,17 \text{ эВ}$). Согласно теоретическим расчетам из первых принципов [59], данные центры имеют более высокий коэффициент диффузии в сравнении с отдельными вакансиями и междоузельными атомами кислорода [60, 61].

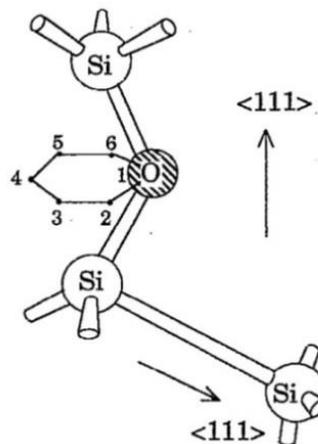


Рис. 1.2 Положение междоузельного кислорода в решётке кремния в центре связи в $[111]$ направлении [62].

При термообработках свыше $300 \text{ }^\circ\text{C}$ данные комплексы, взаимодействуя с дополнительными междоузельными атомами кислорода, могут образовывать VO_2 комплексы, представляющие собой 2 атома кислорода в центрах двух противоположных связей в вакансии. Согласно расчётам, данные комплексы стабильны при температурах ниже $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [59], однако экспериментальные работы показали образование данных центров лишь в интервале температур $300 \text{ }^\circ\text{C} - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ [63]. Вместе с тем, при помощи инфракрасной (ИК) спектроскопии было показано [63], что данные комплексы являются бистабильными, и, как результат, могут проявляться в другой конфигурации (VO_2^*) при чуть более высоких температурах отжига (около $480 \text{ }^\circ\text{C}$). Отжиги при $450 \text{ }^\circ\text{C} - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ приводят к появлению VO_3 центров, образованных

захватом одиночных атомов кислорода на VO_2 или VO_2^* комплексы в результате диффузии [64]. Дальнейшее повышение температуры насыщенного кислородом кремния вплоть до $700\text{ }^\circ\text{C}$ может приводить к увеличению числа атомов кислорода в данных комплексах [65-68]. Согласно расчётам из первых принципов [69], энергия связи междоузельного кислорода при присоединении к VO_{n-1} выше чем в O_n для $n \leq 6$, что способствует появлению VO_n ($n \leq 6$) комплексов, однако экспериментальные подтверждения их формирования на данный момент отсутствуют (Рис. 1.3).

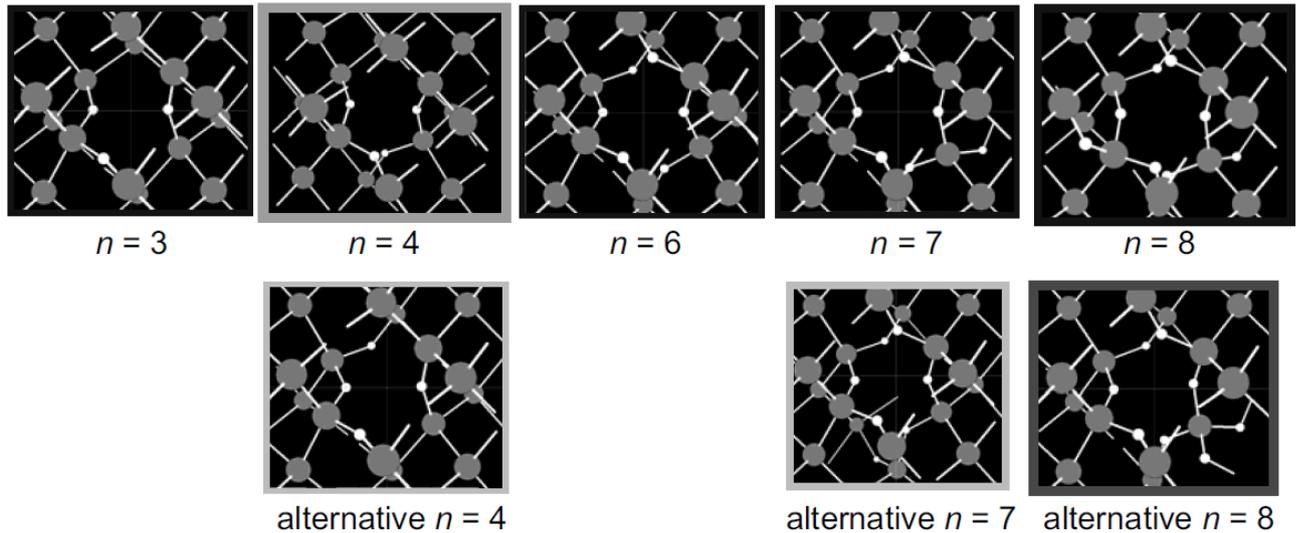


Рис. 1.3 Атомная структура VO_n комплексов для $n=3,4,6,7,8$ [69]. Кремниевые атомы изображены большими серыми сферами, кислородные атомы – небольшими белыми сферами, вакансии находятся в центре изображений. Альтернативные энергетические структуры изображены в нижней строке.

Согласно экспериментам, наряду с формированием VO_n комплексов, термообработки кремния, насыщенного кислородом, могут приводить к формированию других кислородсодержащих комплексов – термодоноров, а при дальнейшем увеличении температуры термообработки - сложных многоатомных комплексов, кислородных преципитатов (КП).

1.3.1 Термодоноры

Термодоноры (TD) в кремнии образуются при температурных обработках в диапазоне от $300\text{ }^\circ\text{C}$ – $500\text{ }^\circ\text{C}$ [70]. Именно с их обнаружением Кайзером и Фуллером в 50-х годах прошлого века [71, 72] появился интерес к исследованиям комплексов кислорода в кремнии. Однако ранние исследования данных комплексов были в значительной степени затруднены в связи с тем, что, как позже выяснилось, термодоноры в составе различных конфигурациях могут приносить 17 типов энергетических состояний (TD0 - TD16) в двух диапазонах энергий: $E_c - (0,05 - 0,07)\text{ эВ}$; $E_c - (0,12 - 0,16)\text{ эВ}$ [73]. Первые, мелкие состояния являются

однозарядными ($0/+$), вторые, которые в литературе называют «глубокими», являются двухзарядными ($+/\!+\!+$). Данное многообразие энергетических состояний связано с высокой чувствительностью ко многим внешним и внутренним факторам, начиная от концентрации кислорода [74, 75], собственных вакансий и других примесей [76-80], заканчивая условиями термообработки [81] и сопутствующими внешними механическими напряжениями [82-87].

Ранние работы по определению внутренней структуры TD были весьма неоднозначны. К примеру, в качестве модели TD предлагались следующие конфигурации: SiO_4 комплекс [71, 88-90], вакансия и замещённый атом кислорода (VO) [88, 91], подвижная междоузельная молекула $(\text{Si} - \text{O})_i$ [78, 92], комплексы SiO_3 [73], комплексы SiO_5 [93], комплексы Si_aO_b , где $a, b \in [2; 4]$ [94], и многие другие.

Последние исследования [95-97] показали, что TD состоят из O-образных цепочек, в состав которых входит кислород (Рис. 1.4). Методом функционала плотности, используя локальную аппроксимацию [98], было установлено, что первые 3 конфигурации (TD0 - TD2 [73]) состоят из одного четырехзвеньевого кольца с одним или двумя междоузельными атомами кислорода.

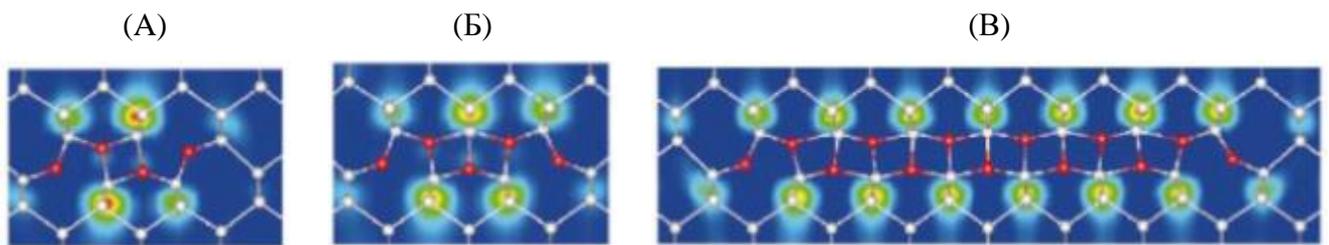


Рис. 1.4 Структура термодоноров. (А) $O_i-O_{2r}-O_i$ (TD2) в (100) плоскости. (Б) $O_i-O_{3r}-O_i$ (TD3) в (100) плоскости. (В) $O_i-O_{11r}-O_i$ (TD11) в (100) плоскости. Красные и серые шары соответствуют атомам кислорода и кремния соответственно. Изменение цвета фона от синего к красному характеризует увеличение плотности донорных состояний [96].

Термодоноры TD3 - TD7 состоят из нескольких таких колец. Такая конфигурация, как подчёркивают авторы, сохраняет $C_{2v}-C_{1h}$ симметрию, полученную из ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) экспериментов в сильных магнитных полях [99, 100]. Остальные конфигурации могут также состоять из таких цепочек, однако авторы замечают, что при увеличении количества кислородных атомов цепочки могут выпрямляться, образуя Y-образную форму [101], что увеличивает число возможных конфигураций.

1.3.2 Новые доноры. Ранние стадии зарождения кислородных преципитатов

Помимо TD, которые теряют свои донорные свойства и исчезают при температурах отжига свыше $500\text{ }^\circ\text{C}$, в кислородсодержащем кремнии были обнаружены другие донорные

центры, образующиеся в процессе отжига при более высоких температурах: 650 °C – 850 °C. Ввиду схожих с TD особенностей поведения, таких как зависимость от изначальной концентрации кислорода и углерода [102], в совокупности с их донорной природой [103, 104], долгое время исследователи полагали, что данные центры образуются из обычных TD и по аналогии с предыдущими центры были названы «новыми донорами» (ND) [105, 106]. Однако позже, путём исследования электрофизических характеристик, ИК спектроскопии и температурных особенностей образования ND, было показано, что они имеют совершенно другую природу [105, 107-110]. На Рис. 1.5 показаны температурные кинетики уменьшения концентрации TD и ND при отжигах.

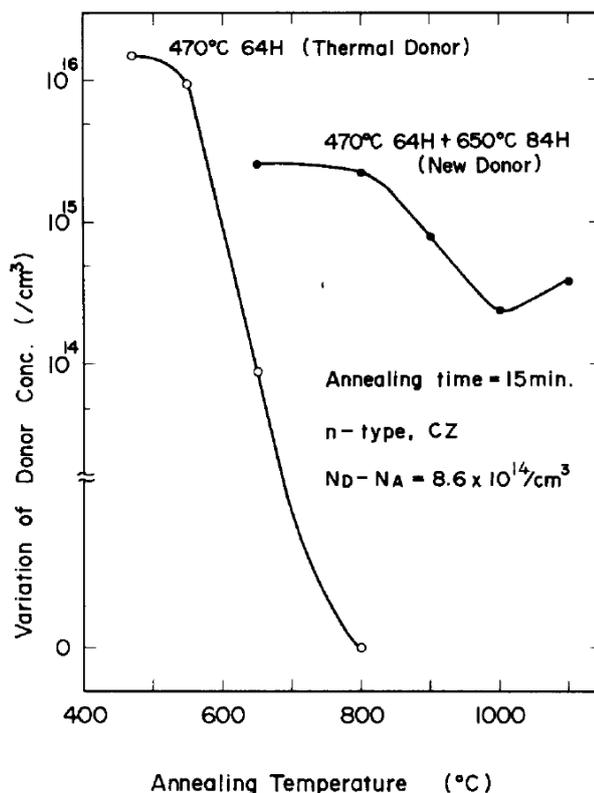


Рис. 1.5 Сравнение температурных зависимостей исчезновения TD и ND [105].

Из рисунка 1.5 видно, что ND имеют наивысшую концентрацию при 700 °C отжигах, когда концентрация TD спадает практически до нуля. В то же время высокотемпературный отжиг при 800 °C – 1100 °C, в отличие от кинетики диссоциации TD, не приводит к полному исчезновению ND, их концентрация лишь уменьшается на порядок. Учитывая, что при этих температурах начинается активный рост кислородных преципитатов, описание которых будет дано в следующем параграфе, ND также стали связывать с их образованием [111, 112]. Пик донорной активности ND приходится на температуры ~ 700 °C, в связи с чем данные центры стали относить к ранним стадиям зарождения кислородных преципитатов, а именно, формированием небольших ядер кислородных преципитатов [102]. Между тем модель их образования всё ещё остаётся предметом дискуссий.

Исследования DLTS показали, что данные центры приводят к появлению квази-непрерывного набора состояний в запрещённой зоне в интервале ($E_C - 0,01$ эВ; $E_C - 0,21$ эВ) [108, 113, 114]. Такое непрерывное распределение состояний оказалось похоже на распределение интерфейсных состояний на границе Si-SiO₂ [115], поэтому первой и основной моделью данных центров стали выделения SiO₂ фаз в монокристаллической решётке кремния. Так как объем элементарной ячейки SiO₂ фазы примерно в 1,8 раз больше объёма ячейки кремния, вокруг данных выделений образуется область, пересыщенная междоузлиями, что приводит к локальным деформациям решётки и объясняет обнаруженную низкую скорость формирования преципитатов в кремнии, подверженном высоким механическим напряжениям сжатия [116]. Позже были предложены другие модели, основанные на присутствии в ядрах небольших кислородных преципитатов, помимо кислорода, атомов углерода [77, 102, 117], однако появление непрерывного спектра состояний в запрещённой зоне не обсуждалось. Последней и одной из наиболее интересных моделей ND является образование SiO_x комплексов на ранних стадиях зарождения кислородных преципитатов ($1 < x < 2$) [115]. Как отмечается в некоторых работах [59, 118], в формировании данных комплексов важную роль могут играть VO_n ($2 < n < 6$) комплексы. При этом непрерывный спектр состояний такой границы схож со спектром границы Si-SiO₂. Отмечается, что данные небольшие скопления могут приводить к легированию кремния, то есть к появлению n-типа проводимости у кристалла изначально собственной проводимости [119, 120].

Нельзя не отметить, что в ряде работ [114, 121] при изучении ND было замечено образование центров акцепторной природы. Энергия активации таких центров сильно варьируется от ($E_C - 0,35$ эВ) до ($E_C - 0,54$ эВ) [122-124]. Данные центры образуются наряду с ND, а их концентрация растёт с увеличением продолжительности отжига при 650 °С. Однако как было обнаружено, механические напряжения препятствуют зарождению данных центров.

В некоторых работах данные центры связывали с присутствием атомов бора и вакансий [125], в некоторых – с SiO₃ скоплениями, энергетическое поведение которых в решётке кремния имеет акцепторную природу [126]. Некоторые исследователи отмечают, что уменьшение их концентрации происходит при температурах выше 850 °С, при которых происходит разрушение дислокационных диполей в кремнии [127]. Однозначной интерпретации формирования этих акцепторов на данный момент нет, однако исследователи отмечают, что глубокое энергетическое положение состояний данных центров в запрещённой зоне, а также высокие температуры отжига могут быть следствием влияния вторичных дефектов, сопутствующих процессу образования небольших ядер кислородных преципитатов.

1.3.3 Кислородные преципитаты

Кислородные преципитаты (КП) в кремнии стали объектом активных исследований в связи с их влиянием на механические и электрические свойства пластин кремния [7, 128-132]. Результатом исследований стало обнаружение уникальных свойств КП, что впоследствии привело к активному толчку развития микроэлектроники и кремниевой солнечной энергетики, а также появлению нового направления – инженерии дефектов в кремнии [133-135]. Одним из основных свойств КП является возможность собирать на себя примесные атомы металлов, занесённые внешними воздействиями во время технологического процесса (внешние металлические примеси). Данный процесс, известный как внутреннее геттерирование, лежащий в основе производственной технологии создания интегральных микросхем, является естественным механизмом очистки рабочей области пластин кремния [2, 4, 5, 7, 136].

Кислородные преципитаты в кремнии – объёмные кислородсодержащие включения новой фазы внутри кремния. Принято считать, что образование КП происходит в два этапа, первым из которых является зарождение ядер КП, вторым – непосредственно рост.

Выделяют гомогенное зарождение (без участия других дефектов в кремнии) и гетерогенное, при котором зарождение ядер происходит преимущественно с участием других дефектов [137, 138]. В случае гомогенного зарождения решающим параметром является перенасыщение раствора кремния атомами кислорода, т.е. отношение концентрации кислорода (C_{ox}) к пределу растворимости (C_{ox}^*), который является функцией температуры. При этом важнейшим параметром является критический радиус преципитата (r_c). В случае, когда радиус ядра преципитатов больше критического, они продолжают расти при данной температуре отжига, преципитаты с меньшими радиусами – растворяются. В случае присутствия в решётке лишь собственных вакансий, концентрацией C_v , и собственных междоузельных атомов, концентрацией C_i , при термодинамическом равновесии, когда свободная энергия Гиббса минимальна, критический радиус преципитата можно записать как [139]:

$$r_c = \frac{2\sigma}{\frac{E\chi kT}{\Omega_p} \ln\left(\frac{C_{ox}}{C_{ox}^*}\right) \left(\frac{C_v}{C_v^*}\right)^\beta \left(\frac{C_i}{C_i^*}\right)^\gamma} - 6\mu\delta\epsilon, \quad (1.1)$$

где σ – поверхностная энергия на единицу площади КП, Ω_p – объём одного кислородного атома в SiO_x ядре, T – температура отжига, $E = (1 - \epsilon)^{-3}$, $\frac{C_{ox}}{C_{ox}^*}$ – степень пересыщения твёрдого раствора кислородом, C_v^* и C_i^* – равновесные значения концентраций вакансий и междоузлий при данной температуре, β и γ – число вакансий и междоузлий поглощаемых и инжектируемых преципитатом в процессе роста, δ – коэффициент линейного несоответствия, ϵ – коэффициент ограниченной деформации, μ – модуль сдвига атомов матрицы кремния, χ – число атомов

кислорода в преципитате. Данное выражение учитывает влияние упругих напряжений в кристалле, вызванных повышенной концентрацией собственных точечных дефектов, на процессы зарождения КП [140]. Как видно, избыточная концентрация СМА кремния в кристалле приводит к росту критического радиуса, что весьма ограничивает процесс зарождения КП. Избыточная концентрация вакансий, наоборот, приводит к уменьшению величины критического радиуса и способствует зарождению преципитатов.

Приняв во внимание температурные зависимости растворимости вакансий, междоузлий и самих преципитатов, в условиях термодинамического равновесия собственных точечных дефектов ($T = T_s^{v,i}, \delta = 0$) критический радиус как функцию температуры можно определить как:

$$r_c = \rho [T_s^{ox} / (T_s^{ox} - T)], \quad (1.2)$$

где $\rho = \frac{2\sigma\Omega_p}{xkT_{ox}}$, $T_s^{v,i,ox}$ – температура насыщения, при которой концентрации достигают равновесных значений ($C_{v,i,ox} = C_{v,i,ox}^*$).

Теоретически рассчитанная зависимость критического радиуса от температуры изображена на Рис. 1.6 А [141]. При увеличении температуры объёмная энергия преципитатов начинает доминировать над поверхностной, что приводит к растворению преципитатов малых размеров. В результате критический радиус увеличивается.

Вторым этапом формирования КП является непосредственно их рост. В 1958 году Хам предложил модель роста кислородных преципитатов в пересыщенном растворе под действием диффузии (кинетическая модель роста) [142]. В данной модели, помимо отсутствия других дефектов в кристалле, предполагалось однородное распределение кислорода по всему кристаллу, а также низкая плотность преципитатов (их размер много меньше расстояния между ними). Основываясь на решении уравнения Фика, $\frac{dC_{ox}(r,t)}{dt} = D\nabla^2 C_{ox}(r,t)$, было показано, что радиус кислородных преципитатов, увеличиваясь со временем изотермического отжига, выходит на насыщение. Из набора теоретически рассчитанных кинетик роста было установлено, что величина радиуса в момент насыщения растёт с температурой отжига линейно (круги на Рис. 1.6 Б). Данные результаты были подтверждены экспериментально, исходя из анализа плотности ямок травления, результатов малоуглового рассеяния нейтронов (Рис. 1.6 Б) [62], а также при помощи ПЭМ исследований [143].

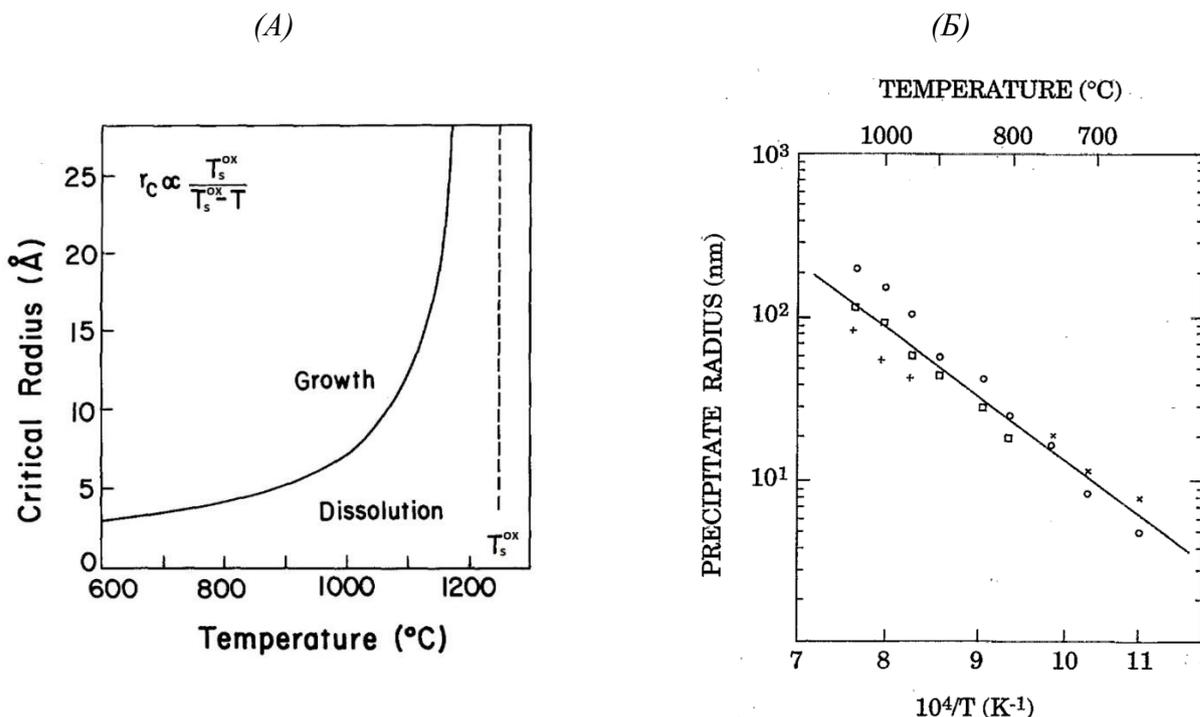


Рис. 1.6 (А) Зависимость критического радиуса преципитата от температуры ($C_{v,i} = C_{v,i}^*$, $\delta = 0$) [141]. (Б) Температурная зависимость радиуса кислородного преципитата. Круги – кинетическая модель роста, перекрестия – результаты малоуглового нейтронного рассеяния, квадраты – экспериментальные данные из плотности ямок травления [62].

1.3.4 Структурные особенности кислородных преципитатов

Составление полноценной модели КП требовало исследования их структурных особенностей, а именно формы, размеров и состава при различных термообработках. Было установлено, что преципитаты могут находиться как в пластинчатой форме [127, 144, 145], так и в виде объёмных образований [127] (сферических/октаэдрических). Вид и размер преципитатов зависит во многом от условий отжига, изначальной концентрации кислорода и упругими напряжениями, вносимыми другими дефектами. В простом случае при отсутствии внешних напряжений считается, что отжиги до 900°C приводят к уменьшению механических напряжений сжатия вокруг преципитатов за счёт уменьшения их толщины. Как следствие, формируются пластинчатые преципитаты. Увеличение температуры ведёт к росту количества кислородных атомов в преципитате и преобладанию объёмной составляющей полной энергии, в результате чего образуются объёмные преципитаты [62].

Между тем основные исследования были направлены на установление состава преципитатов. Многочисленные исследования сходились в том, что в составе КП в кремнии

находятся кислород и кремний, соотношения которых в разных работах варьировались, поэтому считалось, что КП состоят из SiO_x ($1 \leq x \leq 2$) молекул. Анализ ранних и современных работ по установлению значения x показал значительные различия в коэффициенте, иногда даже выходящие за установленные пределы. Так, в 1985 Скиф в работе по изучению состава пластинчатых преципитатов методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (EELS) обнаружил формирование $\text{SiO}_{0.95}$ [146]. К похожим выводам ($x \sim 1$) пришли исследователи при изучении роста объёмных и пластинчатых преципитатов уже в 90-х годах [133]. Однако в те же годы другая группа исследователей [147], изучая состав преципитатов методом инфракрасной Фурье-спектроскопии (FTIR), пришла к абсолютно другому результату: $x = 1,8$. Позже, в 2000 годах, подобный результат ($x = 1,8 - 1,9$) получили авторы работ [148, 149], рассматривая пластинчатые преципитаты в Чохральском кремнии при разных температурах отжига. Однако в то же время другие группы исследователей [150, 151], изучая результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) в просвечивающем электронном микроскопе (ТЕМ) и результаты инфракрасной (ИК) спектроскопии, получили совершенно другой результат как для объёмных, так и пластинчатых КП: $x = 1,0 - 1,17$. Выборочные данные, показывающие экспериментально измеренные составы преципитатов, отражены в работе Ванхеллемонта [6], где, помимо этого, показано, что среднее значение x в процессе роста увеличивается от 1,3 для пластинчатых КП, до 1,9 для объёмных.

Лишь недавно обширные исследования Кота и Киссингер путём анализа результатов FTIR [7], EDX и EELS [8], объединённые в [9], показали, что состав преципитата неоднороден: внутри находится SiO_2 аморфное ядро с SiO_x оболочкой. Как следствие, обнаруженное увеличение среднего значения x в процессе роста легко объясняется уменьшением доли оболочки [6]. При этом форма, размер, а значит и состав преципитатов зависит как от условий отжига, так и от генерации напряжений в процессе роста преципитатов. Ванхеллемонтом было показано [152], что поверхностная энергия КП уменьшается при уменьшении параметра x из-за меньшего несоответствия параметров решёток на границе преципитат\кремний, что находится в согласии с работами Кота и Киссингер.

1.3.5 Электрические и люминесцентные особенности кислородных преципитатов

Параллельно исследованию структурных особенностей КП шло изучение их влияния на энергетическую зонную структуру кремния. Данные исследования во многом были затруднены из-за присутствия сопутствующих дислокаций. Дислокации и кислородные преципитаты в кристалле кремния являются неотъемлемыми соседями: как преципитаты в процессе роста могут индуцировать дислокационные петли [16, 153-155], так и одним из наиболее

предпочтительных мест для гетерогенного зарождения КП являются дислокации [65, 137, 156]. В случае изучения зонной структуры электрическими методами состояния преципитатов можно отличить ввиду характерного поведения эмиссии, присущего зоноподобным состояниям [157]. В 80-х годах Хванг и Шретер показали, что небольшие кислородные преципитаты создают протяжённое распределение энергетических состояний в запрещённой зоне кремния [10] с увеличивающейся плотностью электронных состояний при приближении к зоне проводимости. Данное распределение авторы ассоциировали с интерфейсом преципитат\кремний. Помимо этого, авторы наблюдали уменьшение времени жизни неосновных носителей заряда в материале р-типа в сравнении с материалом n-типа при равных плотности и размерах преципитатов. В связи с этим авторами было выдвинуто предположение, что кислородные преципитаты в решётке кремния создают встроенный положительный заряд. Примерно в то же время авторами работы [129] было показано, что КП ответственны за уровень в верхней половине запрещённой зоны ($E_C - 0,41$ эВ) с большим сечением захвата для электронов $\sigma > 10^{14}$ см². Чуть позже, в 1991 году, при исследовании эффектов внутреннего геттерирования на образцах с большими КП, авторами [158] было показано формирование набора близких глубоких состояний в запрещённой зоне, приписанных большим КП: $E_C - 0,47$ эВ; $E_C - 0,42$ эВ; $E_C - 0,39$ эВ; $E_C - 0,30$ эВ.

Позже, в 1998 Коизука [13] обнаружил присутствие двух широких распределений плотностей состояний в запрещённой зоне с максимумами при ($E_V + 0,3$ эВ) и ($E_C - 0,25$ эВ), вызванных КП, которые, в соответствии с их поведением, были приписаны P_b центрам, обнаруженным ранее на Si/SiO₂ интерфейсе [159]. В том же году Мураками [160], исследуя эффекты, приносимые кислородными преципитатами в электронные свойства кремниевых р-n переходов, показал, что дефекты, вызванные присутствием кислорода, приводят к появлению токов утечки. Позже, Мчедлидзе [15], исследуя дефекты, вызванные ростом КП, обнаружил появление двух глубоких состояний в нижней половине запрещённой зоны ($E_V + 0,43$ эВ) и ($E_V + 0,26$ эВ). Мелкий пик был отнесён к дислокациям, вызванным деформационными полями механических напряжений при росте кислородных преципитатов (punch-out dislocations), глубокий - к интерфейсу кремний / пластинчатые кислородные преципитаты. Помимо этого были обнаружены два глубоких состояния в верхней половине запрещённой зоны ($E_C - 0,42$ эВ) и ($E_C - 0,22$ эВ), которые ранее наблюдались Витфилдом в образцах с высокой концентрацией КП [161]. В 2002 году авторами [155] было показано присутствие двух ГУ в нижней половине запрещённой зоны, отнесённых к КП - T2 и T3 ($E_V + 0,36$ эВ, $E_V + 0,45$ эВ). Позже, в работах Кастальдини и Кавалькони было показано, что кислородные преципитаты формируют лишь T2 состояния, а T3 относятся к состояниям окислов металлов [40, 162, 163].

В 2003 Тежада [14] с соавторами показал, что КП помимо уровня ($E_C - 0,42$ эВ) вызывают появление более мелкого центра ($E_C - 0,17$ эВ). Позже, детальные исследования 2012 года показали эволюцию энергетических состояний в образцах Cz-Si с увеличением температуры отжига [164]. Было обнаружено увеличение числа состояний ($E_C - 0,17$ эВ), ($E_C - 0,44$ эВ) и ($E_C - 0,52$ эВ) при высоких температурах (более 900 °С). Данные состояния были отнесены к протяжённым дефектам структуры, источником которых являлись кислородные преципитаты. Вышеперечисленные данные для энергетического положения глубоких уровней в верхней половине запрещённой зоны, вызванных кислородсодержащими комплексами в кремнии, приведены на Рис. 1.7.

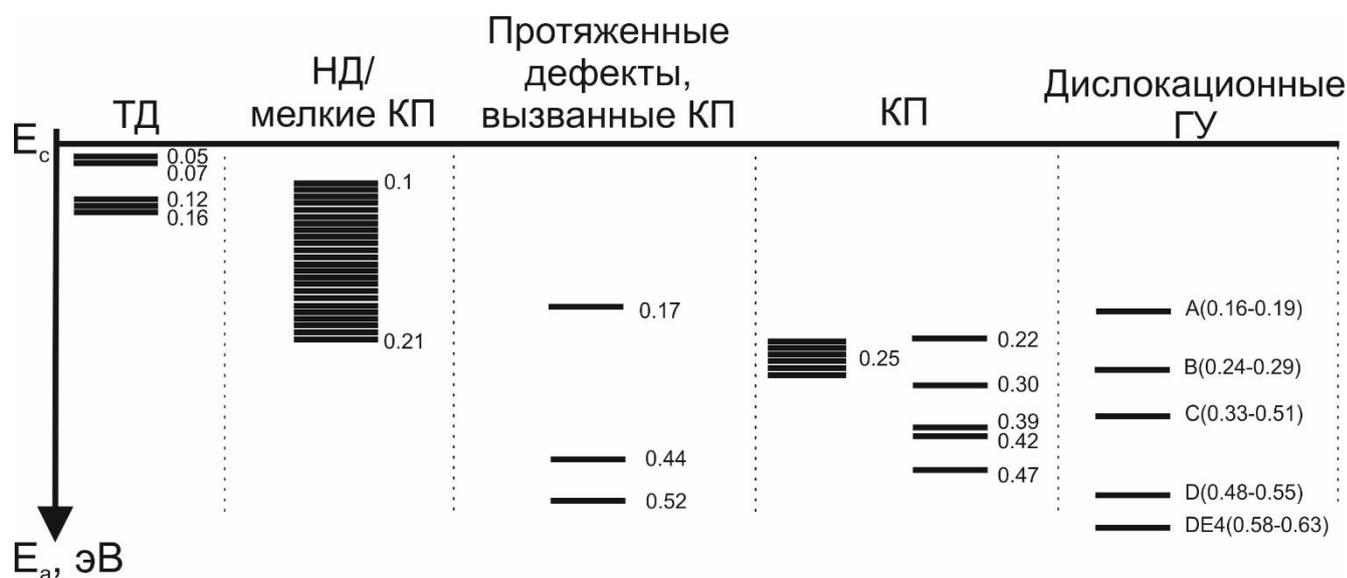


Рис. 1.7 Обобщённые данные об энергетическом положении уровней в верхней половине запрещённой зоны, вызываемыми кислородсодержащими дефектами, а также дислокациями.

Активные исследования рекомбинационных свойств КП начались в 90-х годах. В 1996 году Зейферт обнаружил рекомбинационную активность преципитатов методом тока, наведённого электронным пучком (EBIC) [165]. Было показано, что центры повышенной рекомбинации наблюдались при 80 К, однако полностью исчезали при 300 К, что, учитывая простую теорию рекомбинации Шокли-Рида, характерно для рекомбинационных уровней, положение которых выше уровня Ферми при комнатной температуре, но ниже при 80 К.

Наличие локальных уровней КП в запрещённой зоне было также подтверждено последующими работами по изучению излучательной рекомбинации, обнаруживших высокоэнергетичные линии КП. Так, в 1998 году Штейнман [52] обнаружил две полосы фотолюминесценции с максимумами интенсивности при энергиях 0,778 eV и 0,85 eV. Согласно проведённым экспериментам по водородной пассивации авторами было показано, что за данные линии ответственны различные типы кислородных комплексов. В 2004 году Пицини на деформированных образцах, подвергшихся длительному отжигу при 800 °С, обнаружил

широкую люминесцентную полосу, содержащую линии 0,83 эВ и 0,817 эВ [166], которые были отнесены к ядрам кислородных преципитатов. Похожую широкую полосу обнаружил в то же время Бинетти [155]. Он связал её с излучательным переходом через уровень в нижней половине запрещённой зоны $E_V + 0,35$ эВ, обнаруженный в образце методом DLTS и приписанный КП. В 2003 авторами [167] было обнаружено разгорание линии люминесценции 0,83 эВ шириной 50 мэВ, которую связали с примесями, декорирующими дислокации, не исключая возможное влияние кислорода. В 2005 году Штейнман [168] указал, что в присутствии кислорода D1 линия дислокационной люминесценции уширяется, и на её фоне можно выделить несколько линий, связанных с КП. Также было обнаружено, что термообработки дислокационного кремния приводят к изменению спектрального распределения дислокационной люминесценции в районе D1 линии, что было объяснено влиянием рекомбинации донорно-акцепторных пар между состояниями кислородных термодоноров и дислокационными акцепторами [153]. В 2007 году авторами [169] было показано изменение люминесцентных компонент при генерации дислокаций кислородными преципитатами. В 2012 году Бозе обнаружил появление слабого пика фотолюминесценции 0,79 эВ, который он отнёс к напряженным преципитатам [170]. В то же время Таджима [171] на границах зёрен в отожжённых пластинах поликристаллического кремния обнаружил различие в пространственном распределении различных люминесцентных компонент. Линия 0,87 эВ была отнесена к КП, гетерогенно зародившихся на дислокациях.

1.4 Ионная имплантация кислорода в кремний

Кислородсодержащие комплексы активно используются в производстве современных полупроводниковых устройств на основе кремния. Так, создание локальной перенасыщенной кислородом области внутри пластины кремния является одним из способов создания захороненного диэлектрического SiO_2 слоя, и, как следствие, формирования структур кремний на изоляторе (КНИ). Использование данных структур позволило добиться увеличения быстродействия транзисторов на основе кремния, их радиационной стойкости, а также уменьшения паразитных ёмкостей истока и стока. Для создания захороненного диэлектрического слоя долгое время пытались использовать различные технологии (кремний на сапфире, молекулярно-пучковая эпитаксия), однако в силу экономической целесообразности, а также возможности применения в промышленных масштабах, именно методика ионной имплантации была использована в серийном производстве. Впервые возможность применения ионной имплантации для данных целей была продемонстрирована японской группой М. Watanabe в 1966 году [172], однако первая КНИ структура на основе имплантации ионов

кислорода была изготовлена только в 1978 году, а технология названа - Separation by IMplantation of OXygen (SIMOX) [173, 174].

Ионная имплантация представляет собой бомбардировку твёрдой мишени ускоренными ионами. При этом энергия налетающих ионов определяет среднюю глубину их проникновения, а доза, то есть произведение тока пучка на время облучения, с учётом отражения от поверхности, конечную концентрацию имплантированных ионов в мишени. Последующий высокотемпературный отжиг позволяет избавиться от сопутствующих радиационных дефектов.

В SIMOX технологии образование диэлектрического окисного слоя внутри кремниевой пластины осуществляется при использовании высоких доз имплантации ($\sim 10^{18}$ см $^{-2}$), а также высоких температур отжига ~ 1300 °С. Высокие температуры способствуют растворению кислородсодержащих комплексов с их последующей коалесценцией, что в конечном итоге, учитывая высокие дозы имплантации, и приводит к образованию SiO $_2$ слоя внутри пластины. В наших экспериментах ионная имплантация использована как метод контролируемого введения примеси с концентрацией, способствующей процессам преципитации. Как следствие, в наших экспериментах и далее в обсуждениях при упоминании ионной имплантации будет подразумеваться использование невысоких доз имплантации ($\lesssim 10^{16}$ см $^{-2}$).

1.4.1 Распределение имплантированных ионов

В случае облучения твёрдых тел ионами, последние, теряя энергию на промежуточные акты упругого и неупругого рассеяния, останавливаются. Траектория движения каждого иона имплантируемой примеси в твёрдом теле представляет собой ломаную линию вследствие серии столкновений с ядерной подсистемой. Конечная концентрация имплантированных атомов есть функция глубины $N(x)$. Для описания глубинного распределения имплантированных атомов в общем случае необходимо использовать элементы статистики. Приближённый вид распределения в этом случае описывается функцией Пирсона, однако для лёгких ионов с достаточно большими энергиями она хорошо аппроксимируется простым Гауссовым распределением:

$$N(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi\Delta R_p^2}} \cdot \exp\left(\frac{-(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right), \quad (1.3)$$

где Φ – доза имплантированных ионов, R_p – проекционная длина, равная проекции средней глубины пробега имплантированных ионов на направление первоначального движения, ΔR_p – дисперсия средней проекционной длины, которая описывается в соответствии с теорией Линхарда-Шарфа-Шиотта [175, 176].

На практике, для получения профилей распределения имплантированной примеси часто используют компьютерное моделирование методом Монте-Карло, например, используя программное обеспечение SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter), использующее алгоритмы TRIM (Transport of Ions in Matter) [177]. Рассмотрим пример имплантации ионов кислорода с энергией 150 кэВ в пластину кремния, смоделированный при помощи SRIM (Рис. 1.8).

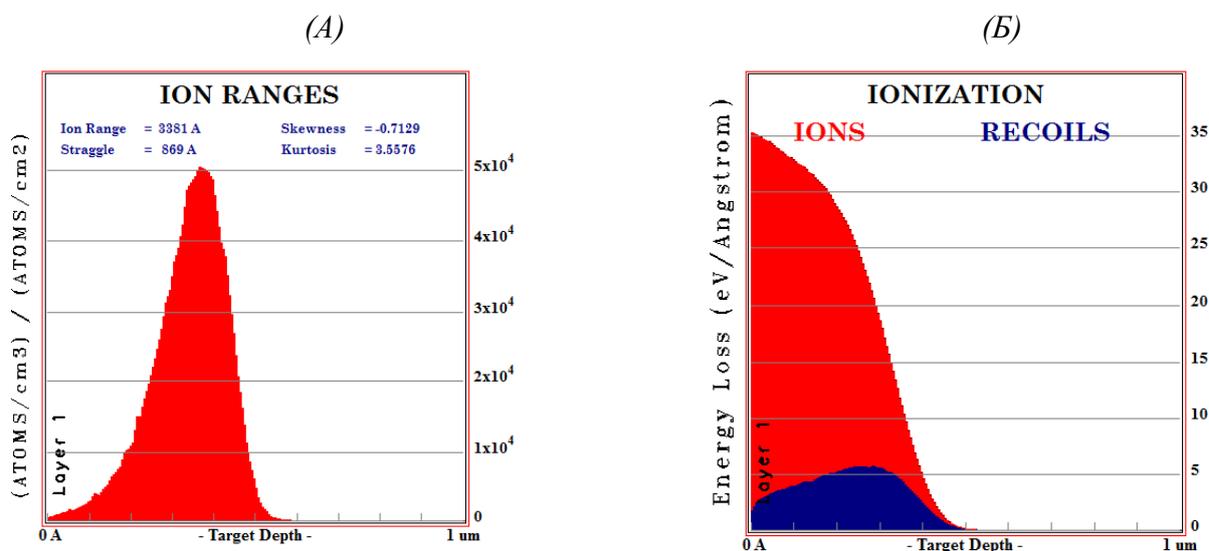


Рис. 1.8 Моделирование процессов, протекающих при имплантации ионов кислорода с энергией 150 кэВ в пластину кремния с помощью SRIM. (А) Профиль распределения ионов кислорода. (Б) Распределение ионизационных потерь энергии имплантированных ионов (красная кривая/ions) и выбитых ионов (синяя кривая/recoils).

Видно, что распределение ионов кислорода близко к Гауссову. При этом у поверхности концентрация стремится к нулю, что объясняется уменьшением поперечного сечения ядерного рассеяния при высоких энергиях ионов имплантируемой примеси. Как следствие, рассеяние в приповерхностной области происходит в основном на электронной подсистеме (Рис. 1.8 Б). При увеличении глубины растёт вклад процессов рассеяния на ядерной подсистеме, из-за чего налетающие ионы останавливаются.

Моделирование принимает в учёт энергию и тип налетающих ионов, а также материал и толщины слоёв (если материал неоднородный) мишени. При этом применение моделирования к кристаллическим структурам требует осторожности, так как, во-первых, данные методы не учитывают эффекты каналирования, а во-вторых, считается, что доза имплантации не слишком велика, т.е. имплантация не приводит к аморфизации кристалла. Несмотря на широкое использование данных симуляций, они не принимают во внимание температурные эффекты – считается, что имплантация происходит при 0 К.

1.4.2 Распределение радиационных дефектов при ионной имплантации

При упругом соударении налетающего атома с атомом твёрдого тела, переданная энергия зависит от массы и энергии имплантированных ионов, а также от массы и состава атомов мишени. В случае, пока энергия, которую ион может передать атому решётки (E), достаточна для смещения атома со своего положения (E_d), появляются радиационные дефекты. Для выбивания атома из кристаллической решётки кремния необходимо разорвать четыре валентных связи, вследствие чего, как показали оценки, необходимо передать энергию ~ 26 эВ [178]. Различные теории сходятся в том, что число смещённых атомов N_d в случае высоких энергий $E \gg E_d$ можно представить в виде:

$$N_d = \frac{\alpha E}{2E_d}, \quad (1.4)$$

где α – коэффициент эффективности смещений, учитывающий потери вследствие рассеяния на электронной подсистеме. В случае ионной имплантации, при близких величинах массы налетающих частиц и атомов мишени большая часть первоначальной энергии передаётся выбитому атому. В случае, когда энергия выбитого атома больше, чем энергия связи его соседей, этот атом может в свою очередь выбивать другие. Таким образом, при достаточной энергии импланта (иона имплантируемой примеси) могут образовываться целые каскады столкновений. Количество каскадов регулируется ядерными и электронными потерями энергии, однако новые ступени появляются только при рассеяниях на ядерной подсистеме. Данные каскады в образце приводят к перераспределению вакансий и междоузлий вблизи треков имплантированных атомов. Учитывая суммарно передаваемый импульс в процессе имплантации, собственные вакансии локализуются в приповерхностной части области взаимодействия налетающих частиц с атомами мишени, в то время как выбитые со своих основных положений собственные междоузельные атомы мишени окружают её. В случае проведения однородной процедуры имплантации по всей поверхности пластины неоднородности распределения собственных точечных дефектов остаются только по глубине: в приповерхностной области имплантации скапливаются собственные вакансии, в то время как в глубине формируется высокая концентрация собственных междоузельных атомов мишени. Данное глубинное распределение собственных точечных дефектов (СТД) подтверждается теоретическими и экспериментальными данными [179-181]. Так, исследования внутренних механических напряжений при помощи высокоразрешающей рентгеновской дифракции показали, что области локализации собственных вакансий и междоузлий по глубине оказались пространственно разделены на сотни нанометров при имплантации ионов кислорода с дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергией 185 кэВ [182] (Рис. 1.9). Однако, необходимо иметь в виду, что

повышение температуры в процессе и после имплантации ведёт к увеличению вероятности процессов аннигиляции междоузлий и вакансий [183], а также пространственному уширению областей локализации имплантируемой примеси и отдельных видов радиационных дефектов [184].

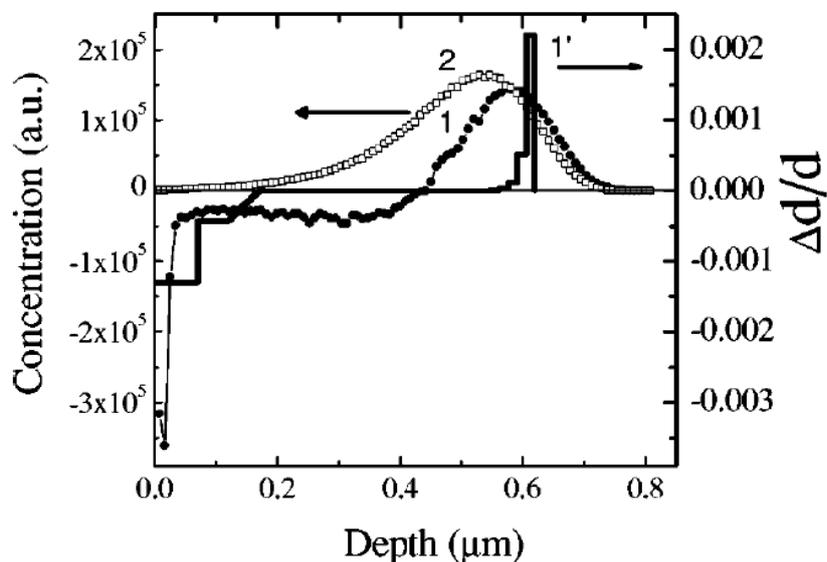


Рис. 1.9 Профиль избыточной концентрации собственных междоузлий над собственными вакансиями (1), формирующимися при имплантации в кремний кислорода, профиль распределения которого представлен (2), $\Delta d/d$ – относительное несоответствие параметров элементарной ячейки (1'), полученное из рентгеновской дифракции [182].

1.4.3 Постимплантационный отжиг

Поскольку энергия падающих ионов в процессе имплантации порядка $10^3 - 10^5$ эВ, один падающий ион может образовать десятки и сотни смещённых атомов решётки. Поэтому количество радиационных дефектов может значительно превышать число имплантированных атомов.

Для устранения радиационных дефектов, а также восстановления кристаллической структуры в аморфизованных областях мишени проводят постимплантационные отжиги. Параметры отжига, такие как время, температура и состав атмосферы, при которой производится отжиг, влияют на концентрацию, состав и распределение дефектов в области имплантации. В случае кремния, отжиги при температурах от $300\text{ }^\circ\text{C}$ в общем случае приводят к аннигиляции вакансионных комплексов из-за взаимодействия с собственными междоузельными атомами, а также с атомами имплантируемой примеси. При $600\text{ }^\circ\text{C}$ отжиге вследствие процесса Оствальда (диффузионный поток междоузлий от мелких дефектов к крупным вследствие

уменьшения суммарной энергии системы с увеличением размеров дефектов) [185] собственные междоузлия начинают собираться в кластеры [186]. Температуры отжига, начиная с 800 °С, приводят к образованию из комплексов собственных точечных дефектов более сложных - линейных и объёмных [127, 184]. Дальнейшее увеличение времени и температуры ведёт к формированию дислокационных петель Франка, а также полных дислокаций [185, 187] (Рис. 1.10).

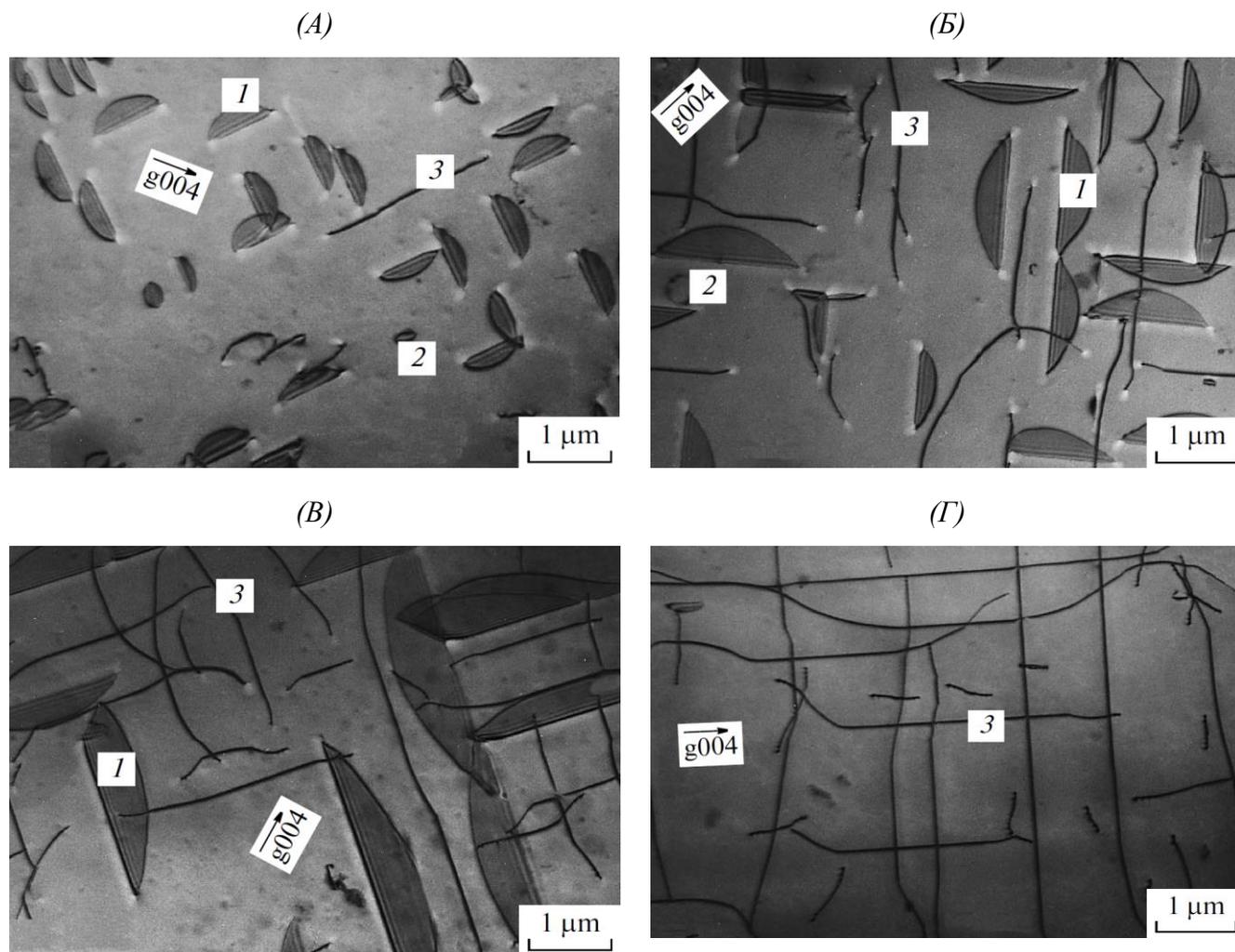


Рис. 1.10 Изображения просвечивающей электронной микроскопии кремния, имплантированного ионами эрбия с энергией 1,2 МэВ и отожжённого при 1100 °С в течение (А) 0,25; (Б) 0,5; (В) 1; (Г) 3 часов. (1) Петли Франка, (2) Совершенные 60° петли, (3) чистые краевые дислокации [188].

Иногда, для увеличения доли выбранного типа дефектов в области имплантации проводят целые последовательности отжигов. Каждый из этапов выбранной серии характеризуется собственными параметрами (температурой, длительностью и атмосферой), способствующими процессам, происходящим на конкретном этапе формирования требуемых комплексов. В частности, для формирования больших кислородных преципитатов в пластинах кремния часто используют следующую серию отжигов [170, 189]. Сперва, для гомогенизации области

имплантации и разрушения кластеров точечных дефектов, созданных в процессе имплантации, производится первоначальный отжиг при высокой температуре 1000 °С в течение 15 минут [190]. Как было показано [191], данный отжиг способствует увеличению концентрации образующихся преципитатов, однако его влияние на структуру образующихся преципитатов до сих пор не обсуждалось. После этого пластины отжигают при температуре 650 °С от 4 до 16 часов. Данный отжиг способствует зарождению ядер кислородных преципитатов. Третий, дрейфовый отжиг производится при 800 °С в течение 4 часов. В течение этого отжига преципитаты небольшого размера растворяются в пользу более объёмных, способных выдержать последний 1000 °С ростовой отжиг, длительность которого варьируется от 0.5 до 16 часов.

Выводы к Главе 1

Кислородсодержащие комплексы в кремнии активно исследовались начиная с середины XX века, что привело к их широкому использованию в современных технологиях микроэлектроники и солнечной энергетики. При небольших температурах отжига основными кислородсодержащими комплексами являются термодоноры, многие конфигурации которых на данный момент установлены. Увеличение температуры отжига приводит к трансформации кислородсодержащих комплексов и образованию кислородных преципитатов. Последние исследования показали, что кислородные преципитаты имеют неоднородный состав: внутренне SiO_2 ядро окружает тонкая SiO оболочка. При этом результаты электрических и рекомбинационных исследований данных комплексов достаточно вариативны. Во многом это связано со сложностью выделения характеристик отдельных бездислокационных больших преципитатов, а также с изменчивостью электрических характеристик КП при вариации их состава и морфологии в процессе роста.

Отдельной проблемой исследования КП является изучение их свойств на этапе зарождения. Электрофизические данные показывают существенные различия в составе ГУ, видах сопутствующих дефектов, а также зарядовом состоянии ядер кислородных преципитатов в сравнении с большими преципитатами. Обнаруженные особенности нанометровых ядер преципитатов, как и природа акцепторных центров, образующихся при их формировании, до сих пор детально не изучались.

Отчасти описанные проблемы можно решить при помощи внедрения ионной имплантации для создания объектов исследования. Благодаря возможности создания заданного распределения кислорода в приповерхностной области пластины данные структуры являются

хорошим объектом для электрических исследований комплексом методов ёмкостной спектроскопии, а также люминесцентных исследований. В то же время однородное распределение дефектной структуры и, как следствие, энергетических состояний по всей поверхности пластины, образующееся при ионной имплантации, позволяет проводить сравнительный анализ структурных и электрических характеристик образцов, формируемых из разных частей одной пластины. Возможность создания локальной концентрации кислорода выше пределов его растворимости в расплаве кремния позволяет выделить вклад кислородсодержащих дефектов в измеряемые характеристики. При этом взаимодействие кислородных комплексов с неоднородным пространственным распределением собственных точечных дефектов (СМА скапливаются в глубине области имплантации, в то время как высокая концентрация вакансий локализована в приповерхностной области), формируемым в результате имплантации, позволяют выявить преимущественные места зарождения ядер кислородных преципитатов, менее всего изученной стадии их развития.

Исходя из вышесказанного, целью данной работы стало:

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 °С – 1100 °С) и промежуточных (~ 700 °С) температурах.

Задачи исследования:

1. Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) определить вид, размеры и пространственное распределение протяжённых дефектов, сформированных в кремнии в результате имплантации ионов кислорода и последующих термообработок.
2. Провести исследования имплантированных образцов методами ёмкостной и токовой спектроскопии объёмного 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 °С - 1100 °С), в том числе многостадийных, используемых в производстве микроэлектронных устройств.

Задачи данной работы объединяют в себе как изучение свойств больших КП, так и исследование особенностей эволюции КП в процессе роста, включая зародышеобразование. Формирование больших КП в области имплантации, как было показано в разделе 1.4.3, возможно при участии многостадийной процедуры отжига. В то же время для изучения

особенностей эволюции дефектной структуры в процессе роста КП наиболее уместно использовать схожие по длительности режимы термообработки с увеличением температуры.

Таким образом, для выполнения поставленных задач были использованы две серии образцов кремния, имплантированного кислородом. Образцы I серии, обсуждение которых будет производиться в Главах 3 и 4, ставили своей целью установление электрофизических и структурных характеристик КП в процессе их роста: от стадии зарождения ядер КП до формирования больших образований. Для их изготовления пластины кремния, имплантированные ионами кислорода, были отожжены в течение получаса при конкретной температуре в интервале от 700 °С до 1100 °С. Между тем, определение основных типов, характеристик, а также пространственного распределения дефектов, формирующихся в процессе роста больших КП, происходило с использованием образцов II серии, для изготовления которых образцы кремния, имплантированного ионами кислорода, были подвержены серии многостадийных отжигов, используемых в современной микроэлектронике для формирования КП.

Глава 2. ТЕОРИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ И ТЕХНИК

2.1 Анализ ёмкости области пространственного заряда контакта металл-полупроводник (Шоттки контакта)

В настоящей работе для исследований электрофизических свойств дефектов использовались методы, использующие свойства диодов Шоттки и р-п переходов. В случае контакта полупроводника (п/п) и металла с разными работами выхода (или резко асимметричных p^+n , n^+p переходов) в приконтактной области формируется область электрического поля. Учитывая, что обычно концентрация свободных носителей в металле (или p^+ , n^+ слое) на порядки выше, чем в п/п, полем в металле пренебрегают и считают, что оно присутствует только в приповерхностной области п/п. Данная область называется обеднённой или областью пространственного заряда (ОПЗ), в то время как сам контакт – контактом Шоттки (Рис. 2.1). Данный контакт характеризуется барьером на границе раздела п/п–металл. Высота данного барьера (ϕ_b) обусловлена разницей термодинамических работ выхода из металла и полупроводника и определяет изгиб зон (eV_d) со стороны полупроводника.

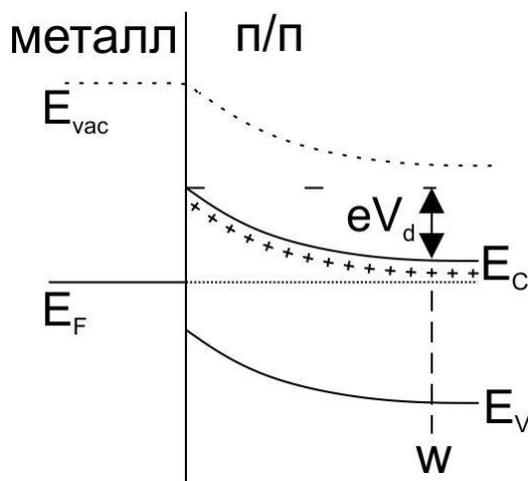


Рис. 2.1 Энергетическая зонная диаграмма контакта металл – полупроводник n-типа в отсутствие внешнего смещения. E_{vac} - уровень покоящегося электрона в вакууме, E_C и E_V - края зон проводимости и валентной, E_F – положение уровня Ферми, V_d – диффузионное напряжение.

При приложении обратного смещения (V_r) к данному контакту величина изгиба зон увеличивается, как и поле в приповерхностной области полупроводника. Подача прямого смещения (V_f) приводит к уменьшению диффузионного напряжения с последующим протеканием тока.

Электрическое поле, а также ширина ОПЗ полупроводника могут быть найдены из решения уравнения Пуассона, которое в случае одномерной модели можно представить [192]:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (2.1)$$

где $\varphi(x)$ – электрический потенциал в ОПЗ, $\rho(x)$ – плотность объёмного заряда, ε – диэлектрическая проницаемость среды, ε_0 – диэлектрическая постоянная. В случае, когда плотность объёмного заряда в ОПЗ определяется лишь равномерно распределённой ионизированной легирующей примесью $\rho(x) = eN_d$, решая (2.1), получим выражение для ширины ОПЗ:

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{eN_d}(V_d - V_a)}. \quad (2.2)$$

Для кремния с умеренной степенью легирования ($\sim 10^{15}$ см⁻³) в интервале прикладываемых смещений (0 В; -5 В) характерные значения ширины ОПЗ варьируются от 1 мкм до практически 3 мкм. Стоит отметить, что в (2.2) за положительное значение активного напряжения было принято прямое смещение. В случае подачи обратного смещения (V_r) знак необходимо изменить: $V = V_d + V_r$. Когда приложенное обратное напряжение (ΔV_r) возрастает, растёт и ширина ОПЗ (Δw), что приводит к увеличению заряда ионизованных атомов легирующей примеси в ОПЗ (ΔQ) (Рис. 2.1). В этом случае можно ввести понятие дифференциальной ёмкости $C = S \cdot \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta V}$, которая, с учётом теоремы Гаусса, а также при условии $\frac{kT}{e} \ll V$, может быть выражена как:

$$C = \sqrt{\frac{S^2\varepsilon\varepsilon_0eN_d}{2\left(V_d - V_a - \frac{kT}{e}\right)}}, \quad (2.3)$$

где S – площадь контакта. Сравнивая данный результат с шириной ОПЗ, найденной ранее (2.2), получим связь ширины ОПЗ и дифференциальной ёмкости в модели полного обеднения:

$$w = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{C}. \quad (2.4)$$

Вольт-фарадные ($C(V)$) характеристики дают информацию об электрической, энергетической и зарядовой структуре приповерхностной области полупроводника. Из (2.3) можно показать, что квадрат дифференциальной ёмкости обратно пропорционален приложенному к Шоттки контакту смещению:

$$C^{-2} = \frac{2\left(V_d - V_a - \frac{kT}{e}\right)}{S^2\varepsilon\varepsilon_0eN_d}. \quad (2.5)$$

Отсюда видно, что при однородном распределении легирования ($N_d = const$) зависимость $C^{-2}(V_a)$ линейная. Её наклон определяет концентрацию легирования N_d , а пересечение с осью абсцисс – диффузионное напряжение V_d .

В случае, когда распределение легирующей примеси неоднородно, локальное значение концентрации также может быть определено из локального наклона. Кроме того, неоднородность распределения заряда в ОПЗ приводит ещё и к изменению диффузионного напряжения ΔV_d . Например, в случае равномерного распределения дополнительного заряда концентрацией (N_Q) на глубине от x_1 до x_2 , соответствующее распределение плотности заряда $\rho(x)$ даётся выражением:

$$\rho(x) = e\{N_d + N_Q \cdot (\chi(x - x_1) - \chi(x - x_2))\}, \quad (2.6)$$

где $\chi(x)$ – функция Хэвисайда. Интегрирование уравнения Пуассона при условии $w > x_2$ приводит к следующему выражению для дифференциальной ёмкости:

$$C = \sqrt{\frac{S^2 \varepsilon \varepsilon_0 e N_d}{2 \left(V_d - V_a - \frac{kT}{e} - \frac{e N_Q (x_2 - x_1)^2}{2 \varepsilon \varepsilon_0} \right)}}. \quad (2.7)$$

Экстраполяция линейного участка зависимости обратного квадрата ёмкости от напряжения, измеренная при достаточно больших обратных смещениях, когда $w > x_2$, позволяет определить величину и знак дополнительного заряда при известных значениях x_1 и x_2 как:

$$N_Q = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \Delta V_d}{e} \left(\frac{2}{(x_2 - x_1)^2} \right). \quad (2.8)$$

В свою очередь x_1 и x_2 могут быть независимо определены из измерений профилей концентрации заряда ОПЗ в интервале малых напряжений, соответствующих условиям $x_2 < w < x_1$.

Температурные зависимости ёмкости при постоянном активном напряжении также чувствительны к процессам, проходящим внутри и на краю ОПЗ. Изменение температуры приводит к изменению уровня Ферми, положение которого на краю ОПЗ влияет на диффузионное напряжение. Зависимость ёмкости от температуры в случае умеренно легированного полупроводника n-типа может быть записана как:

$$C = \left(\frac{S^2 \varepsilon \varepsilon_0 e N_d}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\varphi_b - \frac{kT}{e} \ln \frac{N_c}{N_d} - V_a - \frac{kT}{e} \right)^{-\frac{1}{2}} = C_0 \left[\varphi_b - V_a - \left(\ln \frac{N_c}{N_d} + 1 \right) \frac{kT}{e} \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.9)$$

где $C_0 = \sqrt{\left(\frac{S^2 \varepsilon \varepsilon_0 e N_d}{2} \right)}$, N_c – эффективная плотность состояний в зоне проводимости, которая в случае кремния равна $N_c = 6.2 \cdot 10^{15} \cdot T^{\frac{3}{2}}$ (см⁻³). Для больших обратных смещений выражение (2.9) линейно зависит от температуры, а наклон $C(T)$ характеристики определяется концентрацией легирующей примеси на краю ОПЗ.

Стоит отметить, что вышеописанный анализ электрических характеристик применим только в случае Шоттки-барьера или р-n перехода без учёта последовательного объёмного сопротивления. В случае присутствия дополнительных процессов (захвата-эмиссии носителей,

влияние дополнительных барьеров, последовательных сопротивлений), влияющих на измеряемую ёмкость или величину тока, они должны быть пересчитаны из соответствующих эквивалентных схем.

2.2 Нестационарная ёмкостная спектроскопия глубоких уровней (Deep Level Transient Spectroscopy – DLTS)

Основанный Лэнгом [193] метод нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) позволяет определять параметры энергетических уровней и их концентрацию в приповерхностной области полупроводника. В основу метода легло измерение постоянной времени термоэмиссии носителей, захваченных на глубокие уровни.

Заселённость глубокого уровня в некий момент времени определяется конкурирующими процессами захвата и эмиссии носителей. Из теории Шокли-Рида скорость эмиссии электронов с глубокого уровня в случае полупроводника n-типа может быть описана выражением [194, 195]:

$$e_n = \gamma T^2 \sigma_{na} \exp\left(-\frac{E_{na}}{kT}\right), \quad (2.10)$$

где $\gamma = 2\sqrt{3}M_c(2\pi)^{\frac{3}{2}}k^2m^*h^{-3}$, $\sigma_{na} = \frac{g_1}{g_0}\sigma_{\infty}$, g_0 – фактор вырождения пустого уровня, g_1 – фактор вырождения занятого электроном уровня.

Видно, что график зависимости $\ln\left(\frac{e_n}{T^2}\right)$ от $1/kT$ – прямая, тангенс угла наклона которой определяет энтальпию ионизации E_{na} , а пересечение с осью $\ln\left(\frac{e_n}{T^2}\right)$ даёт значение эффективного сечения захвата σ_{na} . Необходимо отметить, что значения E_{na} и σ_{na} не являются значениями равновесной глубины залегания уровня и сечения захвата центров, последнее из которых может иметь также активационную температурную зависимость.

Заполнение состояний в данном методе производится периодически подаваемыми на Шоттки диод или p-n переход импульсами напряжения, в то время как скорость эмиссии определяется по экспоненциальному изменению дифференциальной ёмкости в процессе эмиссии. Как следствие, выбирая параметры заполняющих импульсов (напряжение смещения и амплитуду), можно изучать центры, локализованные на различной глубине. Увеличение напряжения смещения при одинаковой амплитуде ведёт к росту глубины залегания области исследования, а рост амплитуды пространственно уширяет область, в которой производится перезарядка ловушек. Помимо определения скорости эмиссии и пространственного расположения ГУ в ОПЗ, сама величина сигнала дифференциальной ёмкости, dC_0 , даёт информацию о концентрации ГУ, участвующих в процессе захвата и эмиссии носителей.

Поэтому, измеряя сигнал дифференциальной ёмкости для заданной скорости эмиссии при увеличении амплитуды заполняющих импульсов, можно проводить профилирование по глубине концентрации конкретных ГУ. В зависимости от вида распределения ГУ внутри ОПЗ можно выделить несколько соотношений связи сигнала релаксации ёмкости и концентрации ГУ.

2.2.1 Случай однородно распределённых глубоких уровней

В случае глубоких центров концентрацией N_t , равномерно распределённых в полупроводнике n -типа, плотность состояний может быть записана, как:

$$\rho(t) = e\{N_d + N_t - n_t(t)\}. \quad (2.11)$$

Решая уравнение Пуассона (2.1) с данной плотностью заряда, а также учитывая $N_t \ll N_d$, получим выражение для измеряемого изменения ёмкости:

$$\frac{\Delta C(t)}{C_\infty} = -\frac{n_t(t)}{2N_d} = -\frac{N_t}{2N_d} \exp(-e_n t), \quad (2.12)$$

где C_∞ - полная ёмкость системы при $t \rightarrow \infty$. Таким образом, в случае глубокого уровня, равномерно распределённого в полупроводнике, ёмкость экспоненциально возрастает к своему изначальному значению со скоростью, равной скорости эмиссии носителей, захваченных на состояния. Отсюда, зная параметры эмиссии, можно получить полную концентрацию ГУ:

$$N_t = 2N_d \frac{dC_0}{C_\infty}. \quad (2.13)$$

2.2.2 Случай плоского распределения глубоких уровней

В случае, когда идентичные центры захвата концентрацией N_t локализованы на глубине x_d от поверхности, распределение плотности заряда может быть записано, как:

$$\rho(t, x) = e\{N_d - N_t \cdot \delta(x - x_d)\}. \quad (2.14)$$

В этом случае решение уравнения Пуассона даёт значение ширины ОПЗ:

$$w = \left(\frac{2eN_t x_d + 2\varepsilon\varepsilon_0(V_d + V_a)}{eN_d} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.15)$$

В случае отсутствия частотного отклика данных ГУ из-за высокой частоты тестирующего сигнала, ёмкость определяется формулой плоского конденсатора (2.4), дифференцируя которую можно найти приращение ёмкости при небольшом изменении концентрации заряженных центров:

$$dC = \frac{x_d C_\infty^3}{S^2 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2 e N_d} dN_t. \quad (2.16)$$

Откуда, в случае небольших концентраций ($N_t \ll N_d$), можно получить концентрацию ловушек как:

$$N_t = \frac{S^2 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2 N_d}{x_d} \cdot \frac{dC_0}{C_\infty^3}. \quad (2.17)$$

2.2.3 Случай глубоких уровней, локализованных в заданных пределах

Рассмотрим случай равномерного распределения глубоких центров концентрацией N_t на глубине от x_1 до x_2 . В этом случае плотность распределения заряда:

$$\rho(t, x) = e \{ N_d - N_t \cdot (\chi(x - x_1) - \chi(x - x_2)) \}, \quad (2.18)$$

где $\chi(x)$ – функция Хэвисайда. Решение уравнения Пуассона с учётом такого распределения заряда приводит к следующему выражению для ширины ОПЗ:

$$w = \left(\frac{2}{eN_d} \left[\frac{eN_t}{2} (x_2^2 - x_1^2) + \varepsilon \varepsilon_0 (V_d - V_a) \right] \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.19)$$

Откуда, с предположениями, описанными в предыдущем пункте, концентрация ловушек выражается как:

$$N_t = \frac{S^2 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2 \cdot N_d}{\Delta x \cdot x_{cp}} \cdot \frac{dC_0}{C_\infty^3}, \quad (2.20)$$

где $\Delta x = x_2 - x_1$, а $x_{cp} = \frac{x_1 + x_2}{2}$.

2.3 Нестационарная токовая спектроскопия (Current Transient Spectroscopy – CTS (I-DLTS))

Метод нестационарной токовой спектроскопии основан на измерении протекающего во внешней цепи тока при эмиссии носителей с глубоких уровней. В общем случае эмиссия основных носителей с ловушек в объём полупроводника приводит к изменению заряда в ОПЗ, и, как следствие, увеличению поля и уменьшению ширины ОПЗ. При этом, согласно уравнениям Максвелла, ток в каждой точке цепи будет определяться суммой тока проводимости, возникающего вследствие движения основных носителей при эмиссии, и тока смещения, возникающего из-за изменения электрического поля в ОПЗ:

В случае Шоттки контакта с однородно распределёнными ловушками основных носителей направления токов проводимости (J_c) и смещения (J_1) изображены на Рис. 2.2.

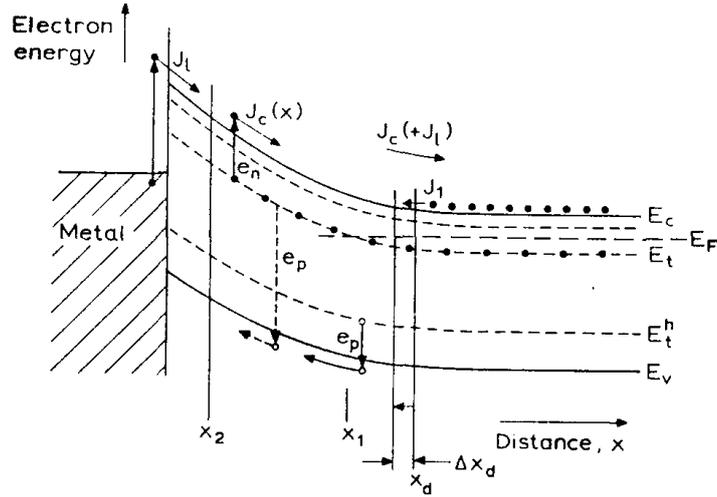


Рис. 2.2 Энергетическая зонная диаграмма Шоттки контакта, показывающая направление токов проводимости и смещения в процессе эмиссии [192].

Пусть все ловушки, начиная с глубины x_2 , заполнены. В этом случае ток проводимости, являющийся следствием эмиссии носителей с ловушек в зону проводимости, зависит от заселённости данных состояний:

$$J_c(x) = -e \int_{x_2}^x \frac{dn}{dt} dx = -e[x - x_2] \frac{dn}{dt}. \quad (2.22)$$

Ток смещения зависит от распределения поля в ОПЗ, которое является функцией распределения плотности заряда. Пусть глубокие уровни концентрацией N_t равномерно залегают на глубине от x_1 до x_2 , как это было в главе 2.2.3. Тогда напряжённость поля может быть получена с учётом теоремы Гаусса в случае $x_1 < x < x_2$:

$$E(x, t) = -\frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0} [N_d(w - x_1) + (N_d + N_t - n_t(t))(x_1 - x)] \quad (2.23)$$

Дифференцируя, учитывая малую концентрацию ловушек $N_t \ll N_d$, получим значение тока смещения:

$$J_d(x, t) = e \left[(x_1 - x) - \frac{x_1^2 - x_2^2}{2w} \right] \frac{dn}{dt} \quad (2.24)$$

Сложив обе компоненты согласно (2.21), найдём полный ток, который в случае широкой ОПЗ ($x_2, (w - x_1) \ll w$) можно представить в виде:

$$J(t) = -e(x_1 - x_2) \left[1 - \frac{(x_1 + x_2)}{2w} \right] \frac{dn}{dt} \approx -\frac{1}{2} ewe_n n_t(t). \quad (2.25)$$

Таким образом, измеряемый методом I-DLTS ток является суммой двух противоположных токов: тока носителей, эмитирующих с заполненных ловушек, и током носителей из объёма полупроводника к краю ОПЗ, чтобы поддержать суммарную электронейтральность.

В случае распределения глубоких уровней, локализованных на глубине x_d , полный ток, учитывая распределение плотности заряда из (2.14), может быть вычислен подобным образом как:

$$J(t) = -e \left(1 - \frac{x_d}{w}\right) e_n n_t(t). \quad (2.26)$$

2.4 Использование корреляционной процедуры для измерения скорости термоэмиссии

Измерение постоянной времени эмиссии происходит с помощью корреляционной процедуры. В этом случае получаемая амплитуда сигнала представляет собой свёртку измеряемой релаксационной функции и некой весовой за период следования импульсов T_c . Выбор весовой функции в общем случае влияет на чувствительность метода, а также его разрешающую способность. В данной работе в виде весовой функции была выбрана функция двухстробного интегратора, предложенная Лэнгом. Удобство использования данной функции заключается в том, что её свёртка с измеряемой релаксацией математически равна разнице релаксационных сигналов в двух выбранных временных точках:

$$S(T) = \frac{1}{T_c} \int_0^{T_c} \Delta C(t) W(t) dt = \Delta C(t_1) - \Delta C(t_2) = \Delta C_0 e^{-\frac{t_1}{\tau}} \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{\tau}}\right). \quad (2.27)$$

Максимуму значения сигнала S соответствует значение постоянной времени, равной

$$\tau = \frac{t_2 - t_1}{\ln \frac{t_2}{t_1}}. \quad (2.28)$$

В нашем эксперименте отношение времён следования стробов коррелятора фиксировано $\frac{t_2}{t_1} = 5,2$, поэтому $\tau = 2,51 \cdot t_1$. Такие условия выбора параметров позволяют получать спектры $S(T)$ одинаковой интенсивности при выбранном параметре t_1 .

2.5 Просвечивающая электронная микроскопия – ПЭМ (Transmission electron microscopy - TEM)

Техника просвечивающей электронной микроскопии, где в качестве взаимодействующих частиц используются электроны, является универсальным методом, используемым как для прямого наблюдения за объектами субнанометровых размеров, так и для аналитических исследований. В основе метода лежит облучение параллельным пучком высокоэнергетичных (более 80 кэВ) электронов тонкого образца (менее 1 $\mu\text{м}$). Проходя сквозь образец, электроны

претерпевают ряд взаимодействий с атомной и электронной подсистемой и, при помощи электромагнитных линз проекционной системы, направляются на детектор (флуоресцентный экран/ ПЗС- камера), где формируется изображение освещённой электронами части образца.

В данной работе был использован просвечивающий электронный микроскоп Libra 200 FE, оснащённый Шоттки-эмиттером и энергодисперсионным Ω -фильтром. Ускоряющее напряжение микроскопа 200 кВ.

Изображения, полученные методами просвечивающей электронной микроскопии, часто трудно интерпретируемы ввиду большого количества присутствующих в них контрастов. В данной работе мы разберём лишь некоторые из них, которые потребуются для интерпретации результатов данной работы.

2.5.1 Амплитудный контраст на ПЭМ изображениях

Являясь самым распространённым из всех видов ПЭМ контрастов, амплитудный контраст появляется в результате разницы в массе или/и толщине исследуемого объекта (масс-толщинный), атомном номере элемента образца (Рис. 2.3 Б). Данный вид контраста формируется в результате Резерфордского рассеяния высокоэнергетичных электронов на образце (Рис. 2.3 А) и может быть записан как [196]:

$$C = \frac{I_2 - I_1}{I_2} = 1 - e^{-\frac{N_A}{A}\sigma\rho z}, \quad (2.29)$$

где N_A – число Авогадро, A – атомный вес, ρ – плотность материала, z – толщина образца.

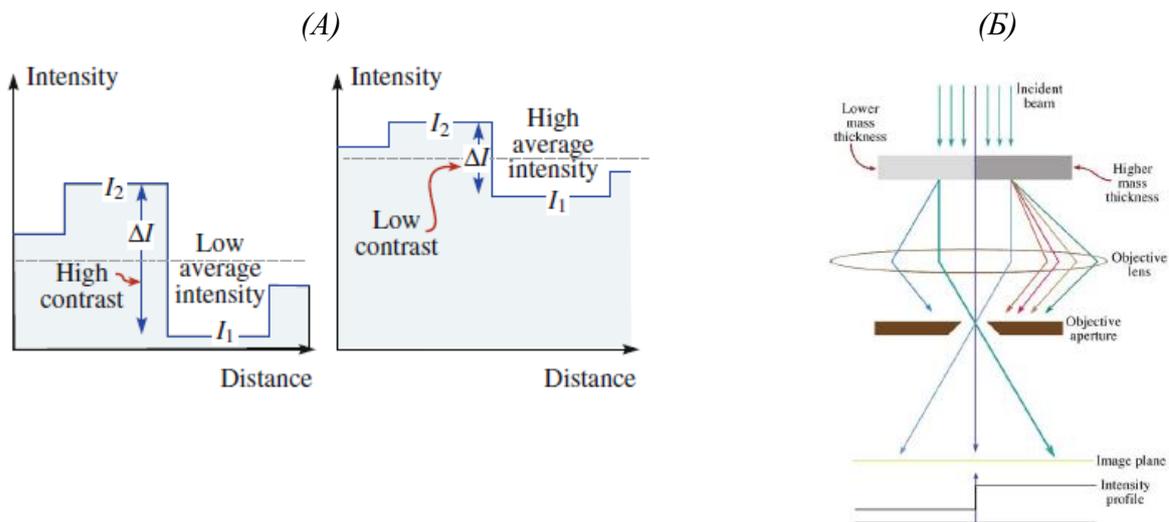


Рис. 2.3 (А) Сравнение высокого контраста (изображение слева) и слабого контраста (изображение справа). (Б) Принцип формирования масс-толщинного контраста с использованием объективной апертуры [196].

Сечение рассеяния σ определяется квадратом модуля атомного фактора рассеяния $|f(\theta)|^2$, который в случае Резерфордского некогерентного рассеяния может быть записан как:

$$f(\theta) = \frac{\left(1 + \frac{E_0}{m_0 c}\right)}{8\pi^2 a_0} \left(\frac{\lambda}{\sin(\theta/2)}\right)^2 (Z - f_x), \quad (2.30)$$

где a_0 – Борковский радиус, Z – атомный номер элемента образца, f_x – фактор рентгеновского рассеяния, определяющего рассеяние на электронной подсистеме.

2.5.2 Контраст дефектов кристаллической структуры

Контраст от дефектов возникает вследствие появления соответствующих деформаций, вносимых в кристаллическую структуру образцов. Упругое рассеяние высокоэнергетичных электронов в двухпучковом приближении, согласно динамической теории дифракции, на идеальной кристаллической структуре описывается системой уравнений Хови-Уэлана [196]. В случае присутствия дефекта, описываемого смещением \vec{R} , базис кристаллической ячейки вблизи дефекта изменяется $\vec{r}_n \rightarrow \vec{r}_n + \vec{R}$. Как следствие, в уравнениях появляется дополнительный фазовый член, в результате чего уравнения будут выглядеть следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{\partial \varphi_g}{\partial z} = \frac{\pi i}{\xi_g} \varphi_0 e^{-2\pi i(s z + \vec{g} \vec{R})} + \frac{\pi i}{\xi_0} \varphi_g \\ \frac{\partial \varphi_0}{\partial z} = \frac{\pi i}{\xi_0} \varphi_0 + \frac{\pi i}{\xi_g} \varphi_g e^{2\pi i(s z + \vec{g} \vec{R})} \end{cases}, \quad (2.31)$$

где φ_g и φ_0 амплитуды рассеянной и прошедшей волновой функции, \vec{g} – вектор дифракции, ξ_g – характеристическая длина для рассеянной волны (длина экстинкции), ξ_0 – характеристическая длина для прошедшей волны, s – компонента вектора дифракции вдоль оси z . При $(\vec{g} \vec{R}) = 0$ фазовый член пропадает и, следовательно, контраста от дефекта нет, а если \vec{g} параллелен направлению сдвига, контраст будет наибольший.

2.5.3 Френелевский контраст на ПЭМ изображениях

Как и в случае оптики, данный вид контраста появляется на краях объектов исследования. Дифракция Френеля, или ближнеполевая дифракция, возникает при интерференции волн, возникающих вследствие рассеяния падающей волны на плоской границе. Рассмотрим взаимодействие электронов, падающих по нормали к краю плоского образца (Рис. 2.4). В этом случае, согласно принципу Гюйгенса, каждая точка плоского фронта является источником вторичной сферической волны. В этом случае волна в точке A , на расстоянии r от плоскости образца, может быть найдена через интеграл Френеля:

$$\varphi_A = \int \frac{\varphi_0 e^{ik\vec{R}}}{R} K(\theta) dS, \quad (2.32)$$

где \vec{R} – вектор, направленный из точки распространения вторичной сферической волны до точки A , φ_0 – падающая волновая функция, $K(\theta)$ – угловой коэффициент, показывающий изменение амплитуды вторичной волны от угла θ между \vec{R} и нормалью к плоскости образца.

Таким образом, при изменении фокусного расстояния объективной линзы изменяется расстояние от образца до плоскости непосредственного сбора сигнала, что соответствует изменению r и θ . Как результат, на изображении формируется интерференционная картина, идентичная нарисованной на Рис. 2.4. Подобный контраст наблюдался нами при исследовании мелких дефектов в имплантированном кислородом кремнии, подверженном 700 °С термообработке.

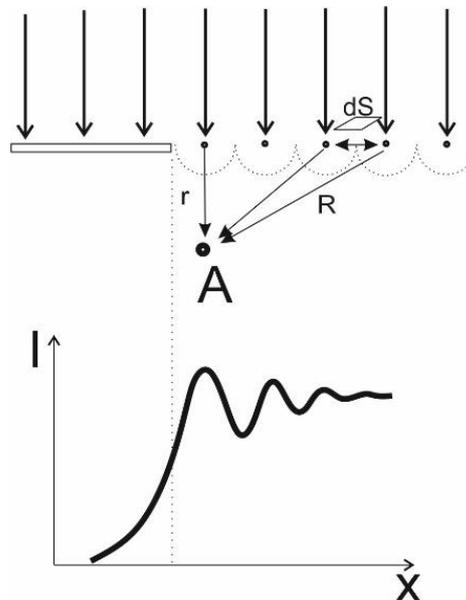


Рис. 2.4 Принцип формирования контраста Френеля.

2.5.4 Контраст от центров всестороннего сжатия (контраст Эшби-Брауна)

В случае присутствия в исследуемой фольге объёмных сферически симметричных дефектов, формирующих область высоких механических напряжений сжатия вокруг себя (центры всестороннего сжатия), на ПЭМ изображениях появляются соответствующие им контрасты. Впервые данный вид контраста был описан в работе М.Ф. Эшби и Л.М. Брауна [197], вследствие чего данный контраст иногда называют «контраст Эшби-Брауна». Было показано, что контраст может значительно меняться в зависимости от толщины фольги, глубины залегания дефекта в фольге, размеров дефекта и выбранных дифракционных условий (величины и направления вектора дифракции). Ниже, на Рис. 2.5 показаны примеры

данного контраста для медных преципитатов в решётке кобальта и кислородных преципитатов в кремнии при выбранном векторе дифракции.

Контраст чаще всего состоит из 2 полукругов, расположенных вдоль вектора дифракции. Часто ввиду внешнего подобия контраст ещё называют «чечевичным». Смена вектора дифракции меняет как направление контраста, так и вид: изменяется расстояние между полукругами, а внутри них могут появляться дополнительные контрасты. Однако иногда центры всестороннего сжатия на ПЭМ изображениях предстают в виде аномальных круговых контрастов, которые, как было показано, могут быть следствием близости преципитатов к краям исследуемой фольги.

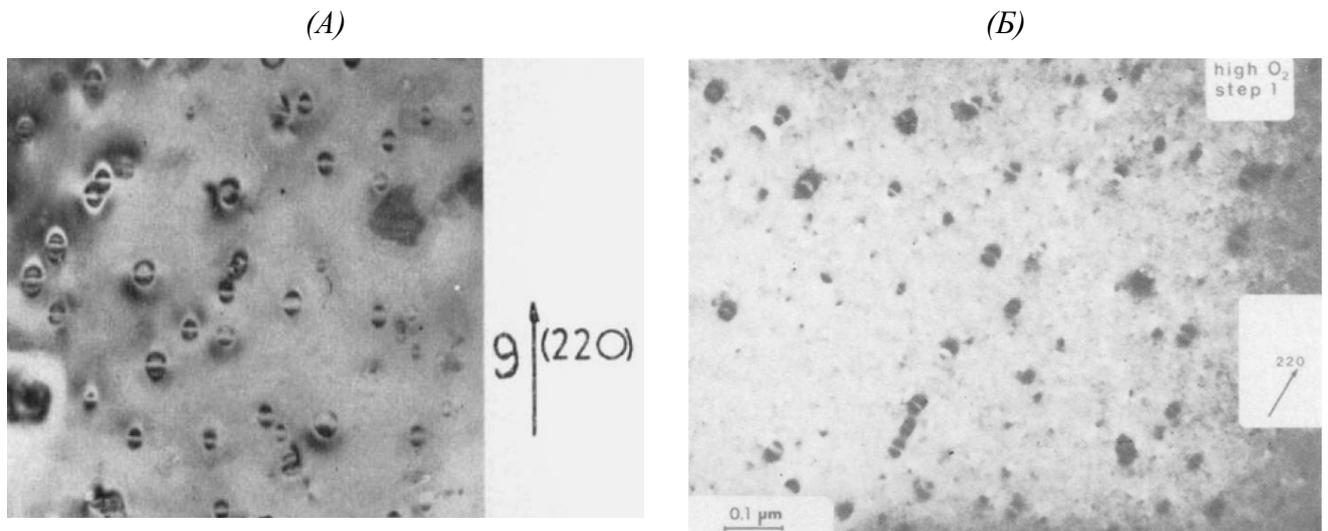


Рис. 2.5 (А) ПЭМ изображение медных преципитатов в решётке кобальта [197]. (Б) ПЭМ изображение кислородных преципитатов в решётке кремния [198].

2.5.5 Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия - СПЭМ (Scanning transmission electron microscopy – STEM)

Помимо режима получения изображения в параллельном пучке электронов, в некоторых микроскопах, в частности Libra 200 FE, присутствует возможность сканирования сфокусированным пучком электронов по образцу (СПЭМ режим). В этом случае изображение формируется при помощи светлопольного (Bright-field) и высокоуглового кольцевого темнопольного (High-angle angular dark-field) детекторов электронов, а не ПЗС - матрицы, в результате чего большая часть проекционной системы не участвует в формировании изображения. Изображение получается путём поточечного сканирования образца и последовательным сбором всех электронов, приходящих на выбранный детектор. Использование данного режима измерения сопровождается рядом сложностей, в частности, для

достижения лучшего разрешения необходима точная юстировка и фокусировка сканирующего пучка, однако изображения, полученные в СПЭМ режиме, обычно легче интерпретировать.

2.6 Сканирующая электронная микроскопия – СЭМ (Scanning electron microscopy - SEM)

При бомбардировке объёмного исследуемого материала низкоэнергетичными (менее 40 кэВ) электронами область взаимодействия налетающих электронов с атомами образца растёт с глубиной вследствие актов рассеяния и достигает максимальной величины на проекционной длине (R_p) - проекции средней глубины проникновения электронов на направление первоначального движения (Рис. 2.6). В случае кремния глубина проникновения для пучка электронов с энергией 10 кэВ составляет примерно 1 $\mu\text{м}$, при увеличении энергии электронов до 30 кэВ проекционная длина увеличивается до $\sim 6 \mu\text{м}$.

Вследствие актов неупругого рассеяния энергия налетающих электронов расходуется на возбуждение электронной подсистемы образца. В результате чего из образца эмитируют электроны различных энергий, рентгеновское излучение, а также кванты света, которые впоследствии регистрируются набором детекторов [199] (Рис. 2.6). В данной работе для проведения СЭМ исследований использовался микроскоп Zeiss Supra 40 VP.

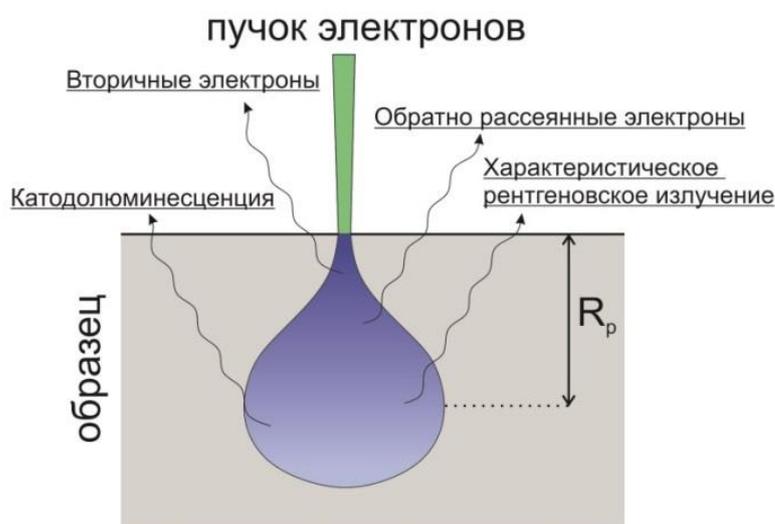


Рис. 2.6 Область взаимодействия пучка электронов с образцом и виды образующихся при этом сигналов. R_p – проекционная длина.

2.6.1 Ток, наведённый электронным пучком (Electron beam induced current - EBIC)

Метод исследования тока, наведённого электронным пучком, активно применяется для исследования полупроводниковых структур в связи с тем, что позволяет получить такие важные

для полупроводниковой электроники параметры, как время жизни неосновных носителей и коэффициент диффузии. Помимо этого, часто метод применяется для непосредственной визуализации рекомбинационных центров и определения скорости рекомбинации.

Метод заключается в анализе тока во внешней цепи Шоттки диода или p-n перехода при воздействии на последний пучком электронов. При бомбардировке поверхности полупроводника электронным пучком в приповерхностной области начинается активная генерация электрон-дырочных (e-h) пар вследствие каскадов неупругих взаимодействий. На Рис. 2.7 представлена расчётная зависимость глубинного распределения числа электрон-дырочных пар, сгенерированных моноэнергетичным (10 кэВ – 40 кэВ) пучком электронов [200]. Из кривых видно, что максимум генерации e-h пар для каждого значения энергии налетающих электронов находится приблизительно на половине проекционной длины пробега (R_p). В общем случае существует эмпирическая формула, с помощью которой можно оценить зависимость средней глубины генерации e-h пар от энергии налетающих электронов [199, 201]:

$$\rho R_{e-h} = 0.0276 E_0^n \frac{A}{Z^9}, \quad (2.33)$$

где ρ (см^{-3}) – плотность материала, R_{e-h} ($\mu\text{м}$) – глубина максимальной генерации e-h пар, A – атомный вес, Z – номер элемента подложки, E_0 – энергия налетающих электронов. Показатель степени энергии (n) в приведённой выше зависимости в разных исследовательских работах меняется от значения 1,65 до 1,75, однако на практике чаще всего используется значение 1,67.

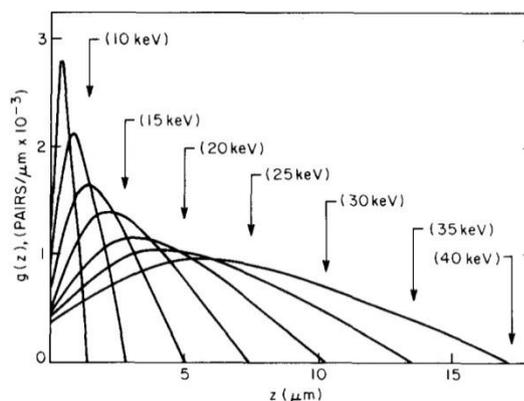


Рис. 2.7 Распределение по глубине числа электрон-дырочных пар, сформированных при облучении поверхности кремния моноэнергетичным пучком электронов. Стрелками показаны проекционные длины пробега (R_p) для выбранных энергий налетающих электронов [200].

В случае наличия в приповерхностной области полупроводника электрического поля, e-h пары растягиваются полем в разные стороны (Рис. 2.8), в результате чего во внешней цепи регистрируется наведённый ток. Если же налетающие электроны попадают в область центра рекомбинации, сгенерированные e-h пары частично рекомбинируют, что приводит к уменьшению измеряемого наведённого тока.

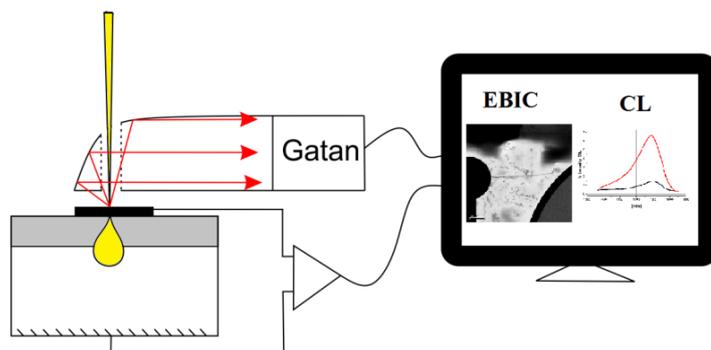


Рис. 2.8 Схема реализации методов EBIC, электро- и катодолуминесценции.

Таким образом, сканирование электронным пучком по поверхности Шоттки-контакта или р-п перехода даёт информацию о распределении рекомбинационно-активных центров и скорости рекомбинации. Скорость рекомбинации можно оценить, зная количество созданных e-h пар, которое в общем случае зависит от тока пучка, энергии налетающих электронов и вида полупроводника, который подвергнут исследованию. Так, в случае кремния электронный пучок с энергией 10 кэВ и током 100 пА генерирует $2 \cdot 10^{12}$ e-h пар в секунду. Стоит отметить, что в данной модели рассеянием электронного пучка в металлическом слое Шоттки-контакта или легированной области противоположной проводимости в случае р-п перехода часто пренебрегают. Как следствие, для данного эксперимента металлический Шоттки контакт или высоколегированная область противоположной проводимости в случае р-п перехода должны быть полупрозрачны для электронов.

2.6.1 Электро- и Катодолуминесценция - ЭЛ, КЛ (Electro - & Cathodoluminescence - EL, CL)

Методы исследования люминесцентных особенностей полупроводниковых материалов, электро- и катодолуминесценция (ЭЛ и КЛ), могут быть использованы для построения спектров отдельных излучательных центров (монохроматический режим), а также для рассмотрения карт распределения центров излучательной рекомбинации (панхроматический режим). Различие методов лишь в способе «возбуждения», т.е. создания неравновесного распределения e-h пар в приповерхностной области полупроводника. Если в случае катодолуминесценции возбуждение происходит под действием электронного пучка (как и в EBIC методе), то в случае электролюминесценции инжекция неосновных носителей происходит под воздействием прямого внешнего смещения, приложенного к Шоттки диоду или р-п переходу. Стоит понимать, что в этом случае темп рекомбинации зависит от концентрации неосновных носителей в области обеднения, а, следовательно, от тока, проходящего через барьер.

Для регистрации излучения в данной работе была использована система Gatan MonoCL 3+ с InGaAs ПЗС камерой, охлаждаемой жидким азотом. Данная система является приставкой к сканирующему электронному микроскопу, который оснащён криостолом проточного типа с возможностью охлаждения образцов до 70 К (Рис. 2.8).

Выводы к Главе 2

Использование описанных экспериментальных методов для исследований свойств кислородных преципитатов требует сопоставимости плотности и глубины расположения дефектной структуры с возможностями каждого из методов.

Электрические методы исследования, такие как методы спектроскопии пространственного заряда и релаксационные методы, основаны на анализе дефектной структуры в приповерхностной области пластин – области пространственного заряда, которая, в случае кремния с концентрацией легирующей примеси 10^{15} см^{-3} , может достигать единиц микрометров. Данные расстояния (до 10 $\mu\text{м}$) также соответствуют глубине проникновения электронного пучка при исследованиях методами сканирующей электронной микроскопии, такими как катодоллюминесценция и методом тока, наведённого электронным пучком. Методика просвечивающей электронной микроскопии, позволяющая визуализировать отдельные дефекты, требует создания тонких (менее 100 нм) фольг из исследуемого материала. Как следствие, для рассмотрения дефектной структуры в объёме необходима высокая плотность исследуемых дефектов. В то же время поле зрения ПЭМ, необходимое для рассмотрения присутствующих дефектов в образцах, изготовленных из поперечных срезов, составляет порядка 2 $\mu\text{м}$, в связи с чем для получения глубинного распределения необходимо, чтобы исследуемые дефекты были локализованы на глубинах порядка микрометра.

В связи с вышесказанным образцы кремния, имплантированного кислородом, являются универсальным объектом для таких исследований, поскольку плотность и глубина залегания примесных атомов может быть выбрана путём подбора дозы имплантированных атомов и энергии имплантации. Имплантация кислорода в пластину кремния с дозами $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$ позволяет сформировать в приповерхностной области кислородный слой с концентрацией $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что, с одной стороны, на порядок превосходит предел его растворимости в расплаве кремния, а с другой – недостаточно для образования оксидного слоя внутри пластины, для создания которого в SIMOX технологии используются дозы имплантации $\sim 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Между тем использование энергий около нескольких сотен кэВ позволяет добиться локализации слоя кислородных атомов на глубине $\sim 1 \mu\text{м}$, что находится в согласии с требованиями вышеописанных методов исследования.

Таким образом, данный комплекс экспериментальных методов в совокупности с ионной имплантацией для создания дефектной структуры позволяет проводить полный анализ как электрофизических и рекомбинационных свойств, так и структурных свойств, морфологии и размеров образующихся дефектов. Сопоставление профилей распределения ГУ и профилей концентрации неподвижных доноров с результатами микроскопических исследований позволяет выделять свойства отдельных видов дефектов, образованных на конкретной глубине вследствие заданных условий постимплантационного отжига.

Глава 3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОСТИМПЛАНТАЦИОННОГО ОТЖИГА НА СОСТАВ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕФЕКТОВ

3.1 Образцы I серии

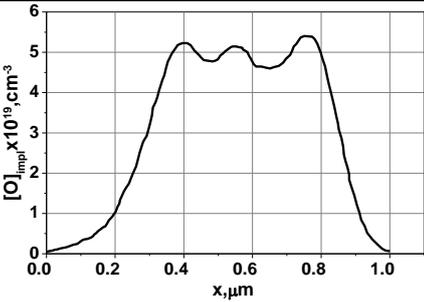
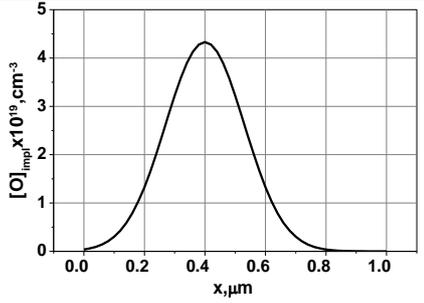
Исследования влияния температуры отжига на состав дефектной структуры и особенности роста КП происходило с использованием образцов I серии. Для их создания в пластины n-Cz-Si (КЭФ-4,5 (100)) и p-Cz-Si (КДБ-12 (100)) с исходными концентрациями кислорода $11 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $10 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ соответственно была произведена последовательная многостадийная (MS) имплантация ионов кислорода с энергиями и дозами, указанными в таблице 1, для создания постоянной концентрации кислорода на уровне $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ на глубине от 0,35 $\mu\text{м}$ до 0,8 $\mu\text{м}$ (см. расчётные профили в Таблице 1). Согласно расчётному профилю распределения (Таблица 1), выбранные дозы привели к формированию в приповерхностной области пластины слоя кислородных атомов с концентрацией, на 1,5 порядка превышающей предел растворимости кислорода в расплаве кремния. Однако в то же время указанные дозы на три порядка ниже используемых в SIMOX технологии, что исключает возможность формирования оксидного слоя внутри пластины. Между тем использование многостадийной процедуры имплантации, как показано на профиле распределения имплантированного кислорода, позволяет пространственно уширить область имплантации. Вследствие этого области локализации собственных точечных дефектов значительно разделяются, что, несомненно, облегчает процесс изучения каждой из частей области имплантации: приповерхностной, обогащённой вакансиями, и дальней от поверхности, обогащённой междоузлиями. После имплантации образцы подверглись термообработке в течение 0,5 часа в хлорсодержащей атмосфере (ХСА) [202] при температурах 700 °C, 950 °C, 1100 °C (образцы MS-700°C, MS-950°C, MS-1100°C соответственно)

Помимо этого, для более детального анализа кинетики температурного развития характеристик КП были изготовлены дополнительные образцы с промежуточными температурами отжига. Для этого та же пластина кремния n-типа проводимости подверглась одностадийной (SS) имплантации с энергией 150 кэВ и дозой $1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ для формирования слоя кислородных преципитатов на глубине 400 нм от поверхности пластин (Таблица 1). После имплантации образцы были отожжены в течение получаса в хлорсодержащей атмосфере [202] при промежуточных температурах: 800 °C, 900 °C, 1000 °C (образцы SS-800 °C, SS-900 °C, SS-1000 °C). После отжига образцы медленно охлаждались до комнатной температуры.

Использование хлорсодержащей атмосферы в процессе постимплантационного отжига для формирования дефектной структуры позволяет не вносить существенных изменений в существующие после ионной имплантации распределения СМА и вакансий [188, 202, 203], что

даёт возможность установить вклад каждого из видов точечных дефектов в процесс образования и роста КП.

Табл.1 Условия подготовки образцов I серии.

Пластина	Условия имплантации	Расчётный (SRIM) профиль распределения ионов кислорода	Условия термообработки	Образец
n-Cz-Si	Многостадийная (MS): · 350 кэВ / $1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ · 225 кэВ / $0,9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ · 150 кэВ / $0,7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$		700 °C	MS-700°C
			950 °C	MS-950°C
			1100 °C	MS-1100°C
	Одностадийная (SS): · 150 кэВ / $1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$		800 °C	SS-800°C
			900 °C	SS-900°C
			1000 °C	SS-1000°C

Имплантированные и отожжённые пластины для образцов I 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.

Для электрических измерений на предварительно очищенную от окисла имплантированную поверхность образца были нанесены Шоттки контакты площадью $1,77 \text{ мм}^2$ путём термического испарения золотой проволоки. Омические контакты на тыльной стороне образцов были изготовлены нанесением AlGa эвтектического сплава. Для проведения ПЭМ исследований тонкие фольги поперечных срезов образцов были подготовлены механической шлифовкой с последующей полировкой путём облучения сфокусированным пучком ионов аргона с низкими энергиями в интервале (0,5 кэВ – 5 кэВ) под скользящими углами ($3^\circ - 6^\circ$). Подготовка Шоттки контактов, нанесение омических контактов, а также подготовка фольг поперечных срезов образцов для ПЭМ исследований производилась автором данной работы на базе оборудования РЦ «МРЦ по направлению «Нанотехнологии»» Научного парка СПбГУ.

3.2 Дефектная структура имплантированной области

На Рис. 3.1 представлены ПЭМ изображения дефектной структуры, образованной одностадийными отжигами пластин кремния, имплантированных ионами кислорода для четырёх выбранных образцов А) MS-700°C, Б) SS-800°C, В) MS-950°C, Г) MS-1100°C. На ПЭМ изображениях MS-700°C и SS-800°C также представлены расчётные профили распределения имплантированных ионов в случае многостадийной (А) и одностадийной (Б) имплантации соответственно.

При многостадийной имплантации, согласно расчётному профилю распределения имплантированных ионов, концентрация кислорода находится на уровне $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и постоянна на глубине от 0,35 мкм до 0,8 мкм. В случае одностадийного режима имплантации профиль распределения концентрации имплантированного кислорода имеет Гауссову форму и достигает максимума концентрации $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ на глубине 0,4 мкм.

Рис. 3.1 А показывает дефектную структуру имплантированной области образца MS-700°C. На изображении в области имплантации присутствует равномерный светлый точечный контраст. Средний радиус данного контраста был оценён из серии изображений при более высоком увеличении и составил порядка 3 нм. Размеры контраста свидетельствуют о преимущественном участии комплексов точечных дефектов в его формировании. Картины электронной дифракции (вставка на Рис. 3.1 А) не показали аморфизации области имплантации. Учитывая, что упругое рассеяние ускоренных в ПЭМ электронов не могло привести к такому точечному контрасту, данный контраст может быть вызван неупругим рассеянием, свидетельствующим о большей плотности материала в местах локализации данных комплексов, или является Френелевским контрастом, образованным краями наноразмерных дефектных вкраплений в области имплантации.

При увеличении температуры отжига до 800 °C (Рис. 3.1 Б) на ПЭМ изображениях преимущественным видом дефектов являются небольшие дислокационные петли, размерами до 70 нм. Вместе с ними появляются небольшие кислородные преципитаты. Средний радиус преципитатов был также оценён из набора ПЭМ изображений и составил ~ 5 нм. Увеличение температуры до 950 °C приводит к росту дислокационных петель и кислородных преципитатов в сравнении с 800 °C отжигом. Средний радиус КП при 950 °C отжиге составил ~ 15 нм. При получасовом отжиге кремния, имплантированного кислородом, при температуре 1100 °C в области имплантации преобладают полные дислокации, а также набор кислородных преципитатов радиусом ~ 30 нм.

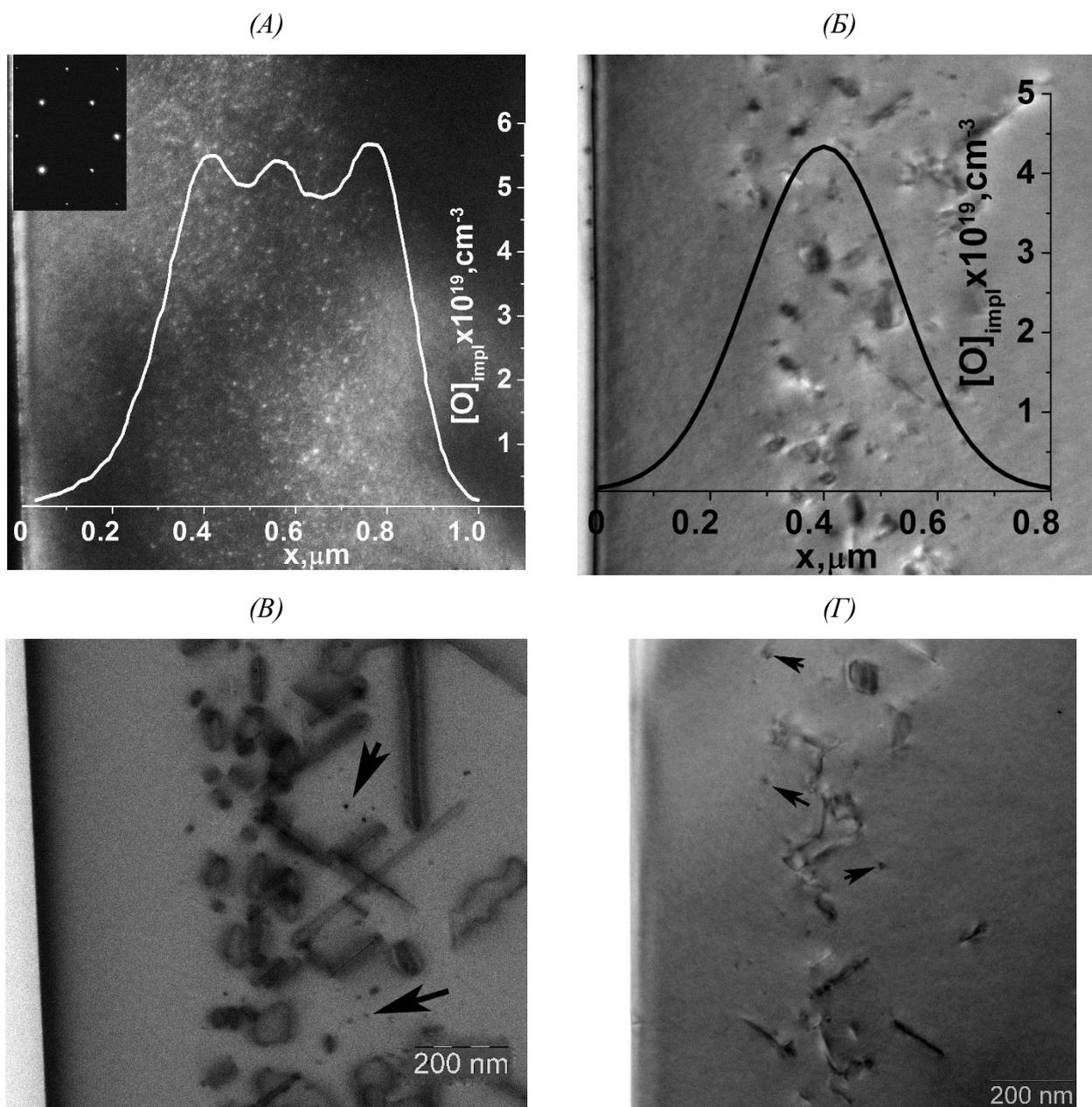


Рис. 3.1 ПЭМ изображения дефектной структуры образцов кремния, имплантированных ионами кислорода. Стрелками показаны преципитаты кислорода. (А) Темнопольное (с картиной электронной дифракции на вставке) и (Б) светлопольное изображения образцов MS-700°C и SS-800°C соответственно с расчётными профилями распределения ионов кислорода. (В) СПЭМ изображение в прямом пучке образца MS-950°C. (Г) Светлопольное изображение образца MS-1100°C.

Дефектная структура при промежуточных температурах отжига (900 °С и 1000 °С) характеризовалась монотонным увеличением размеров преципитатов и дислокационных петель с увеличением температуры отжига. Зависимость среднего, экспериментально определенного из многочисленных снимков, радиуса сформированных преципитатов от температуры отжига приведена на Рис. 3.2. Видно, что с учётом погрешности температурная зависимость радиуса преципитатов неплохо описывается линейной функцией, что коррелирует с кинетической

моделью формирования преципитатов, описанной в первой главе диссертации (см. раздел 1.3.3) [62, 127]. При этом плотность распределения преципитатов в области имплантации в данном интервале температур падает с $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ до $\sim 10^{13} - 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Широкий разброс экспериментально определённых значений плотности преципитатов связан с возможными ошибками в определении толщины исследуемой фольги, сильным разбросом радиусов КП при высоких температурах отжига и сложностью выделения отдельных преципитатов при их высокой плотности при малых температурах.

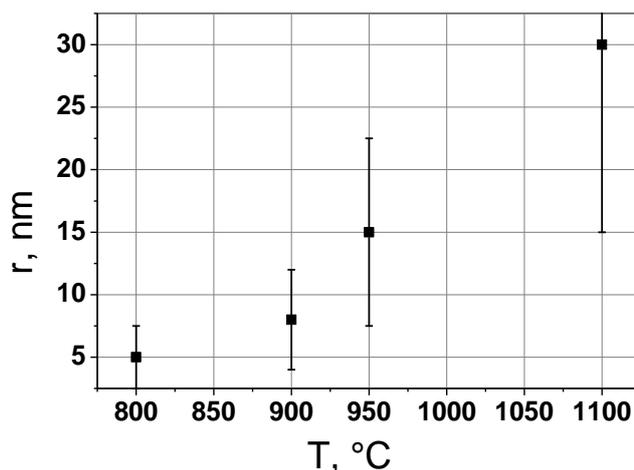


Рис. 3.2 Экспериментальная зависимость среднего радиуса кислородных преципитатов от температуры отжига.

3.3 Зарядовое состояние дефектной структуры области имплантации при высоких температурах отжига (более 800 °C)

На Рис. 3.3 А изображены $C^{-2}(V)$ характеристики, пересчитанные из $C(V)$ характеристик, измеренных при комнатной температуре на частоте 1 МГц для образцов, подвергшихся отжигу при всех температурах от 700 °C до 1100 °C. На Рис. 3.3 Б показаны профили концентрации нескомпенсированных доноров, пересчитанные из локального наклона $C^{-2}(V)$ характеристик, согласно выражению 2.5.

При достаточно больших обратных смещениях, все образцы, кроме MS-700°C (Рис. 3.3 А), имеют линейные участки $C^{-2}(V)$ характеристик с наклоном, характерным для контрольного образца, соответствующим концентрации нескомпенсированных доноров $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (Рис 3.3 Б).

В некотором интервале относительно небольших обратных смещений $C^{-2}(V)$ характеристики имплантированных образцов были также близки к линейным, но со значительно меньшим наклоном, чем в контрольном образце, что свидетельствует о росте концентрации донорных центров в некоторой части зоны имплантации (Рис 3.3 Б). В сторону

поверхности, на глубинах менее 200 нм, концентрация донорных центров падает в соответствии с падением концентрации кислорода к поверхности.

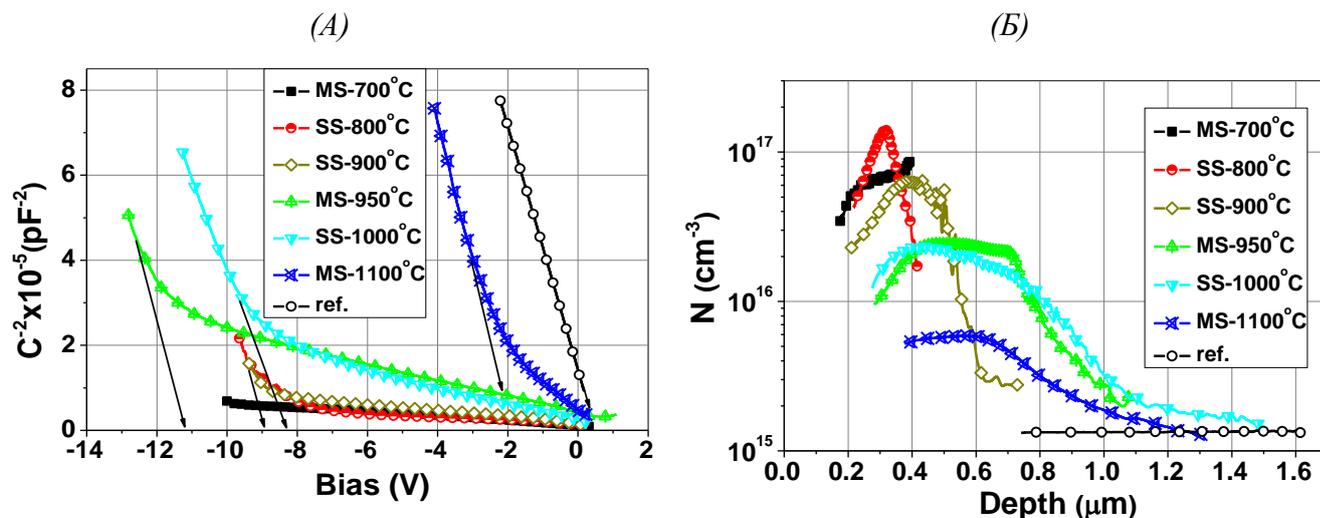


Рис. 3.3 (А) $C^2(V)$ характеристики образцов, пересчитанные из $C(V)$, измеренных при 1 МГц в широком диапазоне обратных смещений. (Б) Пересчитанные из $C^2(V)$ кривых профили концентрации нескомпенсированных доноров.

Согласно профилям распределения нескомпенсированных доноров в образцах с минимальными температурами отжига (700 °С и 800 °С) концентрация положительного заряда достигает максимального значения $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Между тем, в этих же образцах глубина залегания дефектов области имплантации несколько меньше расчётных значений. Так, исходя из SRIM моделирования, профиль концентрации кислорода в образце MS-700°C выходит в насыщение на глубине $\sim 0,3 - 0,4 \mu\text{m}$, а результаты $C(V)$ профилирования показали выход в насыщение на глубине $0,2 \mu\text{m}$. В то же время при одностадийной имплантации максимум концентрации кислорода, согласно результатам SRIM, находится на глубине $0,4 \mu\text{m}$, что коррелирует $C(V)$ профилями образца SS-900°C, однако в образце SS-800°C профиль концентрации нескомпенсированных доноров показывает пик при $0,3 \mu\text{m}$. Данное несоответствие может быть объяснено ускоренным формированием КП в приповерхностной части области имплантации из-за уменьшения критического радиуса зарождения КП (выражение 3.4) вследствие высокой концентрации собственных вакансий (см. раздел 1.4.2). Однако данное несоответствие может быть следствием артефактов измерения высокочастотной (ВЧ) ёмкости, вызванных размерами и/или высоким зарядом кислородсодержащих дефектов в области имплантации. Рассмотрим одно из возможных объяснений. Присутствие мелких донорных центров в области имплантации приводит к немономонному ходу потенциала в их окрестности, в результате чего в области имплантации формируется пространственно неоднородное распределение потенциала по всей площади контакта. Как следствие, край ОПЗ

при движении внутри области имплантации становится не плоским, а рельефным. Поскольку высокочастотная ёмкость, из которой рассчитывалась глубина (Рис. 3.3 Б), определяется движением электронов на краю ОПЗ, данная особенность может быть учтена коррекцией сечения в выражении 2.4. В случае небольшого перемещения края ОПЗ под действием тестирующего напряжения, когда полная концентрация дефектов сохраняется, эффективное сечение определяется их поперечным сечением и для сферических преципитатов радиуса r :

$$S_{eff} = S_0 + N\pi r^2 = S_0 + \frac{3V}{4r}, \quad (3.1)$$

где S_0 - площадь контакта, V - объём, занимаемый дефектами. Таким образом, эффективная площадь обратно пропорциональна размеру кислородсодержащих комплексов, что объясняет наличие данных артефактов только в образцах с наименьшими температурами отжига. Согласно 3.1, смещение пика с 0,4 μm до 0,3 μm в образце SS-800°C указывает на увеличение площади в $4/3$ раз, что, учитывая выражение 2.5, также объясняет практически двукратный рост концентрации доноров в данном образце. В случае образца MS-700°C характерный радиус точечного контраста составлял 3 нм. Предполагая его принадлежность положительным кислородным агломератам, их размер в сравнении с образцом SS-800°C, где он составлял 5 нм, изменился в $3/5$ раз, что, согласно 3.1, приводит к увеличению эффективного сечения в $4,8/3$ раз. При этом передний край профиля распределения нескомпенсированных доноров сместился с 0,35 μm до $\sim 0,2$ μm , что указывает на увеличение сечения в $\sim 5,3/3$ раз, что, в пределах погрешности, коррелирует со значением, полученным из анализа размеров частиц. Данное увеличение эффективного сечения в образце MS-700°C приводит к трёхкратному возрастанию пересчитанных значений концентрации доноров, что коррелирует с результатами сравнения профилей образцов MS-700°C и MS-950°C (Рис. 3.3 Б).

Увеличение температур отжига (900 °C – 1100 °C) ведёт к размытию краёв залегания донорного заряда, что является следствием диффузии примеси при увеличении температуры термообработки. Для контрольного образца повышения концентрации нескомпенсированных доноров, как и ожидалось, не было обнаружено.

Аппроксимации линейных участков C^{-2} (V) характеристик при больших обратных напряжениях к нулю, обозначенные на Рис. 3.3 А стрелками, показывают соответствующие диффузионные напряжения, которые, согласно (2.8), пропорциональны величине суммарного заряда в ОПЗ. Смещения диффузионных напряжений в сторону отрицательных напряжений смещения при уменьшении температуры отжига указывает на увеличение положительного заряда в ОПЗ. Стоит заметить, что влияние рельефности края ОПЗ, приводящее к ошибке в

значениях концентраций доноров, определённых из локального наклона C^{-2} (V) характеристик, не влияет на измерения положительного заряда из диффузионных напряжений, так как в этом случае край ОПЗ уже выходит за пределы области имплантации.

Значения полного заряда в единицах элементарного для каждого образца были рассчитаны согласно (2.7), учитывая границы их локализации, измеренные из профилей распределения с учётом коррекций. На Рис. 3.4 показана зависимость величины заряда, приведённой к полному числу имплантированных ионов от обратного радиуса преципитатов, измеренному из ПЭМ изображений. Данная зависимость, в случае локализации заряда в области имплантации, эквивалентна концентрации заряда на единицу поверхности, приведённой к дозе имплантации.

Видно, что построенная зависимость близка к линейной, что указывает на то, что величина заряда, приходящаяся на один имплантированный ион, обратно пропорциональна радиусу образованных преципитатов. Однако стоит заметить, что значение концентрации положительного заряда даже в случае небольших преципитатов на 3 порядка ниже концентрации имплантированных атомов, что свидетельствует о том, что большинство имплантированных атомов кислорода в области имплантации остаются в нейтральном состоянии. Также стоит отметить, что, в случае образца MS-700°C, прямая аппроксимация линейного участка, указывающая на величину положительного заряда из изменения диффузионного напряжения (Рис. 3.3 А), была невозможна, так как даже при -10 В обратного смещения край ОПЗ не выходил из области имплантации в силу высокой концентрации доноров.

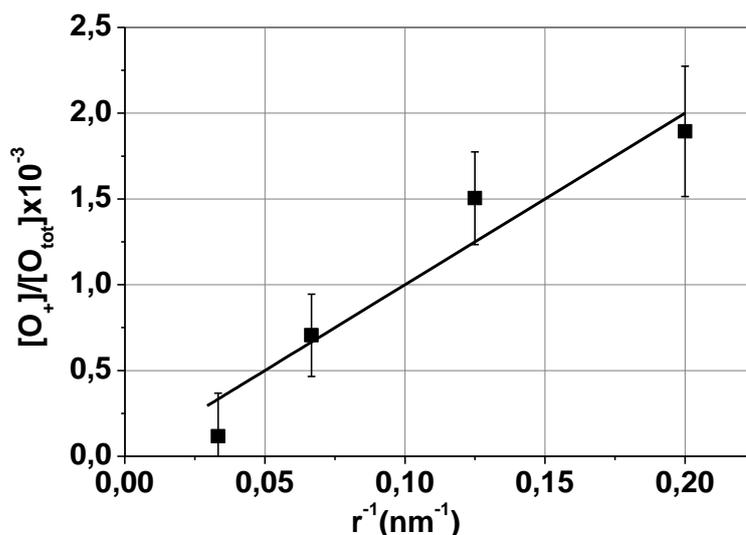


Рис. 3.4 Зависимость концентрации положительного заряда, приведённая к полной концентрации имплантированных атомов кислорода, от обратного радиуса преципитатов.

3.4 Глубокие уровни дефектов, формирующихся при увеличении температуры отжига

На Рис. 3.5 А изображены спектры нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) контрольного и имплантированных образцов ($\sim dC/C$). В случае контрольного образца на DLTS спектре не было обнаружено каких-либо пиков, что указывает на отсутствие ГУ в верхней половине запрещённой зоны (пустые кружки на Рис. 3.5 А). В образце с наивысшей температурой отжига, 1100 °С (синие перечёркнутые треугольники), на спектре видны два узких пика при температурах ~ 110 К и ~ 220 К, а также широкая подставка с максимумом в районе ~ 200 К. Энергии активации и сечения захвата узких пиков были определены из графиков Аррениуса, построенных для набора спектров, измеренных с окнами скоростей в диапазоне 2 кГц – 0,2 кГц, и составили ($E_C - 0,18$ эВ, $\sigma = 5 \cdot 10^{-16}$ см²) и ($E_C - 0,38$ эВ, $\sigma = 3 \cdot 10^{-16}$ см²) соответственно.

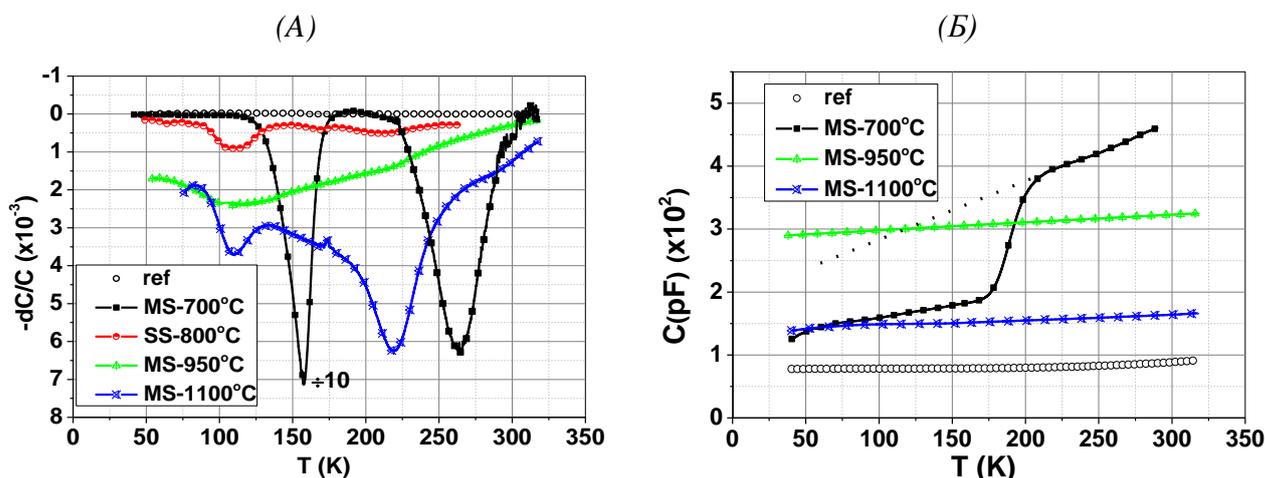


Рис. 3.5 (А) DLTS спектры ($\sim dC/C$) образцов, измеренные при обратном смещении -4 В и напряжениях импульсов, необходимых для заполнения всех ловушек в каждом из образцов ($+0$ В для ref; $+4$ В для MS-700°C; $+2$ В для SS-800°C; $+1$ В для MS-950°C; $+1$ В для MS-1100°C). Окно скоростей – 0.5 кГц, длительность импульсов – 1 мс, период следования – 50 мс. (Б) Зависимости высокочастотной ёмкости от температуры, измеренные при постоянном обратном смещении -4 В.

Параметры высокотемпературного пика ($E_C - 0,38$ эВ) в рамках погрешностей совпадают с таковыми для дислокационных C [48] или DE2 [47] ловушек в пластически деформированном кремнии. Параметры же низкотемпературного пика ($E_C - 0,18$ эВ) оказались близки к центрам, ранее наблюдавшимся исследователями после высокотемпературных отжигов кислородсодержащего кремния [5]. Авторы приписывали его протяжённым дефектам, образованным в процессе роста кислородных преципитатов. В нашем случае протяжённые дефекты (дислокации) были вызваны высокотемпературными отжигами радиационных

дефектов, образованных ионной имплантацией. Принимая это во внимание и учитывая высокую концентрацию кислорода в области имплантации, можно заключить, что источниками данного центра являются дислокации, окружённые КП. Широкая полоса, располагающаяся от 100 К до 270 К с максимумом в районе 200 К, как это будет обсуждаться в гл.5, соответствует состояниям КП.

DLTS спектр образца MS-950°C представляет собой широкую полосу неразрешённых состояний (зелёные треугольники на Рис. 3.5 А). Максимум данного DLTS распределения приходится на температуры ~ 110 К. При этом на распределении видны небольшие максимумы при температурах 110 К и 220 К, соответствующих пикам, наблюдавшимся в предыдущем образце (MS-1100°C) и характеризующим протяжённые дефекты. Подобное протяжённое распределение состояний ранее наблюдал Хванг на отожжённых образцах Cz-Si и связывал их с интерфейсными состояниями преципитат/кремний [10]. В нашем эксперименте в образце MS-950 °C помимо КП было обнаружено большое количество дислокационных петель Франка, энергетические состояния которых, как мы полагаем, также могли быть задействованы в формировании данного неразрешимого набора состояний.

DLTS спектры образцов SS-800°C, SS-900°C, SS-1000°C практически не отличались друг от друга. Идентичность DLTS спектров образцов, отожжённых в интервале температур 800 °C - 1000 °C, говорит об одинаковой дефектной структуре области имплантации, ввиду чего на Рис. 3.5 А представлен только спектр образца SS-800 °C (полузакрашенные кружки). Спектр состоит из частично разрешающихся линий низкой интенсивности. Температурное положение пиков свидетельствует о присутствии тех же состояний широкой полосы в образце MS-950 °C. Меньшая величина DLTS сигнала пиков наблюдаемой полосы в образцах, подверженных одностадийной процедуре имплантации, не может быть следствием уменьшения дозы имплантации. Доза при одностадийной имплантации была всего в два раза меньше, чем при многостадийной, однако уменьшение DLTS сигнала было значительно больше этой величины. Поскольку уменьшение энергии приводит к меньшему количеству радиационных дефектов при имплантации и структурных дефектов, формирующихся при их отжиге, можно утверждать, что падение величины DLTS сигнала связано не только с изменением концентрации имплантированного кислорода, но и с уменьшением концентрации сопутствующих радиационных дефектов. Данные температуры отжига, как было показано ПЭМ наблюдениями, привели к формированию преимущественно дислокационных петель, что указывает на их вклад в процесс формирования неразрешённого набора энергетических состояний. Несмотря на то, что уменьшение интенсивности привело к частичному разрешению пиков широкой полосы состояний, к сожалению, их параметры в этом случае также определить не удалось.

На Рис. 3.5 Б изображены $C(T)$ характеристики контрольного образца и образцов, подверженных многостадийной процедуре имплантации, измеренные при смещении -4 В на частоте 1 МГц. В контрольном образце ёмкость монотонно падает при уменьшении температуры вследствие изменения положения уровня Ферми в запрещённой зоне с температурой. В образце $MS-1100^{\circ}C$ величина ёмкости и наклон увеличились в ~ 2 раза по сравнению с контрольным, что свидетельствует об увеличении температурно-независимой компоненты C_0 в температурной зависимости ёмкости согласно формуле (2.8) и является следствием роста концентрации некомпенсированных доноров в ОПЗ в ~ 4 раза. При уменьшении температуры отжига до $950^{\circ}C$ $C(T)$ характеристики показали увеличение наклона и величины ёмкости в 4 раза в сравнении с контрольным образцом, что свидетельствует об увеличении концентрации ионизованных мелких доноров в ~ 16 раз при заданной величине смещения -4 В. Такие изменения полностью коррелируют с ростом концентрации некомпенсированных доноров в области имплантации (Рис. 3.3).

Изучение электрических особенностей образца $MS-700^{\circ}C$ показало кардинальные изменения характеристик в сравнении со всеми остальными образцами. DLTS спектр, изображённый на Рис. 3.5 А черными квадратами, содержит вместо широких полос состояний, присущих другим образцам, два узких пика при температурах ~ 260 К и 160 К. Интенсивность узкого пика при температуре 160 К на порядок выше интенсивности пиков, присутствующих во всех остальных образцах (на Рис. 3.5 А его величина уменьшена в 10 раз). Высокочастотная (ВЧ) ёмкость образца $MS-700^{\circ}C$, измеренная при смещении -4 В, оказалась всего в $1,5$ раза больше ёмкости $MS-950^{\circ}C$ образца, однако наклон её температурной зависимости в интервале температур 200 К – 300 К превосходил аналогичный в образце $MS-950^{\circ}C$ на порядок. Другой отличительной особенностью данного образца является появление ступеньки на $C(T)$ характеристике при температурах 160 К – 200 К, а также уменьшение наклона $C(T)$ зависимости при низких температурах.

Вышеперечисленные особенности электрических характеристик, наряду с наблюдаемым нетипичным ПЭМ контрастом, свидетельствуют о формировании при данной температуре отжига дефектной структуры, значительным образом отличающейся от присутствующей в образцах, отожжённых при $800^{\circ}C$ – $1100^{\circ}C$, в силу чего детальный анализ особенностей дефектной структуры области имплантации данного образца будет приведён отдельно, в Главе 4.

Обсуждение и выводы к Главе 3

Как было показано в данном разделе, дефектная структура области имплантации существенно изменяется при изменении температуры одностадийного постимплантационного отжига в интервале температур 800 °С – 1100 °С. ПЭМ и DLTS результаты показали, что при максимальной температуре отжига, 1100 °С, в области имплантации формируются большие кислородные преципитаты, а также полные дислокации. При температурах отжига 800 °С – 1000 °С в образцах помимо кислородных преципитатов преобладают дислокационные петли Франка размерами от единиц до сотен нанометров. Неизменность состава дефектной структуры при температурах отжига в интервале 800 °С – 1000 °С полностью коррелирует с отсутствием существенных отличий в спектрах энергетических состояний образцов.

Согласно результатам $C(V)$ характеристик, измеренных при комнатной температуре, когда все электронные ловушки пусты, увеличение температуры отжига приводит к монотонному падению суммарного положительного заряда в области имплантации. Этот результат согласуется с изменением наклона температурной зависимости ёмкости. Принимая во внимание схожие режимы имплантации, эволюция заряда может быть следствием влияния одних и тех же типов дефектов, эволюционирующих с температурой отжига. Согласно ПЭМ наблюдениям дислокационная структура при данных температурах отжига изменяется кардинально: от небольших дислокационных петель, в случае образца SS-800°C, до полных дислокаций в образце MS-1100°C. К тому же известные дислокационные ловушки, согласно литературным данным, изображённым на рисунке 1.7, находятся в нейтральном состоянии в отсутствие заполнения. Таким образом, донорный заряд высокой концентрации может быть отнесён лишь к КП, обнаруженным во всех образцах. Концентрация имплантированного кислорода, учитывая одинаковые условия имплантации, в каждом из наборов образцов (MS и SS) одинакова. Профили распределения нескомпенсированных доноров показали присутствие спада у поверхности, что указывает на меньшую концентрацию заряженных кислородсодержащих дефектов в данной области и свидетельствует об отсутствии экзодиффузии кислорода в процессе отжига. Неизменность общего количества имплантированного кислорода при проведённых отжигах будет прямо продемонстрирована в Главе 5 результатами SIMS измерений подобных имплантированных пластин, подверженных более интенсивным многостадийным высокотемпературным (1000 °С) обработкам. Принимая во внимание неизменную концентрацию кислорода в образцах с различными температурами отжига, изменение размеров преципитатов происходит за счёт растворения других вследствие роста критического радиуса КП с температурой, что подтверждается данными о плотности преципитатов в образцах с разной температурой отжига. Таким образом, уменьшение

донорного заряда при увеличении температуры отжига связано с увеличением размеров КП при уменьшении их плотности.

Как было показано, величина заряда, приходящаяся на один имплантированный ион кислорода, рассчитанная из смещений диффузионных напряжений, обратно пропорциональна радиусам КП, определенным из ПЭМ измерений для различных температур отжига (Рис. 3.4). Учитывая результаты недавних работ, показавших неоднородную структуру КП (SiO_2 ядро окружено нанометровой SiO_x оболочкой ($x \sim 1$)), полученная зависимость может быть следствием локализации заряда на SiO_x оболочке преципитатов из-за оборванных Si-O связей. Учитывая данное предположение, оценим данную зависимость. Отношение числа атомов кислорода в составе SiO_x оболочек к полному числу атомов кислорода в составе преципитатов можно записать как:

$$\frac{N_Q}{N_{Ox}} = \frac{\int \rho_{SiO_x} dS / S_{SiO_x}}{\int \rho_{SiO_2} dV / V_{SiO_2} + h \cdot \int \rho_{SiO_x} dS / V_{SiO_x}}, \quad (3.3)$$

где ρ_{SiO_x} – поверхностная плотность SiO_x молекул в составе оболочки, S_{SiO_x} – площадь поверхности преципитатов, ρ_{SiO_2} – объёмная плотность SiO_2 молекул в ядрах, V_{SiO_2} – объём ядер, h – толщина оболочки, V_{SiO_x} – объём оболочки. Из выражения 3.3 в случае преципитатов сферической формы с тонкой оболочкой легко получить отношение концентрации атомов оболочки преципитатов ($[O_+]$) к концентрации имплантированного кислорода ($[O_{tot}]$) как:

$$\frac{[O_+]}{[O_{tot}]} = \mu \frac{[O_{prec}]}{[O_{tot}]} \frac{3\alpha h}{r}, \quad (3.4)$$

где r – радиус преципитатов, $[O_{prec}]$ – концентрация кислородных атомов, находящихся в составе преципитатов, h – толщина оболочки, α - отношение объёма SiO_2 молекулы к SiO_x , μ – доля молекул SiO_x оболочки, обладающих зарядом. Заметим, что даже для маленьких размеров преципитатов отношение $\frac{[O_+]}{[O_{tot}]}$ порядка 10^{-3} (Рис. 3.4), что указывает на то, что менее 1 % находятся в форме положительно заряженных центров, остальная часть имплантированных атомов остаётся электрически неактивной. Наклон данной характеристики зависит от плотности распределения заряда на оболочке преципитатов, доли кислородных атомов, содержащихся в форме преципитатов, и геометрических параметров преципитатов. Принимая во внимание экспериментальные данные, показавшие уменьшение плотности преципитатов с 10^{15} см^{-3} до $10^{13-12} \text{ см}^{-3}$ при увеличении радиусов с 5 нм до 30 нм, концентрация кислорода в области имплантации, при которой возможно формирование КП заданных размеров и заданной плотности, составляет $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} - 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Полученное значение коррелирует с

расчётными данными концентрации кислорода в области имплантации ($5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) и указывает на то, что основная доля кислородных атомов находится в форме преципитатов. Других кислородсодержащих формирований исследования ПЭМ и DLTS не выявили, в связи с чем можно полагать, что остальные имплантированные атомы кислорода были сегрегированы на дислокациях или дислокационных петлях, обнаруженных ПЭМ. Учитывая, что $\alpha \sim 1,5 - 2$, толщина SiO_x оболочки согласно [9] составляет $\sim 2 - 3$ нм, а отношение $\frac{[O_{prec}]}{[O_{tot}]} \sim 0,5$, доля молекул SiO_x оболочки, обладающих зарядом (μ), $\sim 10^{-3}$. Полученное значение коррелирует с плотностью встроенного заряда на границе $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ (10^{12} см^{-2}), которое составляет 10^{-3} от общей плотности SiO_2 молекул на интерфейсе.

Вместе с этим при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ отжиге кремния, имплантированного кислородом, ПЭМ изображения показали присутствие точечного контраста средним размером порядка нескольких нанометров. Вольт-фарадные характеристики показали присутствие высокой концентрации положительного заряда в области имплантации. Согласно DLTS исследованиям область имплантации характеризуется присутствием ГУ, отличных от формируемых в других образцах. Данные более подробного изучения характеристик образца, отожжённого при $700 \text{ }^\circ\text{C}$, приведены в следующей главе.

Глава 4. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ, ОБРАЗОВАННОЙ 700 °С ОТЖИГОМ КРЕМНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОГО КИСЛОРОДОМ

Результаты исследования дефектной структуры, образованной высокотемпературными отжигами кремния, имплантированного ионами кислорода, показали кардинальные отличия характеристик образца, отожжённого при 700 °С, в сравнении с образцами, отожжёнными при бóльших температурах (800 °С – 1100 °С). ПЭМ изображения показали, что температурной активации при данных условиях отжига недостаточно для формирования дефектов дислокационного типа, в связи с чем в области имплантации были обнаружены лишь точечные контрасты, сформированные наноразмерными дефектами. Согласно представленным результатам DLTS спектроскопии (Рис. 3.5 А) в области имплантации образца, отожжённого при 700 °С, содержится два узких пика при температурах ~ 160 К и 260 К, которые отсутствовали в образцах, отожжённых при более высоких температурах. Данные температурных зависимостей высокочастотных ёмкостей, представленные ранее (Рис 3.5 Б), также показали кардинальные отличия от аналогичных характеристик других образцов. Увеличение ёмкости в 1,5 раза по сравнению с MS-950°С образцом сопровождалось увеличением наклона $C(T)$ характеристики на порядок и появлением ступеньки при температурах ~ 180 К – 200 К с двукратным изменением ёмкости. В связи с этим данная глава посвящена изучению свойств и состава дефектной структуры образца MS-700°С.

4.1 Барьер в области имплантации

На Рис. 4.1 представлены вольт-амперные ($I(V)$) характеристики образца MS-700°С, измеренные при температурах 100 К, 200 К и 300 К. При температурах свыше 200 К прямой ток через диод увеличивается экспоненциально с ростом напряжения, что характерно для диодной структуры, однако при $T = 100$ К он имеет тенденцию к насыщению при прямых смещениях от +1 В до +3,5 В, и, как следствие, приводит к росту напряжения открытия диода. Увеличение напряжения открытия при прямых смещениях, заведомо превышающих напряжение открытия Шоттки-диода золото-кремний, свидетельствует о падении приложенного напряжения на присутствующей в образце высокоомной области (барьере), включённой последовательно с диодом.

Приложение обратного смещения свыше -3 В ведёт к резкому возрастанию тока диода. При этом измеренные значения проходящего тока практически не зависят от температуры в измеряемом диапазоне 100 К – 300 К. Отсутствие температурной зависимости указывает на появление тока утечки туннельного характера.

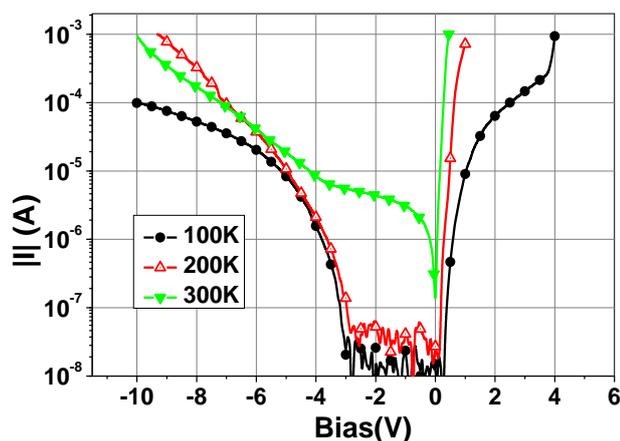


Рис. 4.1 Вольт-амперные характеристики образца MS-700 °С, измеренные при температурах 100 К, 200 К, 300 К.

На Рис. 4.2 А изображены $C(V)$ характеристики образца MS-700°С, измеренные при температурах 100 К, 200 К, 300 К на частоте 1 МГц (площадь контакта 1,77 мм²). Видно, что при понижении температуры измеряемая ёмкость значительно уменьшается. Наиболее резкое изменение происходит в интервале температур между 200 К и 100 К, в результате чего ёмкость падает в ~ 2 раза. Указанное поведение сопровождается появлением на $C(V)$ характеристике, измеренной при 100 К, ступенек и областей квазипостоянной ёмкости при смещениях от -4 В до 1 В и от 1,5 В до 3,5 В.

Резкое падение значений ёмкости при понижении температуры может быть объяснено наличием в области имплантации дополнительной области обеднения носителями заряда, которая, по-видимому, и ответственна за появление потенциального барьера при низких температурах, зарегистрированного в $I(V)$ измерениях. Совпадение положений плато на $C(V)$ и $I(V)$ характеристиках при прямых смещениях от 1,5 В до 3,5 В свидетельствует о падении напряжения непосредственно на дополнительной области обеднения. Второй участок стабилизации ёмкости приходится в основном на обратные смещения: -4 В – +1 В. Подобный участок присутствует и на характеристиках при бóльших температурах, однако его ширина заметно увеличивается (до -7 В при 200 К). Данное поведение объясняется движением края ОПЗ в приповерхностной области имплантации с большой концентрацией положительного заряда, присутствие которого было показано на профилях распределения нескомпенсированных доноров при комнатной температуре (Рис 3.3). Увеличение обратных смещений приводит к выходу за пределы плато и сопровождается падением ёмкости. Необходимо заметить, что спад ёмкости после участка стабилизации наблюдается при -7 В при 200 К, в то время как при 100 К падение ёмкости начинается с -4 В. Значительное различие в напряжениях спада ёмкости не может быть объяснено вкладом токов утечек, учитывая слабую зависимость обратных токов с температурой. В связи с этим можно полагать, что спад ёмкости при обратных смещениях больше -4 В при 100 К соответствует участку перекрытия областей обеднения Шоттки-диода и

дополнительного барьера у тыльной стороны имплантированной ёмкости. В то же время смещение -4 В при 200 К - 300 К соответствует положению края ОПЗ диода внутри области имплантации. Таким образом, при повышении температуры при смещении -4 В происходит отрыв ОПЗ диода от ОПЗ барьера, что и объясняет наблюдаемое резкое возрастание ёмкости. Эти соображения послужили основой для выбора величины обратного смещения для последующих измерений частотных зависимостей ёмкости и DLTS.

Температурные зависимости ёмкости при частотах тестирующего сигнала в диапазоне от 5 кГц до 2 МГц представлены на Рис. 4.2 Б.

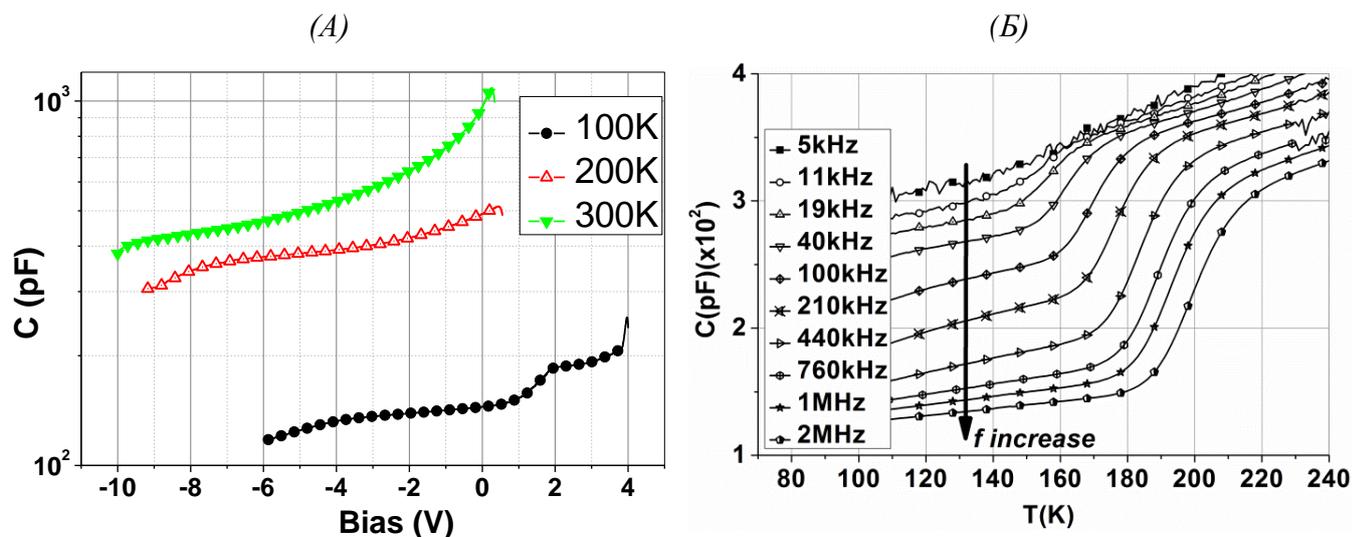


Рис. 4.2 (А) $C(V)$ характеристики образца MS-700°C, измеренные при температурах 100 К, 200 К, 300 К. (Б) Температурные зависимости ёмкости образца MS-700°C, измеренные при температурах от 80 К до 240 К в интервале частот от 5 кГц до 2 МГц при смещении -4 В.

Характерной особенностью этих зависимостей является наличие ступеньки при температурах 140 – 220 К для частот выше 10 кГц, которая достигает двухкратного изменения ёмкости на наиболее высоких частотах. Её происхождение, очевидно, связано с присутствием локальных электронных уровней, ответственных за барьер у тыльной стороны имплантированной области. Смещение температурного положения ступеньки ёмкости с частотой в простой теории спектроскопии адмиттанса [192, 204, 205] даётся:

$$C_m(\omega) = C_0 + \frac{e_n^2 \beta}{e_n^2 + \omega^2}, \quad (4.1)$$

где e_n – скорость термоэмиссии электронов, β – параметр, связанный с концентрацией ловушек. Из смещения температурного положения середины ступеньки по формуле (4.1) были рассчитаны значения энергии активации и сечения захвата процесса, которые составили: $E_c = 0,26$ эВ, $\sigma = 10^{-15}$ см². Прямая Аррениуса, соответствующая данным центрам,

изображена на рисунке 4.5 синими пустыми квадратами вместе с данными, полученными из спектров DLTS.

Необходимо заметить, что в простой теории адмиттанса величина ступеньки сохраняется при всех частотах тестирующего напряжения (см. формулу (4.1)), в то время как экспериментальные данные рисунка 4.2 А демонстрируют изменение величины ступеньки с частотой. Как результат, в высокотемпературной области (более 220 К) ёмкость слабо изменяется с частотой вплоть до $5 \cdot 10^5$ Гц, однако при температурах ниже ступеньки (120 К) ёмкость монотонно растёт с уменьшением частоты. Это свойство будет более подробно обсуждаться в разделе 4.4.

4.2 DLTS исследования глубоких уровней дефектов в области имплантации

На Рис. 4.3 А изображён DLTS ($-dC/C$) спектр образца MS-700°C, измеренный при смещении -4 В и уровне напряжения заполняющих импульсов 0 В. На спектре присутствуют два пика при температурах ~ 140 К и ~ 260 К, небольшой перегиб при 160 К, а также слабый положительный сигнал в районе 200 К.

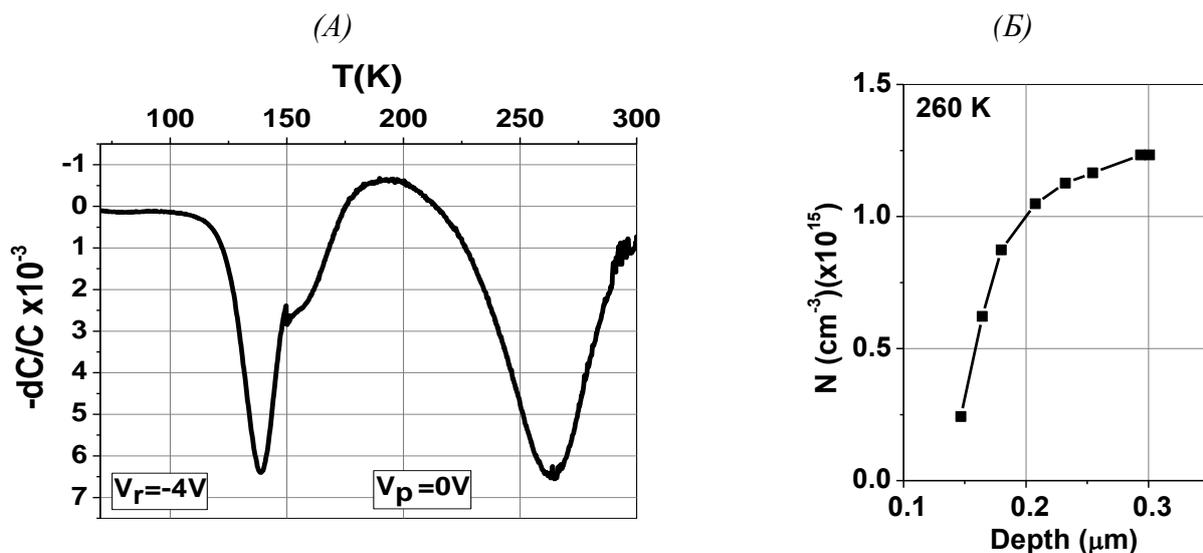


Рис. 4.3 (А) DLTS спектр образца MS-700°C ($V_r = -4$ V, $V_p = 0$ V), представленный при окне скоростей 0,5 кГц. (Б) Профиль распределения плотности глубоких состояний при 260 К.

Энергия активации и сечение захвата центров, отвечающих за высокотемпературный пик (260 К), были рассчитаны согласно (2.9) из построенного графика Аррениуса (черная линия на Рис. 4.5) и составили: $E_c - 0,59$ эВ, $\sigma = 5 \cdot 10^{-16}$ см², что соответствует их залеганию вблизи середины запрещённой зоны. На Рис. 4.3 Б показан профиль распределения плотности данных состояний по глубине, построенный исходя из набора измерений DLTS сигнала при изменении амплитуды заполняющего импульса.

Как видно из графика, рост концентрации состояний $E_c - 0,59$ эВ начинается с глубины 0,15 $\mu\text{м}$, и выход в насыщение с 0,3 $\mu\text{м}$, что хорошо коррелирует с начальным участком профиля распределения имплантированного кислорода, изображённого на Рис. 3.1 А. Проследить за ходом изменения сигнала на больших глубинах не представлялось возможным вследствие резкого возрастания токов утечки диодов при увеличении напряжения обратного смещения.

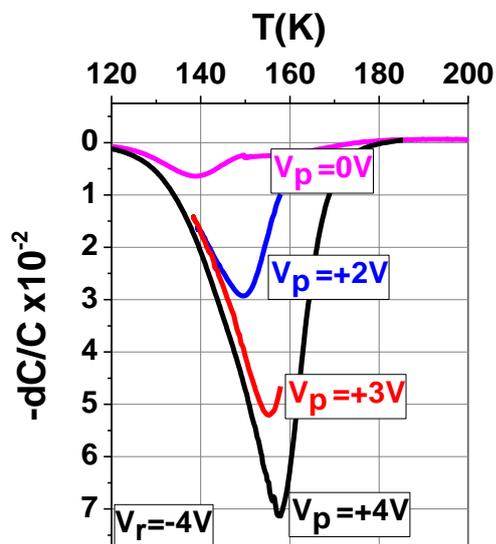


Рис. 4.4 DLTS спектры образца MS-700°C ($U_r = -4$ V, $U_p = 0$ V; +2 V; +3 V; +4 V), представленные при окне скоростей 0,5 кГц. Период следования импульсов 50 мс, длительность заполняющих импульсов 1 мс.

На DLTS спектрах присутствовал также второй пик при 140 К. Данный пик обладал перегибом на высокотемпературном плече при уровне заполняющих импульсов 0 В, за которым следовал слабый DLTS сигнал обратного знака (см. Рис. 4.3 А). Подробное исследование показало, что увеличение напряжения заполняющих импульсов сопровождалось смещением пика в высокотемпературную сторону с увеличением величины сигнала (Рис. 4.4). Это даёт основание полагать, что указанный перегиб при 160 К вместе со слабым положительным сигналом также могут быть связаны с особенностями эмиссии носителей с данных состояний. Смещение пика в высокотемпературную сторону с увеличением DLTS сигнала указывает на замедление скорости эмиссии с ростом числа носителей, участвующих в данном процессе. Для каждого из смещающихся DLTS пиков были построены прямые Аррениуса, изображённые на Рис. 4.5 разноцветными линиями. Увеличение амплитуды импульсов привело к параллельному смещению прямых Аррениуса, что указывает на преимущественное влияние предэкспоненциального фактора в наблюдаемом замедлении скорости эмиссии (выражение 2.9). Экспериментальные значения энергий активации, измеренные при различных напряжениях

заполняющих импульсов, варьировались вблизи значения $E_c - 0,28$ эВ, а сечения захвата уменьшались от $5 \cdot 10^{-12}$ см² до $2 \cdot 10^{-15}$ см² при увеличении импульсов заполнения.

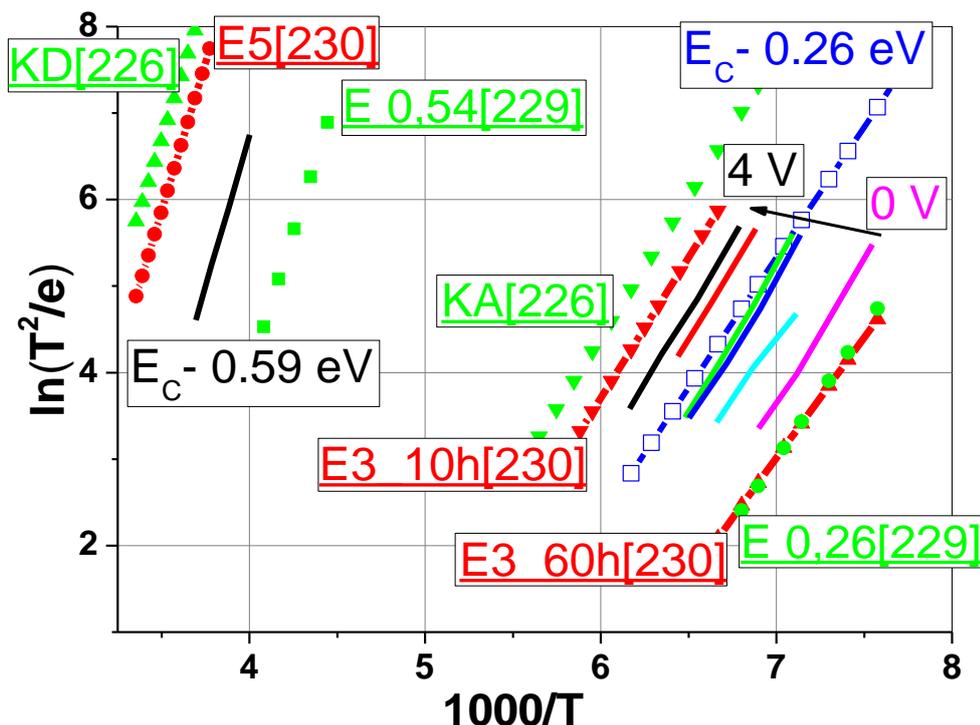


Рис. 4.5 Графики Аррениуса. Красными линиями с точками показаны центры E3 и E5 из [206].

Зелёные точки характеризуют междоузельные центры из [207-210]. Черная линия ($E_c - 0,59$ эВ) соответствуют экспериментальным данным DLTS пика при $T \sim 260$ К.

Разноцветные смещающиеся линии характеризуют DLTS состояния при $T \sim 160$ К, измеренные при уровнях напряжения заполняющих импульсов 0 В (розовые), + 1 В (голубые), + 2 В (синие) + 3 В (красные), + 4 В (черные). Синие выколотые квадраты соответствуют центрам, ответственным за появление $C(T)$ ступеньки.

На рис. 4.5 также нанесены данные из температурных зависимостей ёмкости при разных частотах, которые хорошо согласуются с данными DLTS. Таким образом, можно утверждать, что за появление ступеньки на $C(T)$ характеристиках ответственны те же центры, что и за DLTS пик при 160 К. Заполнение данных состояний в диапазоне температур 180 К – 120 К, согласно результатам $I(V)$, ведёт к формированию барьера, препятствующего протеканию прямого тока вплоть до +4 В прямого смещения, что свидетельствует об их акцепторной природе.

Для определения местоположения данных акцепторных состояний, формирующих барьер при заполнении, была построена зависимость амплитуды DLTS пика акцепторных состояний от напряжения в момент импульса, показанная на Рис. 4.6 заполненными квадратами. На этом же рисунке приведена зависимость ширины области обеднения от приложенного напряжения, рассчитанной из значений ёмкости при 100 К по стандартной формуле (2.4).

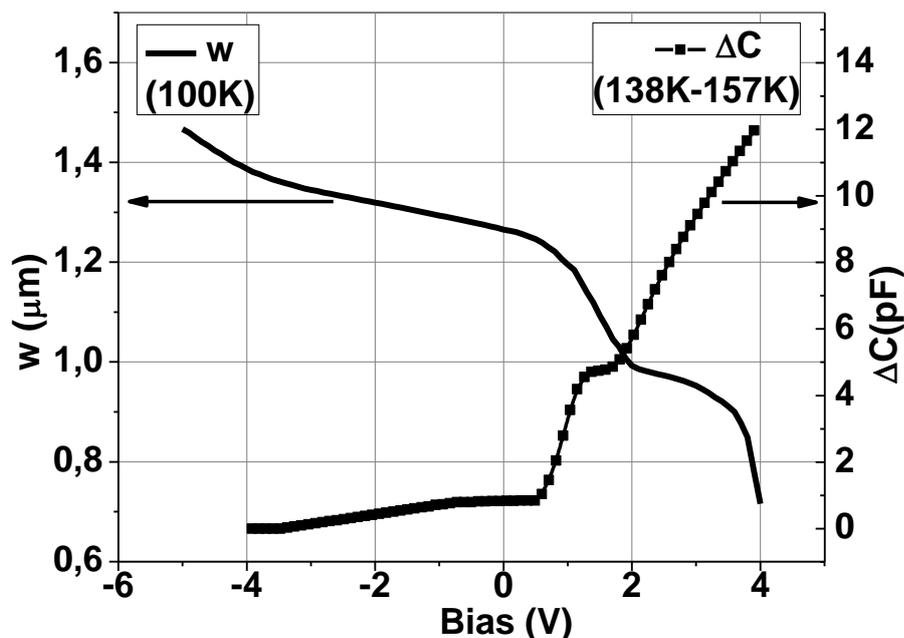


Рис. 4.6 Зависимость амплитуды DLTS пика при 160 К от уровня напряжения заполняющих импульсов, измеренная при смещении $U_r = -4$ В (черные квадраты, правая шкала), и зависимость ширины области обеднения диода, пересчитанная из значений ёмкости, от приложенного смещения (черная линия, левая шкала).

На зависимости ширины ОПЗ от прямого напряжения в интервале +2 В – +3.5 В наблюдается плато, которое сопровождается значительным ростом DLTS сигнала в данном диапазоне напряжений заполняющих импульсов. Напряжение полного открытия Шоттки диода меньше одного вольта. Поэтому в данном интервале прямых смещений диод практически открыт и ширина его ОПЗ значительно меньше ширины ОПЗ внутреннего барьера. Действительно, ширина области обеднения, вызванной сосредоточенными в плоскости на фиксированной глубине заполненными состояниями $E_c - 0,26$ эВ, составляет $w - x = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(E_F - E)}{e^2 N_d}} \sim 0,45$ μm в обе стороны от места локализации центров, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями ширины области обеднения на данном плато $\sim 0,9 - 1,0$ μm . Естественно предположить, что это плато связано с фиксацией положения уровня Ферми относительно краёв зон полупроводника вследствие перезаполнения локализованных состояний внутреннего барьера, что подтверждается также участком плато на ВАХ (рис. 4.1А) и находит отражение в соответственном возрастании сигнала DLTS.

На участке прямых напряжений от +2 В до +1 В происходит резкий рост общей ширины ОПЗ структуры, который сопровождается экспоненциальным уменьшением протекающего тока. Эти факты можно объяснить возрастанием изгиба зон на границе металл-полупроводник с увеличением толщины ОПЗ барьера Шоттки до 200 нм при +1 В. Последняя величина соответствует глубине приповерхностной области, в которой имплантация при данных

условиях не изменила исходную концентрацию доноров в 10^{15} см^{-3} . Неизменность сигнала DLTS в данном диапазоне напряжений импульсов показывает, что падение напряжения на внутреннем барьере остаётся постоянным, а оставшаяся изменяемая часть напряжения падает на диоде.

Интервал напряжений 0,5 В – 1 В характеризуется уменьшением наклона зависимости ширины ОПЗ от прикладываемого напряжения, а также ростом DLTS сигнала. Изменение наклона w (V) может быть легко объяснено тем, что край ОПЗ Шоттки диода при уменьшении прямого смещения попадает в область имплантации с высокой концентрацией доноров и, в соответствии с этим, начинает медленно смещаться с напряжением. Статическое напряжение в этих условиях падает в основном на диоде, и его изменение не сказывается на заполнении уровней барьера. Однако напряжение на фронтах заполняющих импульсов распределяется пропорционально отношению толщин внутреннего и Шоттки барьеров. Это объясняет рост DLTS сигнала с увеличением прямого смещения.

При уровнях напряжения импульсов от -4 В вплоть до 0,5 В DLTS сигнал практически не изменялся. Данные смещения соответствуют плато на C (V) характеристике вследствие медленного движения края области обеднения внутри области имплантации с высокой концентрацией доноров. При этом ширина ОПЗ, пересчитанная из C (V) при 100 К, находится в пределах от 1,4 $\mu\text{м}$ до 1,2 $\mu\text{м}$, что заметно превышает ширину области имплантации. Поскольку расчёт ширины ОПЗ происходил исходя из C (V) характеристики при низких температурах, можно ожидать, что большая ширина области обеднения вызвана влиянием дополнительного барьера вследствие заполненного состояния ($T = 100 \text{ К}$) исследуемых центров. Монотонное поведение w (V), в совокупности со значениями приложенного напряжения, указывает на отсутствие перекрытия двух барьеров. Учитывая, что из прикладываемого тестирующего напряжения ($V = V_1 + V_2$) часть V_1 падает на Шоттки барьере, а часть V_2 на дополнительном барьере, суммарную ширину области пространственного заряда можно оценить как [192]:

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(V_d + V_1)}{eN_+}} + 2\sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(E_F - E)}{e^2N_d}}. \quad (4.2)$$

Напряжение -4 В – пороговое. Свыше него поведение w (V) значительно изменяется, что свидетельствует о перекрытии барьеров. Принимая во внимание вышеописанные оценки ширины области обеднения дополнительного барьера (0,45 $\mu\text{м}$ в обе стороны), а также экспериментальное значение $w = 1,3 - 1,4 \mu\text{м}$ при объединении двух ОПЗ, можно заключить, что акцепторные состояния локализованы на глубине около 0,9 $\mu\text{м}$, то есть с учётом погрешностей они находятся где-то на тыльной стороне имплантированной области.

Следует отметить, что изложенная интерпретация носит качественный характер, так как поведение системы является сильно нелинейным: изменение заселённости акцепторных состояний приводит к перераспределению напряжений между двумя барьерами, что, в свою очередь, сказывается на заселённости.

4.3 Дифференциальная ёмкость Шоттки диода с последовательным барьером

В предыдущих разделах настоящей главы были представлены результаты, указывающие на наличие акцепторных состояний, локализованных в узком слое с тыльной стороны области имплантации, которые приводят к образованию барьера с собственной областью обеднения, моделью которого, в свою очередь, может служить барьер границы зерна (ГЗ). В этом случае в эквивалентную схему измеряемой структуры наряду с R_{diode} и C_{diode} диода Шоттки следует включить с ней последовательно дополнительную $R_{barrier}$ $C_{barrier}$ цепочку барьера (Рис. 4.7).

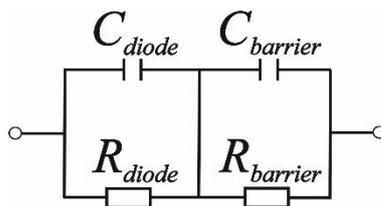


Рис. 4.7 (А) Эквивалентная схема структуры, состоящей из Шоттки диода ($R_{diode} - C_{diode}$) последовательно соединённого с дополнительным барьером ($R_{barrier} - C_{barrier}$).

В результате измеряемая ёмкость может быть записана как:

$$C_{app} = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_{par}^2} \left(\frac{C_{diode}}{\left(1 + \frac{R_{barrier}}{R_{diode}}\right)^2} + \frac{C_{barrier}}{\left(1 + \frac{R_{diode}}{R_{barrier}}\right)^2} + \omega^2 \tau_{par}^2 C_{series} \right), \quad (4.3)$$

где постоянная времени $\tau_{par} = \frac{R_{diode} R_{barrier}}{R_{barrier} + R_{diode}} (C_{diode} + C_{barrier})$, а последовательная ёмкость $C_{series} = \frac{C_{diode} C_{barrier}}{C_{diode} + C_{barrier}}$. Принимая, что $\tau_{diode} = R_{diode} (C_{diode} + C_{barrier})$ и $\tau_{barrier} = R_{barrier} (C_{diode} + C_{barrier})$, получим $(\tau_{par})^{-1} = (\tau_{diode})^{-1} + (\tau_{barrier})^{-1}$. Тогда, для удобства анализа, выражение 4.3 можно переписать как

$$C_{app} = \frac{C_{barrier}}{1 + \omega^2 \tau_{par}^2} + \frac{\omega^2 \tau_{par}^2 C_{series}}{1 + \omega^2 \tau_{par}^2} + \frac{C_{diode} - C_{barrier} \left(1 + 2 \frac{\tau_{barrier}}{\tau_{diode}}\right)}{(1 + \omega^2 \tau_{par}^2) \left(1 + \frac{\tau_{barrier}}{\tau_{diode}}\right)^2}. \quad (4.4)$$

Рассмотрим поведение данного выражения при различных входящих параметрах.

1) При высоких температурах сопротивление $R_{barrier}$ мало в сравнении с сопротивлением диода ($\tau_{barrier}/\tau_{diode} \ll 1$, $\tau_{par} \cong \tau_{barrier}$). При этом из выражения 4.4 сохраняются только члены, включающие C_{series} и C_{diode} :

$$C_{app} = \frac{C_{diode}}{1 + \omega^2 \tau_{barrier}^2} + \frac{\omega^2 \tau_{barrier}^2 C_{series}}{1 + \omega^2 \tau_{barrier}^2}. \quad (4.5)$$

При низких частотах ($\omega^2 \tau_{barrier}^2 \ll 1$) измеряемая ёмкость такой структуры определяется лишь ёмкостью диода: ($C_{app} = C_{diode}$). На высоких частотах ($\omega^2 \tau_{barrier}^2 \gg 1$) измеряемая ёмкость характеризуется вторым членом и соответствует последовательной ёмкости ($C_{app} = C_{series}$).

Перепишем выражение 4.5, выделяя вклад ВЧ ёмкости:

$$C_{app} = C_{series} + \frac{C_{diode} - C_{series}}{1 + \omega^2 \tau_{barrier}^2}. \quad (4.6)$$

Данное выражение по виду совпадает с формулой 4.1 в обычной теории адмиттанс спектроскопии глубоких уровней. Середина ступеньки также при этом соответствует $\omega\tau = 1$.

2) При некоторых промежуточных температурах $\tau_{barrier}$ становится сопоставима с τ_{diode} , так как сопротивление барьера ($R_{barrier}$) зависит экспоненциально от заполнения его состояний при неизменном сопротивлении утечки диода (R_{diode}). Поведение измеряемой ёмкости в этом случае описывается общей формулой (4.3).

3) При достаточно низких температурах $\tau_{diode} \ll \tau_{barrier}$. При этом $\tau_{par} \cong \tau_{diode}$, и в выражении 4.4 последним членом можно пренебречь. Тогда выражение для ёмкости можно переписать с выделением вклада ВЧ составляющей как:

$$C_{app} = C_{series} + \frac{C_{barrier} - C_{series}}{1 + \omega^2 \tau_{diode}^2}. \quad (4.7)$$

На высоких частотах ($\omega^2 \tau_{diode}^2 \gg 1$) измеряемая ёмкость всё так же определяется двумя последовательными ёмкостями ($C_{app} = C_{series} = \frac{C_{diode} C_{barrier}}{C_{diode} + C_{barrier}}$), а при низких ($\omega^2 \tau_{diode}^2 \ll 1$) ёмкость определяется барьерной ($C_{app} = C_{barrier}$). Промежуточные значения частот в этом случае определяют значения ёмкости ниже температуры ступеньки.

Величина ступеньки максимальна на высокой частоте, когда она показывает разность значений C_{series} в условиях полного заполнения состояний дополнительного барьера и при их опустошении. Середина данной ступеньки ($\omega\tau_{barrier} = 1$) напрямую характеризует барьер. Согласно рисунку 4.2 Б величина ступеньки максимальна и не изменяется в интервале частот 2 МГц – 500 кГц, следовательно, ступенька ёмкости в данном интервале частот характеризует вышеописанные процессы.

Однако данные рассуждения не объясняют уменьшение величины ступеньки C (T) при понижении температуры. Это указывает на протекание температурно-независимого процесса, влияющего на измеряемую ёмкость. Независимым от температуры является сопротивление диода при смещении 4 В и температурах ниже 200К, что, очевидно, связано с туннельным характером протекания тока. Поэтому можно предположить, что именно величина тока через диод (I_{diode}) определяет поведение ёмкости и ВЧ проводимости. Ток через несмещённую ГЗ (I_{GB}) даётся теорией термоэмиссии, согласно которой, при постоянстве величины барьера он экспоненциально зависит от температуры. При высоких температурах, когда ($I_{diode} < I_{GB}$), барьер ГЗ мал и его сопротивление экспоненциально зависит от температуры. По достижении достаточно низкой температуры начинает выполняться обратное условие ($I_{diode} > I_{GB}$), и барьер уменьшается за счёт падения напряжения, создаваемого проходящим током диода, что делает его сопротивление независимым от температуры.

Понижение частоты приводит к совершенно разному поведению ёмкости по обе стороны от перегиба. При низких температурах уменьшение частоты ведёт к увеличению вклада $C_{barrier}$, характеризующейся вторым слагаемым в уравнении 4.7 и не зависящей от $\tau_{barrier}$. В данных условиях температура середины ступеньки не даёт верную информацию о температурной зависимости $\tau_{barrier}$ и полученные из графика Аррениуса значения не должны напрямую характеризовать перезарядку данных состояний.

4.4 Особенности эмиссии основных носителей с акцепторных состояний в области имплантации

Использованная в предыдущем параграфе модель предполагает возможность обмена электронами только через барьер. Данный ток в термоэмиссионно-диффузионной теории [211] при малых приложенных напряжениях ΔV даётся выражением:

$$I_{over\ barrier} = q \frac{\langle v \rangle}{\sqrt{6\pi}} N_c e^{-\frac{\xi}{kT}} e^{-\frac{\varphi_b}{kT}} \frac{\Delta V}{kT}, \quad (4.8)$$

где $\langle v \rangle$ - средняя тепловая скорость движения носителей, N_c - плотность состояний в зоне проводимости, ξ – энергия залегания уровня Ферми от края зоны проводимости, φ_b – высота барьера. В свою очередь, ток перезарядки носителей на ГУ, которые находятся вблизи уровня Ферми, оценивается как:

$$I_{emission} = 2qn_t e_n \frac{\Delta V}{kT}, \quad (4.9)$$

где n_t – двумерная плотность электронов на уровнях барьера, e_n - скорость термоэмиссии (см. выражение 2.10). Таким образом, отношение тока через барьер к току перезарядки ГУ:

$$I_{over\ barrier}/I_{emission} = \frac{1}{\sqrt{6\pi}\sigma n_t}, \quad (4.10)$$

что для типичных значений σn_t даёт увеличение предэкспоненциального фактора при определении скорости исследуемого процесса на ~ 3 -4 порядка. Подобная оценка соотношения скоростей двух указанных процессов объясняет результаты DLTS исследования данных центров, показавшие anomalно большие значения предэкспоненциального фактора скорости эмиссии при малых напряжениях заполняющего импульса и его уменьшение на 3 порядка – при больших. При малых заполнениях состояний барьера их уровни находятся вблизи уровня Ферми и доминирующим является ток носителей через барьер. Увеличение их заселённости приводит к увеличению высоты барьера и доля тока эмиссии с ГУ становится преобладающей.

Для изучения процесса эмиссии носителей с состояний в присутствии барьера нами были измерены спектры токового DLTS (I-DLTS), представленные на Рис. 4.8 А для различных напряжений смещения в диапазоне от -1 В до -4 В и импульсом +4 В, соответствующим заполнению всех состояний в области имплантации.

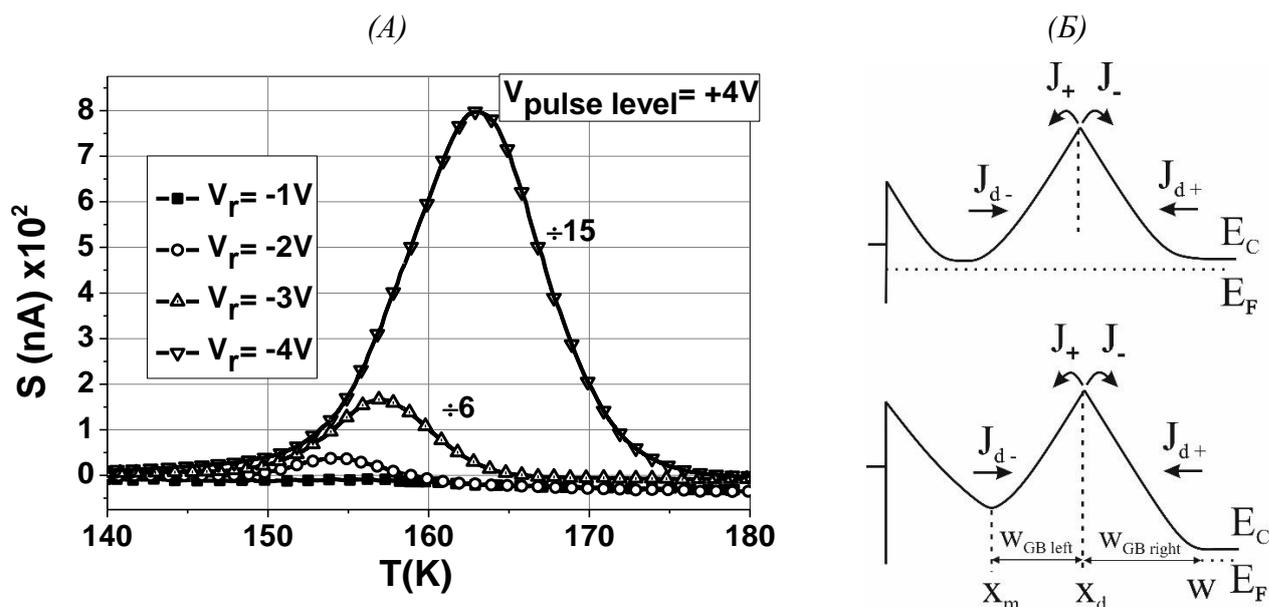


Рис. 4.8 (А) Спектры I-DLTS образца MS-700°C, измеренные при смещениях от -1 В до -4 В с напряжением заполняющих импульсов +4 В и окном скоростей 0,5 кГц. (Б) Энергетические зонные диаграмма Шоттки диода с плоским распределением акцепторных состояний на глубине x_d для малых (сверху) и больших (снизу) обратных смещений.

Первое, на что стоит обратить внимание, это положительный знак I-DLTS сигнала, что свидетельствует о протекании прямого тока через диод в момент эмиссии основных носителей с данных состояний. При обратном смещении -1 В I-DLTS сигнал практически равен нулю. Увеличение обратного смещения до -2 В приводит к появлению небольшого пика при 155 К. Увеличение напряжения смещения до -3 В ведёт к резкому росту величины сигнала (на Рис. 4.8

А пик уменьшен в 6 раз), а также смещению температурного положения I-DLTS пика к 157 К. При напряжении смещения -4 В амплитуда I-DLTS сигнала возрастает ещё сильнее, вследствие чего на Рис. 4.8 А данный пик уменьшен в 15 раз. Температурное положение пика при данном напряжении смещения составляет 163 К. Смещение температурного положения пика, как и в случае DLTS спектроскопии, указывает на изменение скорости эмиссии носителей. Однако поведение величины токового сигнала имеет ряд особенностей, отличных от наблюдаемых в DLTS спектроскопии: помимо резкого роста сигнала при неизменном уровне заполнения, обратные смещения менее -1 В приводят к полному пропаданию I-DLTS сигнала.

Для объяснения обнаруженного необычного поведения I-DLTS сигнала рассмотрим процесс эмиссии носителей с состояний барьера (см. Рис. 4.8 Б). Учитывая используемые напряжения заполняющих импульсов, все состояния перед началом эмиссии находились в заполненном состоянии, следовательно, барьер имел максимальную величину. Учитывая, что поля слева и справа от барьера разнонаправлены, эмиссия основных носителей может равновероятно идти в обе стороны. Следовательно, суммарный ток проводимости, определяемый током эмиссии основных носителей согласно (2.21), был равен нулю и измеряемый I-DLTS сигнал определялся лишь вкладами токов смещения краёв областей обеднения со стороны поверхности и объёма полупроводника. При небольших обратных смещениях (верхняя схема на Рис. 4.8 Б) ОПЗ диода Шоттки и область обеднения дополнительно барьера были пространственно разделены. В этом случае равны не только токи проводимости, но и токи смещения. Как результат, суммарный I-DLTS сигнал равен нулю (кривая при $V_r = -1 В$ на Рис. 4.8 А).

Увеличение напряжения смещения приводит к росту ОПЗ Шоттки диода, в результате чего барьеры начинают перекрываться. Перекрытие приводит к изменению положения края области обеднения дополнительного барьера со стороны поверхности. Как следствие, сигналом I-DLTS будет разностный положительный ток: $J_{d+} - J_{d-}$ (нижнее изображение на Рис. 4.8 Б). Увеличение обратного смещения приводит к росту области перекрытия, и, как следствие, росту величины разностного сигнала (Рис. 4.8 А). Однако разностный сигнал измеряется только до тех пор, пока барьеры остаются перекрытыми. Это обстоятельство определяет постоянную времени процесса. При увеличении смещения барьеры дольше остаются в перекрытом состоянии. Как следствие, постоянная времени растёт, что приводит к кажущемуся замедлению темпа эмиссии и сдвигу I-DLTS пика в сторону высоких температур.

Указанная модель предполагает, что ток эмиссии, идущий в сторону диода Шоттки, проходя через диод, уходит в металлический контакт. Рассмотрим возможность этого. При перекрытии барьеров ток, вызванный эмиссией электронов концентрацией n_d с акцепторных состояний, располагающихся на глубине x_d , приводит к изменению плотности отрицательного

заряда n_m в приповерхностной области металла. Электрическое поле на границе металла и п/п может быть записано как:

$$E = -\frac{qn_m}{\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (4.11)$$

В то же время, из решения уравнения Пуассона для ОПЗ оно определяется как:

$$E = \frac{qN_d w}{\varepsilon\varepsilon_0} - \frac{qn_d}{\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (4.12)$$

Тогда ток в металле:

$$q \frac{dn_m}{dt} = -\varepsilon\varepsilon_0 \frac{dE}{dt} = -\left(qN_d \frac{dw}{dt} - q \frac{dn_d}{dt}\right). \quad (4.13)$$

Находя $\frac{dw}{dt}$ из выражения для ширины ОПЗ:

$$w = \sqrt{\frac{2(\varepsilon V + qn_d x_d)}{\varepsilon\varepsilon_0 q N_d}}, \quad (4.14)$$

получим:

$$\frac{dn_m}{dt} = \frac{dn_d}{dt} \left(1 - \frac{x_d}{w}\right). \quad (4.15)$$

Таким образом, концентрация электронов в приповерхностной области металла увеличивается, если барьеры перекрыты, что свидетельствует о присутствии тока через диод. При этом величина тока увеличивается при увеличении w , что объясняет рост сигнала при увеличении обратного смещения.

Стоит отметить, что заполнение акцепторных состояний, приводящее к увеличению ширины ОПЗ дополнительного барьера, также приводит к увеличению потенциала барьера, который, в случае перекрытия ОПЗ Шоттки диода и ГЗ, даже превышает своё значение в нейтральном материале. Это происходит за счёт того, что потенциал и глубина залегания точки x_m между барьерами, в которой поле нулевое, изменяется. Увеличение обратного смещения приводит к смещению x_m в сторону барьера, при этом потенциал в данной точке растёт. Учитывая, что поле в данной точке равно нулю, то по теореме Гаусса суммарный заряд в области между ней и краем ОПЗ равен нулю, следовательно, ионизованный заряд доноров компенсируется зарядом ГЗ. Отсюда можно получить связь между шириной ОПЗ ГЗ со стороны объёма ($w_{GB\ right}$) и изменением потенциала барьера ГЗ по отношению к объёмному как:

$$\Delta\varphi = \frac{eN_d w_{GB\ right}^2}{2\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (4.16)$$

То есть потенциал квадратично зависит от изменения ширины ОПЗ ГЗ со стороны объёма и появление перекрытия барьеров приводит к значительному росту потенциала барьера, который в некоторый момент может даже превышать потенциал интерфейса. Данное

обстоятельство также может приводить к появлению тока обратного знака при эмиссии носителей с данных состояний.

Обсуждение и выводы к Главе 4

700 °С получасовой отжиг кремния, имплантированного ионами кислорода, ведёт к образованию наноразмерных дефектных комплексов в области имплантации. Согласно ПЭМ результатам данные дефектные комплексы распределены в области имплантации равномерно. Несмотря на отсутствие видимых неоднородностей на ПЭМ изображениях, DLTS анализ выявил значительные различия в пространственном распределении присутствующих ГУ. Сравнение температурных зависимостей $C(V)$ характеристик данного образца показало падение ёмкости при уменьшении температуры от 200 К до 100 К. Анализ $I(V)$ показал, что такие изменения могут быть следствием возникновения барьера в области имплантации, вызванного присутствием акцепторных состояний. $C(T)$ характеристики показали, что заполнение состояний барьера при понижении температуры сопровождается резким падением ёмкости с образованием ступенек. Из температурного смещения ступенек ёмкости с частотой тестирующего сигнала были определены энергии активации и сечение захвата акцепторных центров: $E_c - 0,26$ эВ, $\sigma = 10^{-15}$ см². Анализ ГУ методом DLTS выявил присутствие двух наборов состояний в области имплантации. Первый набор формируют состояния, энергетическое положение которых близко к середине запрещённой зоны: $E_c - 0,59$ эВ, $\sigma = 5 \cdot 10^{-16}$ см². Профилирование данных центров показало их локализацию в приповерхностной области имплантации. Второй набор формируют вышеуказанные акцепторные состояния, которые, как было показано при подробном исследовании, локализованы на глубине 0,8 мкм – 0,9 мкм. Данные состояния характеризуются необычным поведением эмиссии: согласно ёмкостной спектроскопии, рост степени заполнения данных состояний основными носителями сопровождался замедлением их темпа эмиссии. В то же время токовая релаксационная спектроскопия наряду со смещением I-DLTS пика в высокотемпературную сторону при увеличении обратного смещения показала положительный знак релаксации, указывающий на прямое протекание тока основных носителей в момент релаксации. Указанные особенности были объяснены взаимодействием барьера Шоттки и дополнительного барьера с собственной областью обеднения, ширина которой, согласно оценкам, в отсутствие смещения составила ~ 0,45 мкм в обе стороны от барьера.

Обнаруженное разделение ГУ по глубине может быть объяснено, если принять во внимание пространственное разделение собственных точечных дефектов в области имплантации [179, 182] (см. раздел 1.4.2). Локализация акцепторных состояний на задней

стороне области имплантации указывает на участие СМА в процессе их формирования. Невысокие температуры отжига ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$) указывают на возможное формирование кластеров междоузельных атомов (I_n комплексов, $n < 10$) [19, 20] или протяжённых стержневых междоузельных дефектов (RLD), образующихся при трансформации I_n комплексов [18, 212, 213]. Представляющие собой скопления избыточной концентрации междоузельных атомов в плоскостях $\{113\}$, RLD чаще всего формируются на начальных стадиях роста КП в кремнии, обогащённых кислородом, и/или при отжиге радиационных дефектов [214]. Согласно модели формирования данных дефектных комплексов, предложенной Такеда [22] на основании ПЭМ исследований, эволюция RLD включает несколько стадий. При небольших длительностях отжигов формируются линейные междоузельные дефекты (LID), представляющие собой вытянутые вдоль $\langle 110 \rangle$ цепочки междоузельных атомов, состоящие из 5, 6 и 7 атомов кремния в плоскостях $\{113\}$. Обычно именно эти комплексы и называют стержневыми междоузельными дефектами. Увеличение температуры и/или длительности отжига приводит к увеличению размеров LID перпендикулярно $\langle 110 \rangle$ в $\{113\}$, в результате образуются вытянутые, но плоские дефекты, содержащие помимо 5, 6, 7 атомных колец 8 атомные. Дальнейшие отжики приводят к реконструкции их внутренних частей с формированием дислокационных диполей (DD), которые, являясь более стабильными, могут выживать вплоть до $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ [215, 216]. Однако в исследуемых нами структурах не было обнаружено дефектного контраста DD на ПЭМ изображениях. Между тем формирование RLD в идентичных имплантированных образцах кремния ранее было показано исследователями [217] при изучении результатов ПЭМ и фотолюминесценции, в связи с чем можно полагать, что именно RLD могут являться источником обнаруженных акцепторных состояний.

В то же время в приповерхностной, обогащённой вакансиями, области имплантации были обнаружены иные центры, формирующие глубокие уровни вблизи середины запрещённой зоны кремния. Согласно результатам недавних работ в богатых вакансиями областях кислородсодержащего кремния, отожжённого при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, могут происходить два конкурирующих процесса: связывание собственных вакансий с междоузельными атомами кислорода, образуя VO_n ($2 < n < 6$) комплексы [65, 69, 218-220], или образование мелких пустот (voids) размерами около нескольких нанометров вследствие связывания вакансий друг с другом [29, 221]. Было отмечено, что voids могут выступать в качестве центров геттерирования внешних металлических примесей. Однако в случае примеси кислорода они могут выступать в роли центров зародышеобразования КП. Также отмечалось, что эффективность их геттерирования резко падала при температурах отжига $\geq 800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Подобно voids, кластеры некоторых VO_n комплексов могут вызывать процесс преципитации кислорода при длительных высокотемпературных отжигах. Учитывая, что критический радиус зарождения преципитатов

уменьшается при избыточной концентрации вакансий, можно заключить, что в приповерхностной области происходят активные процессы зарождения небольших КП. Поскольку, как было показано в главе 1.3.5, КП на начальных этапах развития формируют преимущественно набор состояний вблизи дна зоны проводимости, обнаруженный уровень вблизи середины запрещённой зоны мог быть сформирован вторичными дефектами, сопутствующими росту КП.

Анализ литературных данных показал, что похожую пару обнаруженных ГУ ранее наблюдали в работах [207-210], предметом исследований которых были образцы кремния, имплантированные ионами кремния (зелёные точки на Рис. 4.5). Было показано присутствие состояний: $KA (E_c - (0,24 - 0,28)\text{эВ})$ и $KD (E_c - (0,5 - 0,58))$. Исследования термостимулированной ёмкости (TSCAP) показали [207], что KA является акцепторным центром, а KD – донорными. Также было показано, что в образце с меньшей концентрацией кислорода концентрация данных центров растёт, что свидетельствует об участии только собственных точечных дефектов в формировании данных центров. При этом профиль распределения данных центров после имплантации показал, что комплексы являются следствием радиационных повреждений. Учитывая, что в работах использовались постимплантационные высокотемпературные (600 °C – 800 °C) отжиги, способствующие аннигиляции вакансий вследствие захвата междоузельных атомов (I-V рекомбинация), присутствующие центры были отнесены к междоузельным комплексам. Исследования кинетик исчезновения центров с отжигами показали значительные различия в характеристиках KA и KD центров, в связи с чем авторы [207] приписывали их состояниям различных дефектов: разной структурой, конфигурацией или атомным составом.

Позже, похожие по параметрам ГУ были обнаружены Мчедлидзе [206] при исследовании дефектов, образованных многочасовыми (10, 60 и 260 часов) 650 °C отжигами пластин Cz-Si. ЭПР исследования данных образцов [214, 222] показали присутствие сигнала стержневых междоузельных дефектов, которые, согласно предположениям, формируют зоноподобное распределение состояний в запрещённой зоне кремния. Исследуя трансформацию RLD дефектов при увеличении длительности 650 °C отжига, авторы [206] обнаружили формирование E3 и E5 глубоких уровней (красные линии с точками на Рис. 4.5). E5 центры с параметрами $E_c - 0,59\text{эВ}$, $\sigma = 1,1 \cdot 10^{-14}\text{см}^2$ были обнаружены только в образцах с наименьшей длительностью отжига (10 часов). Между тем параметры E3 центров варьировались в зависимости от времени отжига: $E_c - 0,28\text{эВ}$, $\sigma = 10^{-15}\text{см}^2$ при 10-часовом отжиге (зеленая пунктирная линия на Рис. 6.6) и $E_c - 0,24\text{эВ}$, $\sigma = 2 \cdot 10^{-15}\text{см}^2$ при 60-часовом отжиге (красная пунктирная линия на Рис. 6.6). Дальнейшие отжиги, как и в случае E5 состояний, приводили к пропаданию данных центров. Увеличение длительности заполняющих импульсов

при исследовании E3 состояний вело к не только к росту величины DLTS сигнала, но и к смещению DLTS пика в сторону низких температур. Подобное поведение указывает на зоноподобный характер E3 состояний, присущих протяжённым дефектам [157]. Анализ результатов фотолюминесцентных измерений показал, что именно излучательная рекомбинация с участием E3 центров ответственна за появление 1405 нм люминесцентной линии, приписываемой LID.

Учитывая зоноподобное поведение E3 состояний, пропадание DLTS сигнала в образцах с более длительными отжигами, а также результаты фотолюминесценции, показавшей причастность данных состояний к люминесцентной линии линейных междуузельных дефектов, E3 состояния были приписаны совершенным частям LID. Между тем состояния E5, также разрушающиеся при увеличении длительности термообработки и соответствующие протяжённым дефектам, были приписаны структурным дефектам и/ или периферийным частям LID, принимая во внимание теоретические расчёты [223], в которых методом функционала плотности была показана возможность формирования LID состояний, энергетически залегающих вблизи середины запрещённой зоны кремния. Однако авторы отмечали, что центр E5 может иметь и совершенно другую, не связанную с LID природу.

Учитывая схожее поведение обнаруженных нами состояний ($E_c - 0,26$ эВ) с центрами КА или E3, можно полагать, что они относятся к протяжённым зоноподобным состояниям RLD. Между тем глубокие состояния $E_c - 0,59$ эВ, схожие по параметрам с междуузельными KD/E5 центрами, были обнаружены в приповерхностной части области имплантации. Обогащённая вакансиями после имплантации данная область является наиболее благоприятной для зарождения КП. При этом их последующий рост сопровождается эмиссией большого числа СМА кремния, которые, в свою очередь, в процессе кластеризации могли стать причиной обнаруженного DLTS сигнала $E_c - 0,59$ эВ. Это объясняет присутствие равномерного нанометрового точечного контраста на темнопольном ПЭМ изображении, источником которого могла стать как сами зародыши КП, так и комплексы СМА, инжектируемые в процессе зародышеобразования и роста КП.

Глава 5. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КИСЛОРОДНЫХ ПРЕЦИПИТАТОВ ПРИ МНОГОСТАДИЙНЫХ ОТЖИГАХ КРЕМНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ КИСЛОРОДА

5.1 Образцы II серии

В настоящей главе приводятся результаты исследований имплантированных образцов II серии, подвергнутых ранее разработанной последовательностью термообработок, способствующих гомогенному зарождению и росту крупных КП. Исходные пластины кремния n-типа (КЭФ-4,5 (100)) и p-типа (КДБ-12 (100)) проводимости с концентрациями кислорода $11 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $10 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ соответственно вначале были подвергнуты последовательной многостадийной (MS) имплантации ионов кислорода с энергиями и дозами такими же, как и для части образцов I серии, в результате которой на глубине от 0,3 $\mu\text{м}$ до 0,8 $\mu\text{м}$ должен формироваться слой с высокой концентрации кислорода, на уровне $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (см. таблицу 2).

Табл.2 Условия подготовки образцов II серии.

Пластина	Условия имплантации	Расчётный (SRIM) профиль распределения ионов кислорода	Условия термообработки	Образец
n-Cz-Si	Многостадийная (MS): $\cdot 350 \text{ кэВ} / 1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ $\cdot 225 \text{ кэВ} / 0,9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ $\cdot 150 \text{ кэВ} / 0,7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$		1) 1000 °C	MS-n4
p-Cz-Si			2) 650 °C	MS-p4
n-Cz-Si			3) 800 °C	
p-Cz-Si			4) 1000 °C	
			1) 650 °C	MS-n3
			2) 800 °C	MS-p3
			3) 1000 °C	

Выбранные энергии и дозы ионов кислорода, как уж было указано при описании образцов I серии, исключают возможность формирования оксидного слоя внутри пластины, а вследствие пространственно уширенной области имплантации концентрация кислорода в приповерхностной области, обогащённой вакансиями, идентична концентрации кислорода в тыльной области, обогащённой собственными междоузельными атомами. Это позволяет из сравнения свойств этих двух областей установить роль двух различных видов собственных дефектов в процессах образования и роста КП.

После имплантации по одному образцу из каждой пластины были подвергнуты четырёхстадийному отжигу (образцы MS-n4 и MS-p4) при следующих условиях [170]:

- 1) Гомогенизирующий отжиг при 1000 °С в течение 15 минут в атмосфере аргона.
- 2) 650 °С семичасовой отжиг в аргоновой атмосфере, способствующий зарождению ядер кислородных преципитатов.
- 3) 800 °С четырёхчасовой отжиг в аргоновой атмосфере для увеличения размеров небольших кислородных преципитатов.
- 4) 1000 °С шестичасовой отжиг в хлорсодержащей атмосфере, способствующий увеличению размеров кислородных преципитатов.

В промежутках между отжигами, как и после всей процедуры отжигов, образцы медленно остывали в течение нескольких минут.

Указанная процедура отжига является стандартной для формирования КП в кремниевых пластинах, используемой в промышленных технологиях для контролируемого создания КП заданных размеров и плотности.

Помимо этого, по одному образцу из пластин обоих типов проводимости были подвергнуты трёхстадийному отжигу, исключаяемому изначальный гомогенизирующий отжиг (образцы MS-n3 и MS-p3). Поскольку короткий 1000 °С отжиг, как было указано в разделе (1.4.3), приводит к растворению кластеров радиационных дефектов (вакансий и СМА), это позволило сравнивать характерные свойства преципитатов при изменении концентрации радиационных дефектов с той же полной концентрацией кислорода.

Наряду с температурой и длительностью термообработок, определяющих в основном структуру и состав формирующихся дефектных комплексов, состав атмосферы также оказывает значительное влияние на распределение и концентрацию дефектов. Отжиг в окислительной атмосфере приводит к образованию оксидного слоя на поверхности, что сопровождается появлением в приповерхностной области избыточных собственных междуузельных атомов. Инертная атмосфера, наоборот, приводит к преобладанию дефектов вакансионного типа и, как следствие, к образованию областей механических растяжений, способствующих согласно моделям [139, 224] зарождению кислородных преципитатов. Наконец, отжиг в хлорсодержащей атмосфере (ХСА) определенного состава даёт возможность не вносить существенных изменений в существующие после ионной имплантации концентрации собственных точечных дефектов [188, 202, 203]. По этой причине финальный отжиг наших образцов происходил именно в ХСА требуемого состава.

Для проведения электрических измерений после проведения отжигов в окисном слое на имплантированной стороне образцов вскрывались «окна» и проводилось локальное формирование р-п переходов, а на тыльной – омических контактов. Высокотемпературные слои

(р-п переходы и омические контакты) из поликристаллического кремния толщиной ~ 500 нм и концентрацией легирующих примесей $\sim 10^{19}$ см⁻³ были изготовлены методом газовой эпитаксии при температурах 800 °С (n⁺p) и 850 °С (p⁺n) (в течение 6 минут).

Образцы II серии с нанесёнными р-п переходами и омическими контактами были приготовлены и предоставлены нам 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.

5.2 Дефектная структура области имплантации

На Рис. 5.1 представлены изображения просвечивающей электронной микроскопии типичной дефектной структуры поперечных срезов образцов р-типа проводимости, MS-p3 и MS-p4, подверженных 3-х и 4-х стадийному отжигу соответственно (изображения получены к.ф.-м.н., н.с. ИФП СО РАН Вдовиным В.И. [225]). Как видно, протяжённые дефекты структуры сосредоточены у поверхности образцов на глубинах от ~ 350 нм до ~ 1170 нм. Если первая величина достаточно хорошо соответствует ожидаемой из расчётов распределения имплантированных ионов, то последняя – несколько больше расчётной.

На глубинах от 300 нм до 700 нм ПЭМ изображениях хорошо различимы структурные дефекты, преимущественно, дислокационного типа, образованных реакциями радиационных дефектов высокой плотности [226]. Также в некоторых местах данной области можно заметить присутствие одиночных КП, однако их концентрация сравнительно мала.

Кроме структурных дефектов в образцах обоих типов в приповерхностной области глубиной до 300 нм сформировались равномерно распределённые одиночные прорастающие дислокации с плотностью 10^{11} см⁻². Непосредственно ионная имплантация не могла создать данных дефектов, т.к. потери высокоэнергетических ионов в этой области преимущественно происходят на электронной подсистеме и дефектообразование весьма мало. По аналогии с прорастающими дислокациями, выходящими из границы двух материалов с разными постоянными решётки, можно предположить, что причиной их появления являются большие внутренние напряжения, созданные слоем с высокой концентрацией имплантированного кислорода.

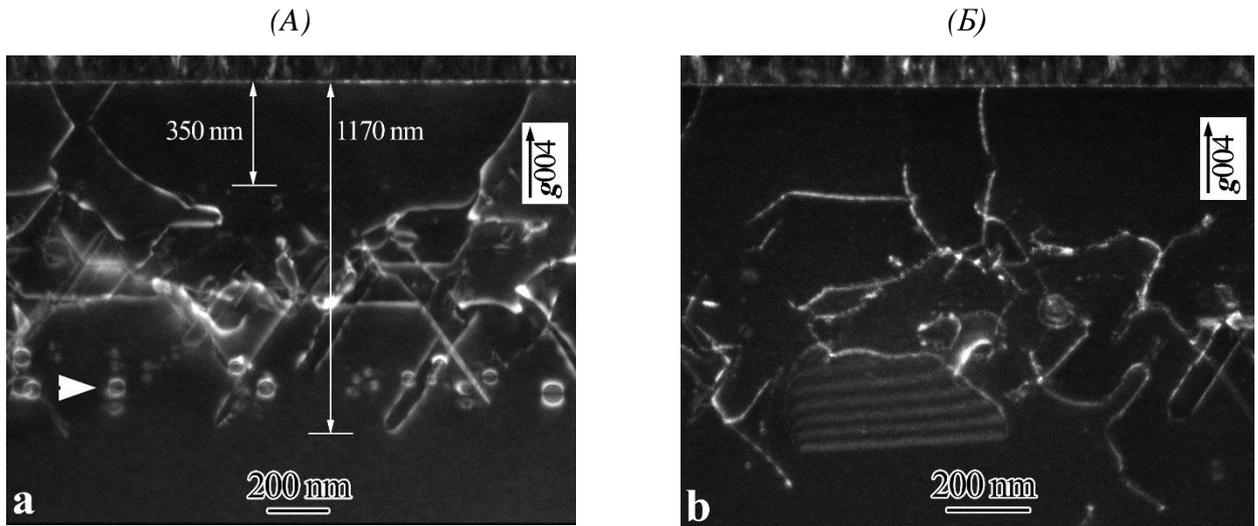


Рис. 5.1 Темнопольные ПЭМ изображения дефектной структуры области имплантации образцов (А) MS-p4 (Б) MS-p3. Белой стрелкой на рисунке (А) отмечено изображение КП.

Изображения получены к.ф.-м.н., н.с. ИФП СО РАН Вдовиным В.И. [225]

Другой структурной особенностью образцов этой серии являлось наличие однородного слоя крупных КП у дальней от поверхности (задней) стороне области имплантации ~ 700 нм – 1000 нм, один из которых отмечен белой стрелкой слева внизу на Рис. 5.1 А. Учитывая, что задняя сторона области имплантации характеризуется высокой концентрацией СМА, формирование КП на первый взгляд противоречит теории их зарождения (см. раздел 1.3.3). Объяснение данному противоречию будет дано в следующей Главе «Заклучение». Из серии многочисленных изображений, примеры которых приведены на Рис. 5.1, была оценена средняя концентрация преципитатов в образцах с трёх и четырёхстадийными отжигами. Сравнение показало, что в образце MS-p4 концентрация КП ($\sim 1,2 \cdot 10^{10}$ см $^{-2}$) была несколько выше в сравнении с образцом MS-p3 ($\sim 0,9 \cdot 10^{10}$ см $^{-2}$) (Рис. 5.1 А и Б).

В некоторых местах на ПЭМ микрограммах наблюдались контрасты в виде периодических полос, окружённых дислокационной линией (Рис. 5.1), которые характерны для дефектов упаковки (Рис. 5.1 Б). Такие контрасты преимущественно располагались на проекционной глубине имплантированных ионов (R_p), то есть области, обогащённой СМА кремния, и могли быть вызваны их конденсацией в дислокационные петли Франка, образование которых наблюдалось ранее в работах [156, 227-229].

Подобный вышеописанному состав дефектной структуры был также обнаружен на ПЭМ изображениях для образцов n-типа. Пример одного из таких изображений для образца MS-n4 приведён на Рис. 5.2 вместе с профилями распределения имплантированного кислорода для обоих образцов MS-n4 и MS-n3 по данным вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS), а также с расчётным SRIM.

Как видно из Рис. 5.2, концентрация кислорода, рассчитанная с использованием программного обеспечения SRIM (белая сплошная линия), в области прорастающих дислокаций (ПД) (до 300 нм) ожидается на порядки ниже, чем в области плато на глубинах проникновения ионов. Концентрация кислорода на глубинах этого плато, определенная из SIMS (кривые с символами на Рис.5.2), хорошо совпадает с расчётными значениями. Отметим, что резкий рост концентрации кислорода в приповерхностной области на профилях SIMS является артефактом измерений вследствие низкой скорости распыления естественного окисла на поверхности пластины.

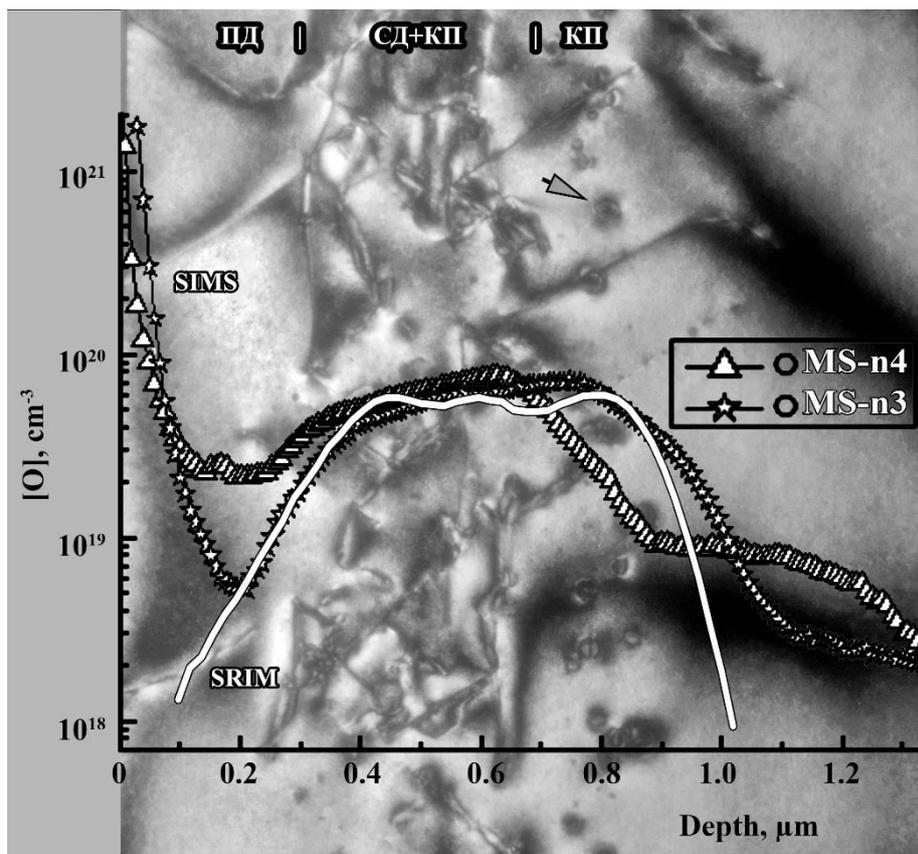


Рис. 5.2 Распределение кислорода на фоне темнопольного ПЭМ изображения дефектной структуры образца MS-n4. Белая линия - SRIM профиль распределения имплантата.

Треугольники и звездочки - SIMS профили распределения атомов кислорода для образцов MS-n4 и MS-n3 соответственно.

Хотя в области локализации структурных дефектов (СД+КП) (300 нм – 700 нм) отдельных больших кислородных преципитатов замечено мало, профили SIMS показали значение концентрации кислорода на уровне $5 \cdot 10^{19} - 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, что значительно превышает пределы растворимости кислорода в расплаве кремния. Малое количество объёмных кислородсодержащих формирований в данной области на ПЭМ изображениях свидетельствует о возможном формировании небольших, невидимых в ПЭМ кислородсодержащих образований. Одним из таких образований могли бы быть известные термодоноры, однако высокие

температуры отжига и их большая продолжительность, при которых согласно литературным данным такие дефекты исчезают [105], приводят к выводу о другой природе кислородосодержащих дефектов, выживающих при использованных условиях термообработок.

На задней стороне области имплантации, в области локализации слоя больших кислородных преципитатов диаметром ~ 50 нм (КП на Рис. 5.2), профили SIMS показали значительные изменения в распределении кислорода в зависимости от присутствия начальной процедуры гомогенизации в процессе термообработки. В образце, подвергнутому предварительному отжигу (MS-n4), концентрация кислорода в этом слое упала на порядок, но распределение растянулось вплоть до 1200 нм, в то же время в образце MS-n3 профиль соответствовал данным SRIM моделирования. Уширение SIMS профиля образца MS-n4 могло быть следствием диффузии атомов кислорода вглубь пластины, однако результаты ПЭМ не показали присутствие КП в области 1000 нм – 1200 нм (Рис. 5.2). В связи с этим в разделе «Влияние электронного облучения на зарядовое состояние дефектов» будут предложено иное объяснения данного экспериментального наблюдения.

5.3 Распределение заряда в области имплантации

На Рис. 5.3 и 5.4 изображены $C^{-2}(V)$ характеристики образцов MS-n3, MS-n4 и MS-p3, MS-p4, пересчитанные из $C(V)$ характеристик, измеренных в интервале температур от 50 К до 300 К на частоте 1 МГц. Радиус сформированных контактов (р-п переходов) был определен согласно EBIC изображениям и в случае образцов n-типа составлял 110 μm , в случае образцов р-типа – 800 μm , вследствие чего значения ёмкостей в образце n-типа (Рис. 5.3) более чем на порядок превосходили аналогичные значения в образце р-типа (Рис. 5.4). Измерения проводились при многократных сканированиях во всем интервале напряжений. Поэтому при наличии глубоких уровней с постоянной времени эмиссии носителей заряда больше временного интервала шага по напряжению, данные состояния оставались заполненными.

$C^{-2}(V)$ характеристики образца MS-n3 при всех температурах близки друг к другу (Рис. 5.3 А). На характеристиках явно можно выделить несколько участков с принципиально разным поведением. Первый участок – при обратных смещениях менее -2 В. Все характеристики на этом участке близки к линейным. Вторым участком – плато при обратных смещениях от -4,5 В до -3 В. Его особенностью является ограничение ступеньки одинаковыми при всех температурах приложенными напряжениями, а не значениями ёмкости, определяющими положение края ОПЗ. Переход от первого ко второму участку (область смещений примерно от -3 В до -2 В) характеризуется перегибом с увеличенным наклоном.

Последняя, третья область – при обратных смещениях свыше -6 В – характеризуется наибольшим коэффициентом наклона.

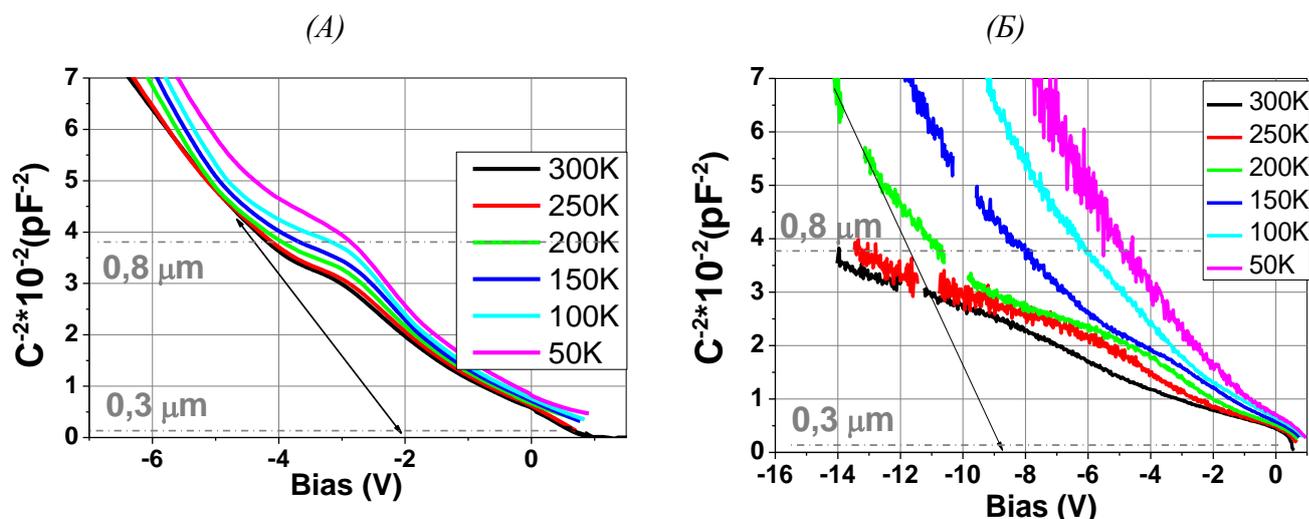


Рис. 5.3 $C^{-2}(V)$ характеристики образцов (А) MS-n3, (Б) MS-n4 при различных температурах, показанных в легендах 50 К, 100 К, 150 К, 200 К, 250 К, 300 К.

Для образца MS-n4 (Рис. 5.3 Б) поведение $C^{-2}(V)$ характеристик значительно отличается от описанного выше образца MS-n3. При больших обратных смещениях (свыше -8 В) значения ёмкости сильно зависят от температуры. Уменьшение обратных смещений до (-8 В; 0 В) приводит к появлению перегибов на $C^{-2}(V)$ характеристиках. При прямых смещениях (0,2 В; 0,5 В) наклон характеристик при всех температурах резко увеличивается.

Интерполяция линейных участков $C^{-2}(V)$ характеристик к пересечению с осью абсцисс, как было показано в разделе 2.1.1, показывает значение диффузионного напряжения, и, согласно (2.5), также зависит от плотности заряда внутри ОПЗ. При смещениях, соответствующих движению края ОПЗ вблизи приповерхностной границы области имплантации (менее -2 В в образце MS-n3 и (0,2 В; 0,5 В) в образце MS-n4), диффузионное напряжение соответствовало изгибам зон на границе несмещённого p+n и n+p переходам. Аналогичная процедура интерполяции, проведённая для обратных смещений более -6 В, показывает смещение диффузионного напряжения для обоих образцов n-типа в сторону отрицательных напряжений, что, согласно (2.7), указывает на присутствие положительного заряда в ОПЗ. Оценка величины положительного заряда для всех образцов будет представлена в конце данного раздела.

Для образцов p-типа проводимости (Рис. 5.4 А и Б) наклон $C^{-2}(V)$ характеристик при больших (свыше -4 В в случае MS-p3 и более -6 В в случае MS-p4) обратных смещениях идентичен, что, согласно (2.5), свидетельствует о постоянной концентрации легирования в глубине пластины. В интервалах смещений от -2 В до -4 В (MS-p3) и -4 В до -6 В (MS-p4) на $C^{-2}(V)$ характеристиках присутствует перегиб. Интерполяции линейных участков справа и

слева от перегиба показывают значительные различия: увеличении обратного смещения приводит к увеличению значения эффективного диффузионного напряжения. Такое поведение свидетельствует о присутствии сильно скомпенсированного слоя в приповерхностной области пластин, что также указывает на локализованный донорный заряд и в случае пластин р-типа.

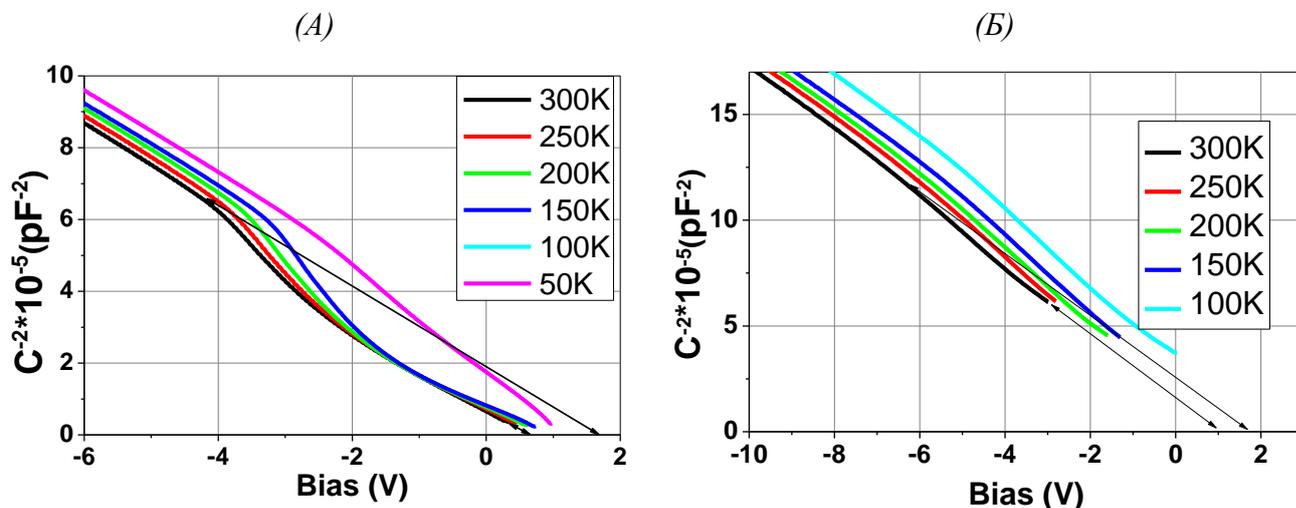


Рис. 5.4 $C^{-2}(V)$ характеристики образцов (А) MS-p3, (Б) MS-p4 при температурах 50 К, 100 К, 150 К, 200 К, 250 К, 300 К. Обратному смещению соответствует положительное напряжение на n^+ области.

Плотность донорного заряда была оценена снизу в предположении его равномерного залегания от 0,3 $\mu\text{м}$ до 0,8 $\mu\text{м}$ (Рис. 5.2) и составила $1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ для образцов MS-p3 и MS-p3 соответственно. Полученные значения значительно выше уровня легирования, что, если оценка верна, должно приводить к формированию n-слоя в приповерхностной области полупроводника р-типа. Данное предположение было подтверждено ЕВИС изображениями приконтактных областей образцов n- и р-типа (Рис. 5.5 А и Б соответственно).

В отличие от образца n-типа проводимости, где наведённый электронным пучком ток собирается только с области сформированного р-n перехода (Рис. 5.5 А), в образце р-типа проводимости вся поверхность образца имеет светлый контраст (Рис. 5.5 Б). Сбор наведённого тока со всей поверхности образца свидетельствует о присутствии поля, затягивающего носители под контакт по всей поверхности образца. Так как р-n переходы формировались локально во вскрытые «окна» в окисном слое, данное поле может быть вызвано только локальной инверсией типа проводимости в приповерхностном слое с высокой концентрацией ионизированных доноров и высокой проводимостью, который собирает неосновные носители со всей площади образца. Следует отметить, что более тёмные изображения контактов, соответствующие меньшему току неосновных носителей на Рис. 5.5 Б, обусловлены потерями энергии электронного пучка в металлическом контакте и n^+ слое р-n перехода.

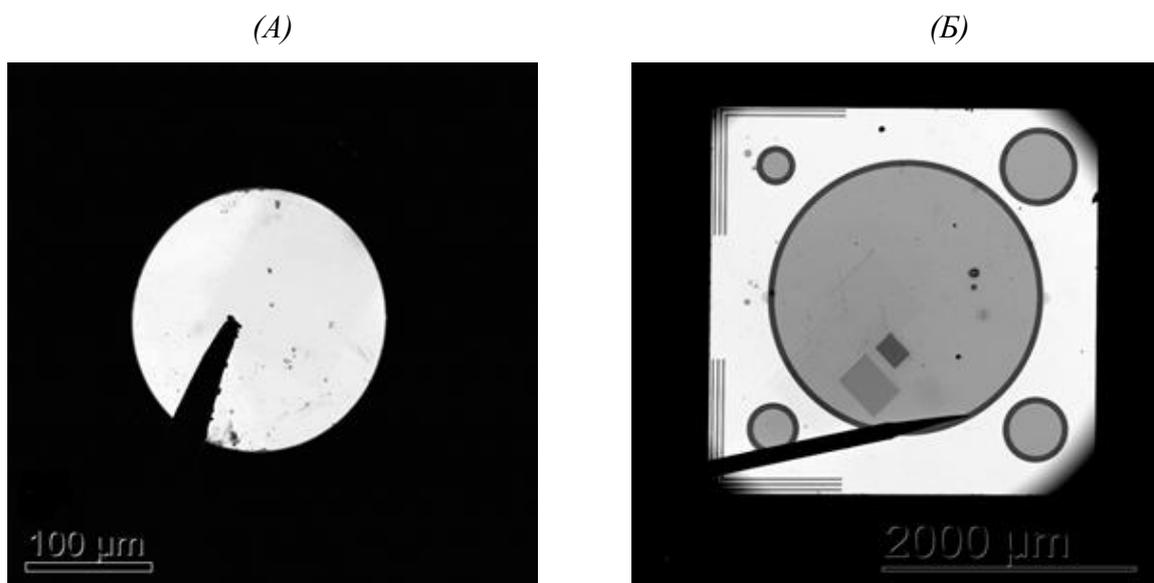


Рис. 5.5 EBIC карты (А) образца MS-n3 (Б) MS-p3. Темные квадраты на контактной области соответствуют углеродным загрязнениям, появившимся вследствие длительного сканирования электронным пучком.

Ниже, на Рис. 5.6 изображены профили концентрации некомпенсированных доноров для образцов n-типа с трёх и четырёх стадийным отжигом (MS-n3, MS-n4), пересчитанные согласно стандартному выражению (2.5) из $C(V)$ характеристик, измеренных в интервале температур 300 К – 50 К. Профили образца MS-n4 (Рис. 5.6 Б) показывают два пика на глубинах $\sim 0,3$ μm и $0,7$ μm . Концентрация приповерхностного пика монотонно падает в 2 раза при уменьшении температуры от 300 К до 50 К, при этом второй пик исчезает полностью уже при 100 К. Такое поведение может свидетельствовать о том, что в приповерхностной области имплантации ($\sim 0,3$ μm) локализованы как глубокие донорные состояния, постепенно заполняющиеся при уменьшении температуры, так и мелкие состояния/встроенный заряд, вносящий свой вклад вплоть до 50 К. Однако глубокие уровни, ответственные за появление пика на глубине $\sim 0,7$ μm , вымерзают уже при 100 К.

Профили концентрации некомпенсированных доноров образца MS-n3 (Рис. 5.6 А) также демонстрируют неоднородное распределение: присутствие узкого пика на глубине $\sim 0,7 - 0,8$ μm , а также рост концентрации к поверхности. Рост концентрации был зафиксирован вплоть до глубины $0,35$ μm , исследование меньших глубин было невозможно ввиду открытия диода и появления прямого тока. Глубина залегания узкого пика монотонно смещается с уменьшением температуры измерения. Отличительной особенностью данного пика является его форма: пик обладает крайне малой шириной - менее 100 нм, а его концентрация практически не зависит от температуры. Отсутствие зависимости концентрации от температуры наблюдалось также для приповерхностного максимума, что указывает на то того, что заряд в данном образце преимущественно является встроенным.

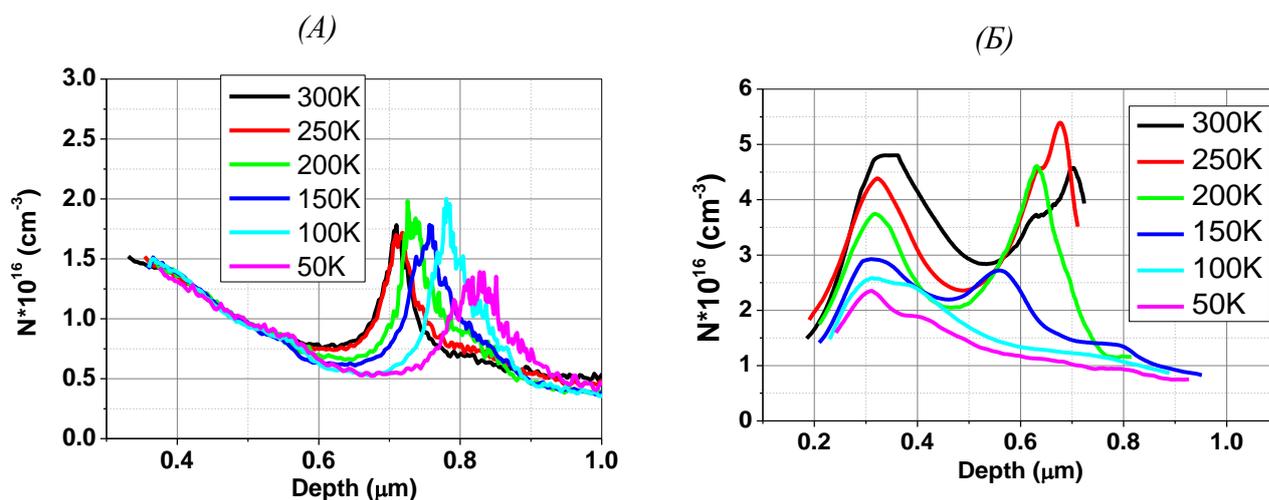


Рис. 5.6 Профили концентрации нескомпенсированных доноров, снятые с шагом по температуре в 50 K (А) образца MS-n3, (Б) образца MS-n4.

Узкая форма пика может указывать на локализацию заряда в узком слое, однако стоит заметить, что ширина пика уменьшается при повышении температуры и значительно меньше Дебаевской длины экранирования. Для объяснения данного эффекта нужно принять во внимание присутствие явных провалов концентрации по обе стороны от пика. Такой профиль распределения неподвижных доноров можно объяснить аккумуляцией носителей в узком слое, по краям от которого образовались области, обеденные свободными электронами [230, 231]. Образование областей обеднения вокруг слоя неподвижных доноров приводит к сужению пика концентрации неподвижных доноров, пересчитанного из $C(V)$ [192, 232]. Данная модель объясняет наблюдаемую фиксацию ступеньки на $C^{-2}(V)$ характеристиках конкретными напряжениями, по краям от которой наблюдаются области значительного изменения наклона ёмкости (Рис. 5.3 А).

Согласно работам [233, 234] измеряемая дифференциальная ёмкость отражает концентрацию основных носителей на краю ОПЗ, которая, в свою очередь, связана с концентрацией неподвижных доноров следующим соотношением:

$$N_d(x) = n(x) - \frac{\varepsilon k T}{e^2} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{n(x)} \frac{dn(x)}{dx} \right). \quad (5.1)$$

Отсюда следует, что истинный профиль распределения $N_d(x)$ зависит не только от концентрации свободных носителей заряда, но и от градиента его изменения. В то же время для корректного построения профилей распределения неподвижных доноров с учётом выражения 5.1 необходимо верно определить толщину ОПЗ. В частности, в работе [235] было показано, что вклад второго, пропорционального kT члена в выражении 5.1, приводит к смещению экспериментального профиля с температурой. Качественное поведение профиля с температурой можно оценить из анализа выражения для разницы поверхностного потенциала контакта и потенциала края ОПЗ:

$$V_d - V_a = \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} \int_0^{x_d} x e N_d(x) dx + x_d \frac{kT}{e} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{n(x)} \frac{dn(x)}{dx} \right)_{x=x_d} + \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{N_{d.bulk}}{n(x_d)} \right). \quad (5.2)$$

Последний член в данном выражении, характеризующий изменение потенциала из-за изменения уровня Ферми с температурой, невелик и зависит только от концентрации свободных электронов на краю ОПЗ. Второй член меняет знак в зависимости от градиента концентрации: при возрастающей производной он положителен, при убывающей – отрицателен. В результате ширина ОПЗ на дальнем от поверхности фронте пика будет чуть занижена, на ближнем, наоборот – завышена, что в итоге приведёт к сужению пика. В то же время выражение (5.2) описывает поведение ширины максимумов распределения неподвижных доноров с температурой. Увеличение температуры ведёт к росту второго члена, и, следовательно, дополнительному сужению максимума, что наблюдается на рисунке 5.6 А в интервале температур 300 К – 50 К.

Между тем на смещение максимума с температурой влияет как соотношение градиентов концентраций с обеих сторон от максимума (второй член в выражении (5.2)), так и положение уровня Ферми (последний член в выражении (5.2)). В обоих случаях вклад свободных носителей линейно уменьшается с температурой и исчезает при $T = 0$ К, откуда путём экстраполяции истинная глубина залегания максимума неподвижных доноров была оценена как 0,85 мкм.

Аналогичные замечания по определению истинной глубины залегания заряда справедливы и для образца MS-n4. Однако в этом случае прямая экстраполяция экспериментальных результатов невозможна, т.к. величина пика на глубине ~0,7 мкм (Рис. 5.6 Б) падает с понижением температуры и, как следствие, наблюдаемая глубина залегания максимума концентрации неподвижных доноров может существенно изменяться с температурой в зависимости от соотношения градиентов концентраций свободных носителей заряда с обеих сторон от максимума.

Из всего вышеизложенного можно сделать вывод, что в результате имплантации ионов кислорода в пластины кремния в области имплантации был сформирован встроенный положительный заряд высокой концентрации, который привёл к локальным изменениям в зонной структуре кристаллов кремния. Учитывая, что распределение концентрации заряда находится в согласии с профилями распределения кислорода: падает в приповерхностной области, содержащей прорастающие дислокации, и достигает максимальных значений в области имплантации – можно предположить, что данный заряд вызван кислородсодержащими комплексами. В материале р-типа данный заряд привёл к компенсации равномерно распределённого заряда акцепторных центров и создал слой инверсной проводимости в области имплантации. В материале n-типа было зарегистрировано неоднородное распределение

донорных центров в области имплантации, которое, учитывая вышесказанное, может быть вызвано неоднородным распределением дефектной структуры, образованной в результате многостадийных отжига имплантированных структур. Пики донорной активности, с учётом коррекции их глубинных положений, приходится на приповерхностную область имплантации, соответствующей локализации структурных дефектов, и на заднюю границу области имплантации – область, соответствующую формированию слоя больших кислородных преципитатов.

5.4 Глубокие уровни дефектов области имплантации

Результаты нестационарной релаксационной спектроскопии глубоких уровней ($\sim dC/C$) показали вариацию вида и состава глубоких уровней дефектов в зависимости от глубины их залегания, что контролировалось параметрами прикладываемых заполняющих импульсов: напряжением смещения и амплитудой. При небольших напряжениях смещения, вплоть до -2 В, и напряжениях заполняющих импульсов $\sim +1$ В - $+1.5$ В, то есть параметрах, соответствующих приповерхностным линейным участкам на C^{-2} (В) характеристиках и приповерхностному пику концентрации нескомпенсированных доноров, происходит заполнение состояний в области локализации структурных дефектов. При этом DLTS спектры образцов обоих типов исходной проводимости подобны, как показано на Рис. 5.7, и состоят из двух узких пиков при температурах ~ 100 К и 200 К.

Параметры (энергия активации и сечения захвата) низкотемпературного (100 К) и высокотемпературного (200 К) пиков были высчитаны согласно (2.9) из построенного графика Аррениуса (Рис. 5.10) и в среднем составили $E_c - 0,18$ эВ, $\sigma = 3 \cdot 10^{-15}$ см² и $E_c - 0,39$ эВ, $\sigma = 1,2 \cdot 10^{-15}$ см² соответственно. Подобные по параметрам центры наблюдались при исследовании образца MS-1100°C предыдущей серии (см. раздел 3.4 и сравнение графиков Аррениуса на Рис. 5.9). В частности, было показано, что низкотемпературный пик, наблюдавшийся ранее также в работе [5], где его приписывали протяжённым дефектам, образованным в процессе роста КП, можно отнести к дислокациям, окружённым КП. В то же время высокотемпературный пик по параметрам близок к дислокационному DE2 центру [47]. Присутствие идентичных DLTS пиков при исследованиях образцов данной серии, а также образца MS-1100°C предыдущей серии указывает на формирование идентичного состава дефектов в области имплантации при высокотемпературных отжигах и показывает воспроизводимость получаемых результатов. Между тем, несмотря на то, что в образце MS-1100°C предыдущей серии подобный состав глубоких уровней был сформирован во всей области имплантации путём получасового отжига при 1100 °С, в образцах данной серии

обнаруженные дефектные состояния оказались локализованы лишь в приповерхностной части области имплантации. Таким образом, формирование состояний, характеризующих дефекты дислокационного типа при DLTS исследованиях приповерхностной области имплантации (области прорастающих дислокаций, а также структурных дефектов), коррелирует с результатами просвечивающей микроскопии, показавшей присутствие в данных областях преимущественно протяжённых дефектов. Подробное обсуждение наблюдаемого распределения дефектных комплексов будет подробно обсуждаться в следующей главе – «Заключение».

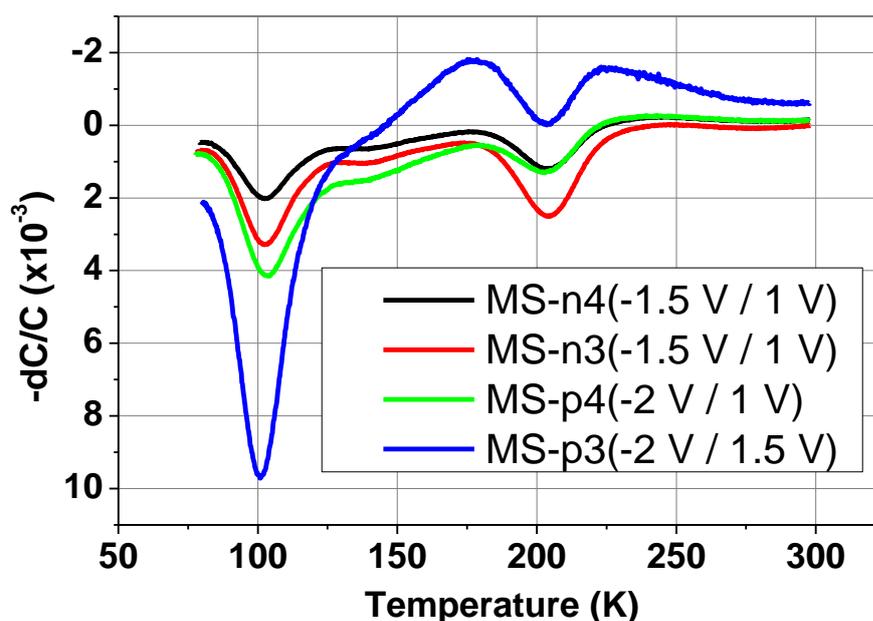


Рис. 5.7 Спектры DLTS ($\sim dC/C$) всех образцов, представленные для окна скоростей 0,5 кГц.

Период следования импульсов - 50 мс, длительность импульса – 1 мс. В легенде к рисункам указаны значения обратного смещения / уровня напряжения заполняющих импульсов

В материале р-типа обратные смещения менее -2 В характеризуются высокими значениями ёмкости (Рис. 5.4 А и Б) и соответствуют перемещению края ОПЗ внутри инверсного слоя. При напряжениях импульса свыше напряжения открытия диода электроны из p^+ -слоя инжектируются в n-область имплантации, что приводит к заполнению соответствующих электронных ловушек. Таким образом, присутствие подобных состояний в р-типе образцов указывает на то, что сигнал DLTS формируется в приповерхностном слое n-типа проводимости, содержащем те же электронные ловушки верхней половины запрещённой зоны, соответствующие протяжённым дефектам.

При увеличении напряжения смещения ширина ОПЗ увеличивается, что позволяет характеризовать состояния, располагающиеся вдали от поверхности. На Рис. 5.8 красной и черной линиями изображены DLTS спектры ($\sim dC/C$) образцов n-типа проводимости (MS-n3, MS-n4), измеренные при обратных смещениях -4 В и -5 В, а также при отрицательных уровнях

напряжения импульсов -3 В. Подобные условия заполнения в образце MS-n3 соответствуют отклику состояний больших КП, локализованных в слое на дальней от поверхности границе области имплантации, и в то же время позволяет избавиться от вклада в процесс эмиссии центров протяжённых дефектов, располагающихся в приповерхностной области имплантации. Исследование данной области в образце MS-n4 требовало использования обратных смещений свыше -4 В вследствие высокой концентрации неподвижных доноров (Рис. 5.6). Однако увеличение обратного смещения сопровождалось резким ростом токов утечки, препятствующих измерениям. Как следствие, условия исследования образца MS-n4 были максимально возможными для DLTS измерений состояний КП, однако соответствовали лишь небольшому касанию области локализации слоя КП, т.е. стыку областей локализации структурных дефектов и КП.

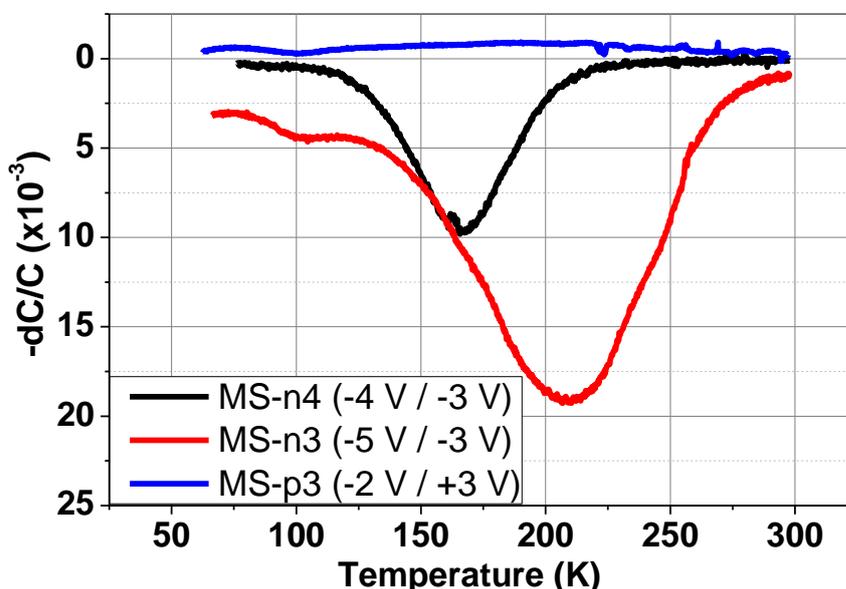


Рис. 5.8 Спектры DLTS ($\sim dC/C$) образцов n-типа и образца MS-p3, представленные для окна скоростей $0,5$ кГц, точками представлен спектр, измеренный после облучения образца электронами. В легенде к рисунку указаны значения обратного смещения / уровня напряжения заполняющих импульсов.

На спектрах обоих образцов n-типа присутствуют широкие полосы состояний. В образце MS-n4 полоса располагается в интервале температур 120 К – 220 К с максимумом при ~ 160 К. Параметры энергии активации и сечения захвата были определены из графика Аррениуса, построенного для максимума данного распределения (Рис. 5.9) и составили: $E_c - 0,29$ эВ, $\sigma = 5 \cdot 10^{-16}$ см². В образце MS-n3 DLTS полоса несколько шире, чем в образце MS-n4, что указывает об энергетически более протяжённом распределении состояний. Значения энергии активации и сечения захвата также были определены из максимума данного распределения и составили $E_c - 0,37$ эВ, $\sigma = 2 \cdot 10^{-16}$ см². Помимо широкой полосы на DLTS спектре образца

MS-n4 присутствует пик низкой интенсивности при 100 К. Данный пик по параметрам идентичен обнаруженному в приповерхностной области центру протяжённых дефектов $E_c - 0,18$ эВ, что связано со слабым откликом приповерхностных состояний при данных условиях заполнения.

В образцах р-типа проводимости увеличение обратного смещения не приводило к появлению других ГУ. Однако постепенное увеличение заполняющего импульса вело к постепенной смене знака релаксации ёмкости, и при уровне напряжения заполняющих импульсов более +2 В сигнал релаксации полностью менял знак. В качестве типичного DLTS спектра для образцов р-типа на рисунке 5.8 приведён спектр образца MS-p3. Такое поведение ёмкостной релаксации свидетельствует о перезарядке дырочных состояний в области инверсной проводимости. Несмотря на заметную амплитуду DLTS сигнала, определить энергии активации и сечения захвата состояний данной широкой полосы в данном эксперименте не удалось вследствие отсутствия выделенных максимумов.

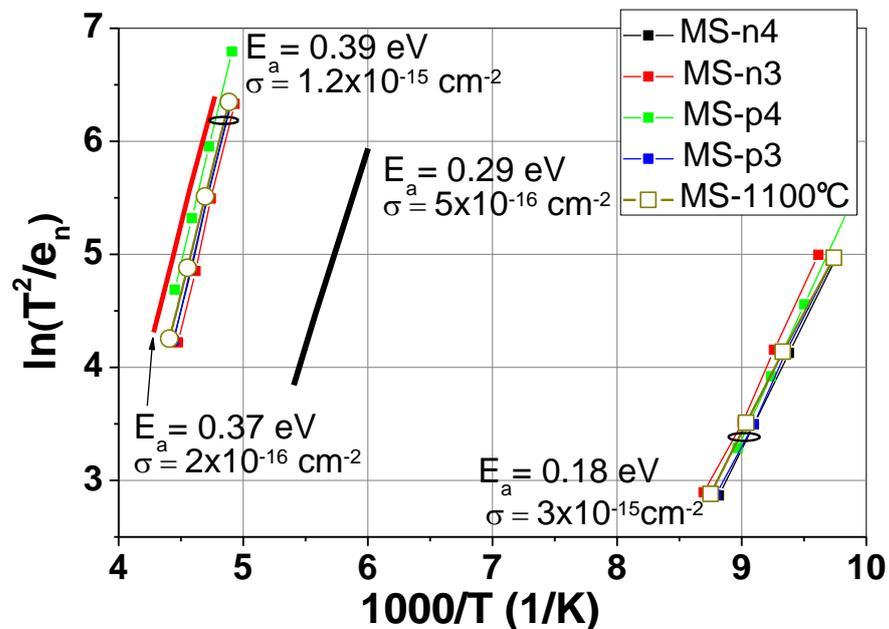


Рис. 5.9 Графики Аррениуса исследованных структур. Закрашенными точками разного цвета показаны экспериментальные данные двух узких DLTS пиков при температурах ~ 100 К и 200 К для всех образцов II серии. Сплошные линии отвечают максимумам широких распределений, обнаруженных на DLTS спектрах на Рис. 5.8. Коричневые выколотые символы характеризуют экспериментальные DLTS данные образца MS-1100 °C I серии.

5.5 Влияние электронного облучения на зарядовое состояние дефектов

Согласно ПЭМ данным дефектная структура образцов с трёх и четырёх-стадийными отжигами отличались лишь небольшой разницей в концентрации КП на дальней от поверхности

стороне области имплантации, однако профили концентрации нескомпенсированных доноров, а также DLTS спектры показали значительные отличия их электрофизических характеристик. Для получения дополнительной информации о внутренней структуре и электронных свойствах сформированных кислородсодержащих комплексов в области имплантации были проведены эксперименты по облучению образцов электронами. Как было показано ранее на массивном оксиде кремния [128, 236], облучение электронами может приводить к разрушению Si-O связей некоторых его фаз. Данное явление, учитывая присутствие кислородных формирований в виде преципитатов в исследуемых нами образцах, побудило нас исследовать возможность воздействия на внутреннюю структуру КП в кремнии электронным пучком. Для этого образцы облучались 30 кэВ электронным пучком в течение 10 часов при плотности тока $2,25 \cdot 10^6$ пА/см² в режиме непрерывного сканирования по всей площади исследуемого контакта. После облучения электрофизические характеристики образцов n-типа были измерены повторно. Характеристики образцов р-типа повторно не изучались ввиду отсутствия возможности контролировать падение напряжения на областях локализации отдельных видов дефектов внутри области имплантации из-за присутствия слоя инверсной проводимости в приповерхностной области образцов.

Исследования показали, что после облучения электронами C (V) характеристики и DLTS спектры образца MS-n4, подвергнутому четырёхстадийному отжигу, нисколько не изменились, в то время как для образца MS-n3 они изменились кардинально. На Рис. 5.10 изображены профили концентрации нескомпенсированных доноров и C^{-2} (V) характеристики образца MS-n3, измеренные перед (сплошные линии) и после облучения образца 30 кэВ электронами в течение 10 часов при плотности тока $2,25 \cdot 10^6$ пА/см² (кривые с символами).

После облучения электронами ёмкость образца при всех значениях напряжения обратного смещения возросла. Диффузионные напряжения, определенные из экстраполяции прямых участков C^{-2} (V) характеристик при больших обратных смещениях, показанные на Рис. 5.10 А стрелками, выросли. Эти факты указывают на увеличение положительного заряда в ОПЗ. Профили концентрации нескомпенсированных доноров показали (Рис. 5.10 Б), что при комнатной температуре увеличение положительного заряда происходило не только в области локализации структурных дефектов вблизи поверхности, но и на её дальней поверхности, где расположены большие кислородные преципитаты. При понижении температуры с 300 К до 100 К дальний от поверхности пик концентрации положительного заряда пропал полностью, а концентрация приповерхностного пика постепенно уменьшалась с падением температуры. Таким образом, поведение профилей облучённого образца с трёхстадийным отжигом (MS-n3) стало аналогичным обнаруженному для образца с четырёхстадийным отжигом MS-n4, что отражают профили концентрации нескомпенсированных доноров, изображённые на Рис. 5.10 А.

Необходимо заметить, что значения концентрации доноров образца MS-n3 после облучения даже превысили величины, наблюдающиеся в образце MS-n4.

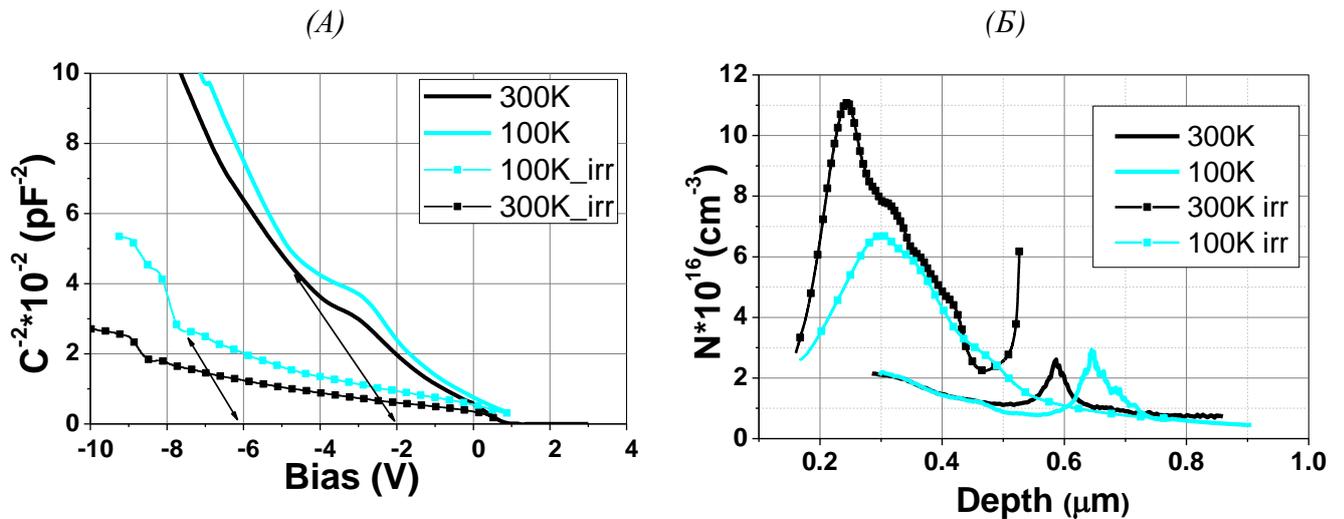


Рис. 5.10 (А) $C^{-2}(V)$ характеристики и (Б) профили концентрации нескомпенсированных доноров образца MS-n3, измеренные до (сплошные линии) и после облучения образца пучком электронов (линии с символами) при температурах 300 K и 100 K.

Одной из наиболее вероятных причин появления дополнительного заряда в образце является формирование дополнительных или преобразование уже существующих дефектов. Учитывая, что в случае диоксида кремния минимальная энергия электронов, необходимая для упругого смещения атомов со своих положений при комнатной температуре, находится в районе 110 кэВ, а в случае кремния – 320 кэВ, использованные условия облучения не могли стать причиной ударного формирования дефектов. В связи с этим можно полагать, что причиной наблюдаемых изменений характеристик могли стать сильные локальные изменения в электронной подсистеме, что известно как «подпороговое дефектообразование» [237-240]. Как обсуждалось ранее в Главе 2, пучок электронов с энергией 10 кэВ и током 100 пА генерирует в кремнии $\sim 10^{12}$ e-h пар в секунду. В нашем случае ток пучка на порядок превосходил указанный, а энергия электронов была в 3 раза выше, что указывает на ещё бóльшую интенсивность генерации e-h пар.

В случае кремния известно лишь влияние облучения электронами низких энергий на коэффициенты диффузии примесей и других дефектов (рекомбинационно-стимулированная диффузия [241-244]). Однако при аналогичном облучении SiO₂ материала можно выделить 2 возможных механизма подпорогового дефектообразования: ионизационный и колебательный [238]. Ионизационный механизм обусловлен отталкиванием положительных ионов в неметаллических кристаллах и осуществляется в случаях, когда энергия взаимодействия заряженных атомов/диполей превышает энергии связи атомов в кристалле. Данный механизм часто наблюдается в аморфных и стеклообразных материалах. Колебательный механизм

обусловлен передачей энергии, выделившейся при распаде электронных возбуждений, в колебательную энергию атомов в окрестности дефекта. Возникающие таким образом локальные колебательные моды могут обладать довольно большой амплитудой, что в конечном итоге может приводить как к образованию нового дефекта, так и к миграции существующих.

Согласно литературным данным [128, 236, 245, 246] облучение высокоэнергетичными электронами диоксида кремния может приводить к накоплению заряда и образованию внутри него электрического поля. В результате, как было показано, граница SiO_2 материала (в нашем случае интерфейс преципитат/кремний) насыщается междоузельными атомами кислорода вследствие их миграции из объёма под действием поля. Миграция в этом случае может усиливаться под действием теплового и колебательного механизмов, реализующихся вследствие многочисленных актов электрон-дырочной рекомбинации. Появление дополнительных атомов кислорода на интерфейсе приводит к формированию дополнительных заряженных ловушек, отклик которых и виден на $C(V)$ характеристиках. Процесс экзодиффузии атомов кислорода из преципитата на интерфейс продолжается до тех пор, пока интерфейс не насытится атомами кислорода и/или не будут сформированы каналы стока накопленного заряда. Описанные процессы, как было показано [232-234], наиболее интенсивно происходят при облучении кристаллической фазы SiO_2 материала, приводя к его постепенной аморфизации. В связи с этим отсутствие подобного поведения в образцах с 4-х стадийным отжигом можно связать с формированием как аморфной фазы SiO_2 материала внутри преципитатов, которая является более устойчивой к радиационным взаимодействиям, так и более насыщенного атомами кислорода интерфейса преципитат/кремний, что подтверждают данные $C(V)$ профилирования.

Вместе с тем данная модель объясняет и наблюдаемые различия в SIMS профилях областей локализации больших преципитатов образцов MS-n4 и MS-n3. Отсутствие влияния облучения электронами с энергиями 30 кэВ свидетельствует о формировании более устойчивой фазы оксидов кремния внутри кислородных преципитатов. В связи с этим полка постоянной концентрации кислорода в области 700 нм – 1200 нм в образце MS-n4 может являться артефактом SIMS измерений вследствие более низкой скорости распыления оксидов кремния в данном образце, подобной тому, что наблюдается у поверхности. Как следствие интегральная концентрация кислорода в обоих образцах на глубинах свыше 700 нм сохраняется.

5.6 Люминесцентные особенности дефектов

Установленные выше факты значительного различия спектров DLTS пространственно разделённых по глубине областей структурных дефектов и крупных КП стимулировали

проведение исследований спектральных особенностей их люминесценции, которые были выполнены двумя взаимодополняющими методами: электро- и катодолюминесценции.

На Рис. 5.11 представлены спектры электролюминесценции, измеренные в энергетическом диапазоне 0,76 эВ – 0,88 эВ, образцов MS-n4 (сплошные линии) и MS-n3 (точки). Напряжение к диодам прикладывалось в импульсном режиме с помощью двухканального генератора импульсов Agilent 81110A. Данный характер возбуждения был выбран для предотвращения нагрева образцов, предварительно охлаждённых до 70 К. Период следования импульсов составлял 5 мс, длительность импульсов - 1 мс. Значения плотностей тока, проходящего через диоды в момент импульса указаны в легенде.

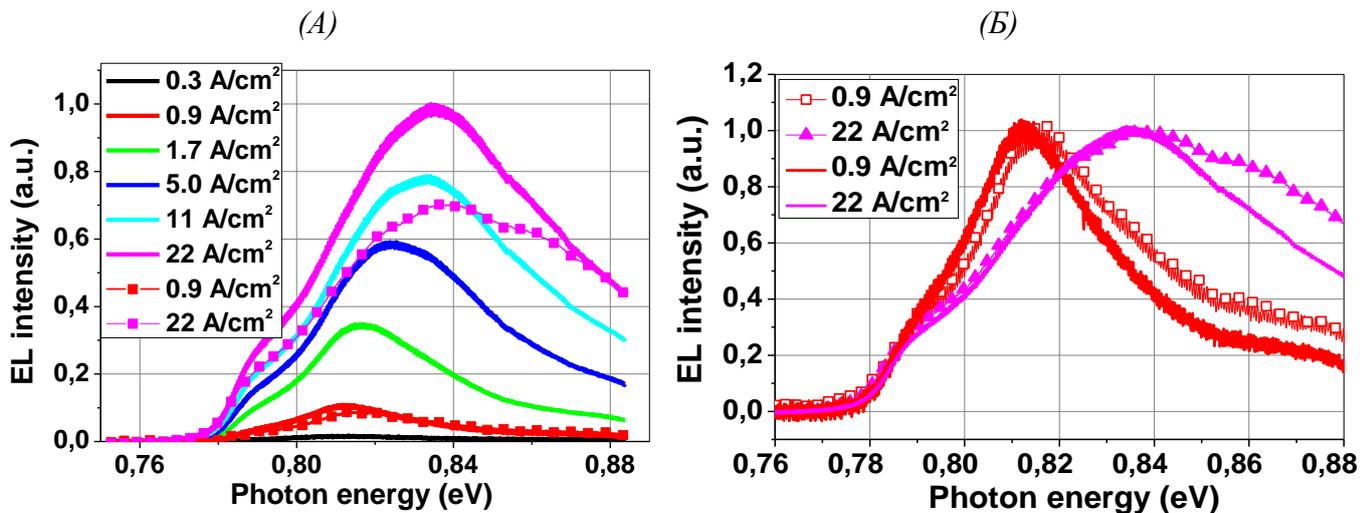


Рис. 5.11 Спектры электролюминесценции образцов MS-n4 (сплошные линии) и MS-n3 (кривые с точками) (А) Спектры, измеренные при увеличении накачки с единой нормировкой. (Б) Нормированные спектры при двух выбранных плотностях тока. Плотности тока указаны в легендах.

При малых ($0,3 \text{ A/cm}^2$ - $0,9 \text{ A/cm}^2$) плотностях тока, проходящего через р-п переход (красная и черная линии на Рис. 5.11 А, красная на Рис. 5.11 Б), в спектре присутствуют две выделенные линии при энергиях 0,81 эВ и 0,79 эВ. Энергетическое положение первой линии близко к наиболее интенсивной линии дислокационной люминесценции – D1 (раздел 1.2.1). Дислокационную природу данной линии подтверждает высокая концентрация дислокаций в области имплантации. Кроме того, формирование дислокационной люминесценции (ДЛ) в кремниевых структурах, подверженных имплантации, ранее наблюдали при имплантации ионов кислорода в кремний [247]. Линию 0,79 эВ исследователи ранее часто наблюдали вместе с D1 линией ДЛ и относили к кислородным преципитатам [166, 248-250]. На участие центров кислородсодержащих дефектов в формировании данной линии указывает также высокая концентрация кислорода во всей области имплантации (см. профиль SIMS на Рис. 5.2). Увеличение плотности тока до $1,7 \text{ A/cm}^2$ в образце MS-n4 приводит к росту интенсивности

соответствующих линий. Однако дальнейшее увеличение плотности тока в ~ 13 раз (от $1,7 \text{ А/см}^2$ до 22 А/см^2) сопровождается не только увеличением интенсивности соответствующих компонент в 2 раза, но и появлением широкой высокоэнергетичной полосы с максимумом в районе $0,84 \text{ эВ}$, что приводит к сдвигу люминесцентной полосы в синюю сторону (сторону более высоких энергий).

Спектры электролюминесценции (ЭЛ) образцов MS-n3 и MS-n4 мало отличались (красные кривые на Рис. 5.11 А и Б), за исключением высокоэнергетичной области ($> 0,84 \text{ эВ}$), где относительная интенсивность ЭЛ у образца MS-n3 была несколько больше за счёт меньшей у него интенсивности максимума при $0,84 \text{ эВ}$.

Обнаруженные изменения формы спектров ЭЛ при увеличении накачки (Рис. 5.11 А), а также различия в форме спектров образцов MS-n4 и MS-n3 (Рис. 5.11 Б) могут быть связаны как с отличием зависимостей от интенсивности рекомбинационных свойств дефектов, ответственных за различные спектральные компоненты, так и как результат изменения типа доминирующих люминесцирующих дефектов при увеличении глубины проникновения инжектируемых дырок. Принимая во внимание результаты DLTS и ПЭМ по пространственному распределению и электронным уровням дефектов в области имплантации, а также большую плотность больших КП в образце MS-n4 в сравнении с MS-n3, можно полагать, что широкая высокоэнергетичная полоса ЭЛ, появляющаяся при увеличении накачки, является следствием вклада каналов излучательной рекомбинации через состояния больших КП.

Для подтверждения этого предположения был проведён дополнительный эксперимент, основанный на изменении способа и направления поставки неосновных носителей в область имплантации. Для этого на образце MS-n4 были поочерёдно измерены спектры люминесценции при возбуждении неосновных носителей пучком электронов (КЛ - сплошная линия на Рис. 5.12), импульсами тока путём приложения к р-п переходу небольшого прямого смещения (ЭЛ - пунктирная линия на Рис. 5.12), а также при одновременном возбуждении импульсами тока и пучком электронов (КЛ+ЭЛ - точки на Рис. 5.12). Все измерения проводились при 70 К при импульсной подаче сигнала накачки с параметрами импульсов, указанными выше.

В случае возбуждения импульсами с минимально возможной плотностью тока для наблюдения люминесцентного сигнала ($0,05 \text{ А/см}^2$) спектр состоял из узкой D1 линии ДЛ. Возбуждение образца пучком электронов приводило к появлению широкой люминесцентной полосы с максимумом в районе $0,82 \text{ эВ}$. Спектр, полученный одновременным возбуждением пучком электронов и импульсами тока, был равен в точности алгебраической сумме спектров ЭЛ и КЛ. Отсутствие изменений в люминесцентных особенностях при одновременном и поочерёдном возбуждении говорит об отсутствии влияния одного механизма рекомбинации на другой, а, следовательно, о принципиально разных каналах излучательной рекомбинации. При

подаче прямого смещения к образцу дырки из p^+ области эмитировали в приповерхностную область n-типа, создавая поток Δp_{EL} (вставка к Рис. 5.12). При низких значениях плотности тока, используемых в эксперименте, они проникали в n-область неглубоко, где рекомбинировали преимущественно в приповерхностной области с большой плотностью прорастающих дислокаций, что и приводило к появлению узкой D1 линии ДЛ. При облучении поверхности образца электронами с энергией 30 кэВ, максимум области генерации неосновных носителей находился в глубине, на расстоянии $\sim 2 - 3 \mu\text{m}$ от поверхности (Рис. 2.7). Следовательно, в этом случае поток неосновных носителей Δp_{CL} шёл в область имплантации со стороны объема, что приводило к преимущественной рекомбинации через состояния КП, находящихся на задней стороне области имплантации, и появлению широкой люминесцентной полосы 0,82 эВ. Одновременное возбуждение как пучком электронов, так и импульсами тока вело к появлению обоих вышеописанных процессов, из-за чего на спектре люминесценции наблюдался вклад обеих компонент.

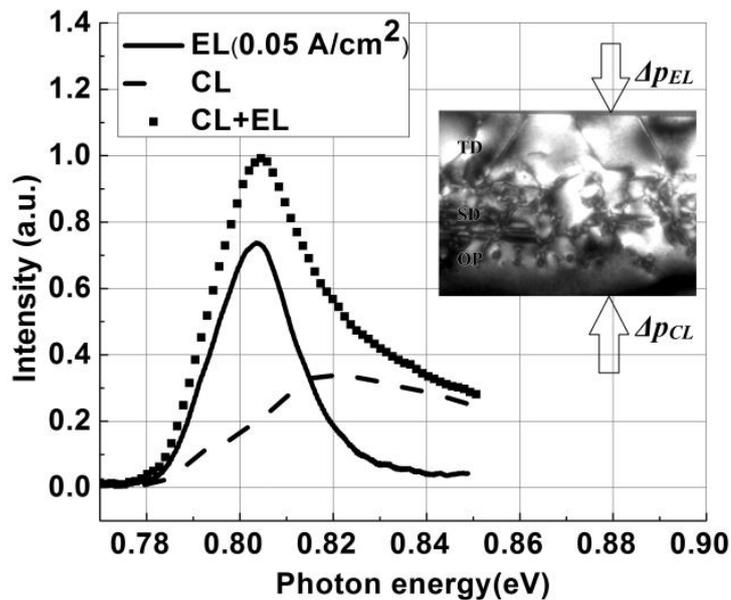


Рис. 5.12 Спектры ЭЛ (сплошная линия), КЛ (пунктирная линия) и спектр, полученный одновременным возбуждением пучком электронов и импульсами тока (точки). На вставке изображена схема, объясняющая принцип формирования сигнала в зависимости от вида накачки.

При этом следует заметить, что открытие каналов излучательной рекомбинации через состояния больших КП, располагающихся на задней стороне области имплантации, не привело к разгоранию люминесцентной линии 0,79 эВ, которую ранее также приписывали КП [170]. Согласно данным ЭЛ, поведение линии 0,79 эВ абсолютно совпадает с поведением D1 линии ДЛ (Рис. 5.11), что может говорить о схожих областях локализации состояний, ответственных за данные переходы. Однако, с другой стороны, эта же линия отсутствовала и на спектре ЭЛ

при очень низкой плотности проходящего тока ($0,05 \text{ A/cm}^2$) (Рис. 5.12). Так как в области локализации структурных дефектов, где концентрация имплантированного кислорода максимальна (согласно SIMS $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), не было замечено больших КП, мы считаем, что линия $0,79 \text{ эВ}$ относится к небольшим кислородным агломератам в окрестности дислокаций, располагающихся в области имплантации с преимущественным содержанием структурных дефектов. Таким образом, использование комбинации ЭЛ и КЛ позволило разделить спектральные особенности КП и дислокаций.

Обсуждение и выводы к Главе 5

Полученные данные электрофизических, люминесцентных исследований и прямых наблюдений дефектной структуры показали, что многостадийная термообработка кремния, имплантированного ионами кислорода с набором различных энергий, привела к более ярко выраженному пространственному разделению типов дефектов по глубине по сравнению с одностадийной термообработкой имплантированных подобным образом образцов. В таких образцах области избыточной концентрации собственных вакансий и СМА пространственно разделяются на большие расстояния, так как в довольно протяжённой области локализации имплантированной примеси указанные два типа собственных дефектов с большой вероятностью рекомбинируют. Исходя из этого предположения, дефектную структуру по глубине можно условно разделить на четыре слоя: (1) приповерхностный свободный от кислорода слой, (2) обогащённый собственными вакансиями слой высокой концентрацией имплантированной примеси, (3) слой без выделенного доминирующего типа СТД в центре распределения имплантированного кислорода, а также (4) обогащённый СМА слой на тыльной стороне области распределения имплантированной примеси.

Как показали данные SRIM и SIMS, первая из упомянутых областей в наших образцах простирается от 0 нм до 200 нм . В ней концентрация кислорода соответствует средней объёмной концентрации в исходной пластине кремния, а ПЭМ измерения показали наличие равномерно распределённых прорастающих дислокаций, вызванных механическими напряжениями между приповерхностной и более глубокой частью имплантированной области. Спектральное положение линии электролюминесценции, максимум возбуждения которой приходится на приповерхностную область, совпало с известным положением линии «чистых» дислокаций D1, что подтверждает отсутствие декорирующих примесей на дислокациях. Профиль концентрации положительного заряда в большинстве образцов n-типа проводимости показали его монотонный спад в сторону поверхности (Рис. 5.6 А, Б), как и профиль

распределения имплантированных ионов кислорода, что указывает на участие кислородсодержащих комплексов в процессе формирования положительного заряда.

В области от 300 нм до 700 нм на ПЭМ изображениях преимущественно располагаются структурные дефекты дислокационного типа. Больших кислородных преципитатов в данной области оказалось довольно мало, несмотря на высокую концентрацию кислорода, обнаруженную методом SIMS. Этот факт указывает на формировании иных кислородных агломератов, которые не обнаружимы в ПЭМ вследствие малости их размера. Дополнительным подтверждением присутствия кислорода в данной области было обнаружение на DLTS спектрах линий не только обнаруживаемых ПЭМ дислокаций, но и других дефектов, ранее приписанных к протяжённым дефектам, индуцированным кислородными преципитатами. Подобные DLTS линии были также обнаружены при исследовании образца MS-1100°C предыдущей серии (Глава 3), что указывает на схожий дефектный состав области имплантации и характеризует воспроизводимость получаемых результатов. Такого рода дефекты могут быть ответственны за появление люминесцентной линии 0,79 эВ, обнаруженной на спектрах ЭЛ, которую ранее приписывали кислородным преципитатам. Связь люминесцентной линии 0,79 эВ с кислородными агломератами подтверждают результаты ЭЛ, показавшей схожее поведение линии 0,79 эВ с D1 линией ДЛ при увеличении накачки, что указывает на сходство их расположения по глубине в обогащённой кислородом области структурных дефектов (на глубине от 300 нм до 700 нм). Данные C (V) профилирования показали пик донорной концентрации в данной области – области наивысшей концентрацией кислорода, что подтверждает предположение об участии кислородных комплексов в формировании положительного заряда.

На глубинах 700 нм – 1000 нм, согласно ПЭМ, в образцах был локализован однородный слой больших кислородных преципитатов. Сигнал из данной области возникал при температурах выше 100 К и соответствовал протяжённому распределению энергетических состояний в запрещённой зоне. Профили концентрации некомпенсированных доноров показали в этой области второй пик, который уменьшался при понижении температуры и пропадал ниже 100 К для образца MS-n4. Такое поведение может быть следствием присутствия широкой полосы локальных состояний, которые были зарегистрированы в DLTS. Люминесцентные измерения при возбуждении пучком электронов с энергией 30 кэВ выявили широкую люминесцентную полосу 0,82 эВ – 0,87 эВ, которая наиболее вероятно исходит из слоя больших кислородных преципитатов. Значения энергии этой полосы, с учётом температуры измерения люминесцентных спектров, соответствуют излучательным переходам с участием набора уровней, отстающих от краёв зоны проводимости или валентной на 0,30 эВ – 0,35 эВ, что в рамках погрешностей коррелирует с оценочными значениями энергий активации

максимумов протяжённых распределении состояний КП в образцах MS-n4 и MS-n3: $E_c - 0,29$ эВ и $E_c - 0,37$ эВ.

Таким образом, неоднородное распределение дефектов в области имплантации позволило отделить электрофизические характеристики КП от других дефектных формирований. Согласно ПЭМ результатам предварительный 1000 °С отжиг не оказал серьёзного влияния на обнаруженное распределение дефектов по глубине, было лишь показано его воздействие на концентрацию КП на тыльной стороне области имплантации. Однако $C(V)$ характеристики показали не только уменьшение концентрации положительного заряда КП в образце без 1000 °С отжига, но и отсутствие изменения данного заряда с температурой. Данные изменения были объяснены формированием напряженных преципитатов с тонким интерфейсом Si-SiO₂, поскольку после облучения образца 30 кэВ электронами электрические характеристики данного образца вследствие экзодиффузии кислорода на интерфейс стали идентичны образцу MS-n4, в котором облучение электронами не привело к каким-либо изменениям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обсуждение механизма формирования кислородсодержащих комплексов при высокотемпературных отжигах кремния, имплантированного ионами кислорода

Согласно экспериментальным результатам, изотермические отжиги имплантированного кислородом кремния (образцы I серии) при температурах выше или равной 800 °С ведут к формированию однородной дефектной структуры с преобладанием протяжённых дефектов в области имплантации, и, в частности, к присутствию одного широкого пика концентрации положительного заряда на всю указанную область. Более низкая температура отжига, 700 °С, не приводит к образованию протяжённых дефектов, но характеризуется крайне неоднородными по глубине электрическими свойствами. Данное обстоятельство, как было показано в Главе 4, может быть вызвано неоднородным распределением состава точечных дефектов по глубине в процессе имплантации. Эта неоднородность не может быть объяснена только температурным уменьшением коэффициента диффузии собственных вакансий и междоузлий [251] и является, по видимому, следствием формирования при невысоких температурах термообработки (до 800 °С) комплексов точечных дефектов, препятствующих процессам диффузии. При этом результаты DLTS измерений обнаружили формирование в приповерхностной области имплантации глубоких уровней, приписанных междоузельным KD центрам, индуцированным в процессе роста КП, а на её задней границе - формирование стержневых дефектов (RLD) – линейных комплексов междоузельных атомов. Обнаруженные комплексы собственных междоузельных атомов (RLD), согласно литературным данным, выживают при температурных обработках до 800 °С. При более высоких температурах образуются протяжённые дефектные формирования – дислокационные диполи.

В то время как образцы I серии, отождённые при температурах выше или равной 800 °С, показали пространственно однородное распределение дефектов, образцы II серии, подверженные многостадийной процедуре отжига при различных, в том числе высоких, температурах, показали заметное разделение дефектной структуры по глубине области имплантации: в приповерхностной области наблюдалась высокая концентрация структурных дефектов, а на дальней от поверхности границе имплантации находился слой крупных КП. При этом предварительный 1000 °С отжиг качественно не влиял на характер указанного пространственного разделения, но способствовал увеличению плотности КП. При этом первый этап термообработки, целью которого является зарождение ядер КП, состоял из отжига пластин при 650 °С в течение 7 часов. Данная температура близка к 700 °С, используемой для формирования дефектной структуры в образце I серии MS-700°С. Это даёт основание полагать, что дефектная структура, формируемая на первой стадии многостадийного отжига, близка к

наблюдавшейся в образце MS-700°C, и, тем самым, определяющую роль в пространственном разделении типов дефектов по глубине в имплантированных образцах играет отжиг при относительно низкой температуре около 650 - 700 °C.

На первый взгляд это предположение не позволяет объяснить факт формирования слоя крупных КП на насыщенной СМА тыльной стороне области имплантации, где при 700 °C отжиге образуются RLD дефекты, что должно затруднять рост преципитатов согласно теории гомогенного зарождения КП. С другой стороны, увеличение температуры последующего отжига приводит к трансформации RLD с образованием дислокационных петель, которые, как было показано ранее в работе [137], являются местами предпочтительного зарождения и роста КП. Формирование дислокационных петель Франка в плоскостях {111} при высокотемпературных отжигах имплантированных структур на проекционной глубине имплантации (области высокой концентрации СМА) также ранее было показано в работах [156, 180, 231, 251], где, кроме того, отмечалась и высокая геттерирующая активность таких петель. Гетерогенное зарождение КП в данной области объясняет обнаруженное противоречие (высокую концентрацию КП в области избыточной концентрации СМА) теории гомогенного зарождения КП, предполагающий отсутствие иных центров конденсации кислорода и, в частности, различие концентраций КП в образцах с 3-х и 4-х стадийными отжигами. При кратковременном высокотемпературном отжиге имплантированного кремния, как это было показано авторами [226], СМА не успевают уйти к поверхности и формируют дислокационные петли Франка, которые, в свою очередь, являются эффективными стоками СМА, инжектируемых при росте КП.

В приповерхностной области имплантации с малой концентрацией СМА формирование дислокаций обусловлено наличием больших анизотропных механических напряжений и происходит по механизму пластической деформации. Скользящие дислокации не являются столь эффективными стоками СМА, но являются таковыми для атомов кислорода [252]. Кислород, сегрегировавший у дислокаций вследствие притяжения упругими полями последних, может либо оставаться в атомарном виде, либо образовывать только КП небольших размеров, так как его плотность на единицу длины дислокаций довольно мала. Действительно, при плотности дислокаций более 10^{11} см^{-2} и концентрации кислорода $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, на дислокации длиной равной ширине области структурных дефектов может разместиться порядка 10^4 атомов кислорода, которые даже при полном объединении дадут КП размером порядка 5 нм.

Выводы

Данная работа посвящена выявлению 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 °С – 1100 °С) и промежуточных (~700 °С) температурах.

Благодаря выбору ионной имплантации для формирования дефектной структуры удалось определить особенности формирования КП, изучить процессы взаимодействия имплантированной примеси с собственными вакансиями и междоузлиями. Возможность формирования заданного распределения примеси в приповерхностной области пластины с концентрациями, превышающими пределы её растворимости в растворе кремния, позволило выявить преимущественные места формирования КП, а также их электрофизические и структурные особенности. Равномерное распределение имплантированной примеси по всей поверхности пластины позволило проводить прямые корреляции экспериментальных данных по определению внутренней структуры и электрофизических характеристик. При помощи управления процессом роста путём выбора условий последующих отжигов удалось исследовать особенности электрофизических свойств КП при увеличении их размеров, благодаря чему впервые была построена модель зарядовой конфигурации КП.

Исследования имплантированных образцов, подвергнутых многостадийным процедурам отжига, дало возможность отдельного изучения люминесцентных и электрофизических характеристик крупных КП, благодаря их пространственному отделению от дефектов структуры другого типа в области имплантации.

В то же время исследования имплантированных образцов, подвергнутых одностадийным изохронным термообработкам в интервале температур от 700 °С до 1100 °С, позволило установить закономерности изменения электрофизических свойств КП при изменении их размера. Было показано, что дефектная структура и электрические свойства образца, отожжённого при наименьшей температуре (700 °С), в значительной степени отличаются от характеристик остальных образцов, которые показали монотонное уменьшение положительного заряда КП с увеличением их размера.

В процессе данной работы **было установлено:**

1. Начальная термообработка имплантированного кислородом кремния при температурах вблизи 700 °С приводит к существенному разделению видов и свойств дефектов в области имплантации по глубине: образованию небольших ядер КП в приповерхностной, обогащённой вакансиями, области и междоузельных стержнеобразных дефектов (RLD) на

тыльной стороне области имплантации. При последующих более высокотемпературных воздействиях дефектный состав приповерхностной части области имплантации трансформируется в большое количество структурных дефектов, а на тыльной стороне области имплантации при данных термообработках образуется слой крупных пространственно отделённых КП.

2. Кислородные преципитаты размерами несколько десятков нанометров образуют протяжённое распределение энергетических состояний в верхней половине запрещённой зоны кремния и ответственны за люминесцентную полосу в энергетическом диапазоне 0,82 эВ – 0,87 эВ. Область кремния, обогащённая 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 КD-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 ёмкостной и токовой релаксационной спектроскопии при эмиссии носителей с акцепторных состояний, локализованных на тыльной стороне имплантированной области: замедление скорости релаксации ёмкости 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 СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

1. ВЧ измерения – высокочастотные (1 МГц) измерения.
2. ГЗ – граница зерна.
3. ГУ – глубокие уровни.
4. ГЦК решётка – гранецентрированная кубическая решётка.
5. ДЛ – дислокационная люминесценция.
6. ИК спектроскопия – инфракрасная спектроскопия.
7. КЛ (CL) – катодолюминесценция.
8. КНИ – кремний на изоляторе.
9. КП – кислородные преципитаты.
10. НЧ измерения – низкочастотные измерения.
11. ОПЗ – область пространственного заряда.
12. ПД – прорастающие дислокации.
13. ПЗС – прибор с зарядовой связью.
14. п/п – полупроводник.
15. ПЭМ (TEM) – просвечивающая электронная микроскопия.
16. СПЭМ (STEM) – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия.
17. СД – структурные дефекты
18. СМА – собственные междоузельные атомы
19. СТД – собственные точечные дефекты.
20. СЭМ (SEM) – сканирующая электронная микроскопия.
21. ХСА – хлорсодержащая атмосфера.
22. ЭЛ (EL) – электролюминесценция.
23. ЭПР – метод электронного парамагнитного резонанса.
24. Cz-Si – кремний, изготовленный по методу Чохральского.
25. DD (dislocation dipoles) – дислокационные диполи.
26. DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) – нестационарная спектроскопия глубоких уровней.
27. e-h пары – электрон-дырочные пары.
28. EBIC (Electron Beam Induced Current) – ток, наведённый электронным пучком.
29. EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.
30. EELS (electron energy loss spectroscopy) – спектроскопия характеристических потерь энергии электронов.

31. FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) – инфракрасная Фурье-спектроскопия.
32. I-DLTS (CTS – Current Transient Spectroscopy) – токовая нестационарная спектроскопия.
33. LID – линейный междуузельные дефекты.
34. MS (multistep) – многостадийные условия имплантации.
35. ND – новые доноры
36. Noids (nanoscale voids) – нанометровые пустоты в объёме твёрдого тела.
37. RLD (rod-like defects) – стержневые междуузельные дефекты.
38. SIMOX (Separation by IMplantation of OXygen) – технология создания захороненных диэлектрических слоёв.
39. SIMS (Secondary-ion mass spectrometry) – вторичная ионная масс спектрометрия
40. SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) – программное обеспечение для расчёта и моделирования процессов взаимодействия ионов с веществом.
41. SS (single step) – одностадийные условия имплантации.
42. TD – термодоноры.
43. TSCAP – метод термостимулированной ёмкости.

БЛАГОДАРНОСТИ

Прежде всего, хочется поблагодарить своего научного руководителя д.ф.-м.н., профессора Олега Фёдоровича Вывенко за активное участие в обсуждении экспериментальных результатов, постановку задачи и всяческую поддержку в процессе моего обучения.

За предоставленные образцы и сформированный интерес к теме исследований хочется поблагодарить ведущего научного сотрудника ФТИ им. Иоффе, д.ф.-м.н. Николая Алексеевича Соболева.

За помощь в освоении методов просвечивающей электронной микроскопии, помощь в подготовке образцов и исследовании дефектной структуры, а также за тёплый приём и ценные советы во время стажировки хочется поблагодарить сотрудников ФБГУН ИФП им. А.В. Ржанова СО РАН: с.н.с. к.ф.-м.н. Вдовина Владимира Ильича, в.н.с. к.ф.-м.н. Федину Людмилу Ивановну, в.н.с. к.ф.-м.н. Гутаковского Антона Константиновича.

Отдельные слова благодарности хочется высказать всем бывшим и нынешним сотрудникам «МРЦ по направлению «Нанотехнологии»» РП СПбГУ, а также лаборатории Электронной и ионной микроскопии за тёплую и дружественную атмосферу, рабочий настрой, понимание и поддержку.

За помощь в освоении экспериментальных методов на ранних этапах обучения хочется поблагодарить к.ф.-м.н. Лошаченко Антона Сергеевича, к.ф.-м.н. Бондаренко Антона Сергеевича и к.ф.-м.н. Убийвовк Евгения Викторовича и Базлова Николая Владимировича. За дружеские советы, плодотворные обсуждения, высказываемые замечания и конструктивную критику хочется поблагодарить к.ф.-м.н. Медведева Олега Сергеевича и к.ф.-м.н. Петрова Юрия Владимировича.

За моральную поддержку хочется выразить признательность Даниловой Анастасии Эдуардовне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corbett J. W., McDonald R. S., Watkins G. D. The Configuration and Diffusion of Isolated Oxygen in Silicon and Germanium // Proceedings of the 14-th international Conference on Defects in Semiconductors. – 1964. – С. 887-892.
2. Falster R., Bergholz W. The Gettering of Transition-Metals by Oxygen-Related Defects in Silicon // Journal of the Electrochemical Society. – 1990. – Т. 137, № 5. – С. 1548-1559.
3. Kissinger G., Kot D., Klingsporn M., Schubert M. A., Sattler A., Muller T. Investigation of the Copper Gettering Mechanism of Oxide Precipitates in Silicon // Ecs Journal of Solid State Science and Technology. – 2015. – Т. 4, № 9. – С. N124-N129.
4. Gilles D., Weber E. R., Hahn S. Mechanism of internal gettering of interstitial impurities in czochralski-grown silicon // Physical Review Letters. – 1990. – Т. 64, № 2. – С. 196-199.
5. Kot D., Kissinger G., Schubert M. A., Muller T., Sattler A. Impact of RTA on the Morphology of Oxygen Precipitates and on the Getter Efficiency for Cu and Ni in Si Wafers // Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors Xiv / YamadaKaneta H., Sakai A., 2012. – С. 239-+.
6. Vanhellemont J. SiO_x precipitate composition in Si, revisited: Discussion closed? // Physica Status Solidi-Rapid Research Letters. – 2015. – Т. 9, № 10. – С. 597-602.
7. 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. – Т. 3, № 11. – С. P370-P375.
8. 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. – Т. 9, № 7. – С. 405-409.
9. 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. – Т. 6, № 4. – С. N17-N24.
10. Hwang J. M., Schroder D. K. Recombination Properties of Oxygen-Precipitated Silicon // Journal of Applied Physics. – 1986. – Т. 59, № 7. – С. 2476-2487.
11. Murphy J. D., McGuire R. E., Bothe K., Voronkov V. V., Falster R. J. Minority carrier lifetime in silicon photovoltaics: The effect of oxygen precipitation // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2014. – Т. 120. – С. 402-411.

12. Murphy J. D., Bothe K., Olmo M., Voronkov V. V., Falster R. J. The effect of oxide precipitates on minority carrier lifetime in p-type silicon // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – T. 110, № 5.
13. Koizuka M., Yamada-Kaneta H. Gap states caused by oxygen precipitation in Czochralski silicon crystals // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – T. 84, № 8. – C. 4255-4258.
14. 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. – T. 95, № 2. – C. 561-570.
15. 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.
16. Pizzini S., Guzzi M., Grilli E., Borionetti G. The photoluminescence emission in the 0.7-0.9 eV range from oxygen precipitates, thermal donors and dislocations in silicon // *Journal of Physics- Condensed Matter*. – 2000. – T. 12, № 49. – C. 10131-10143.
17. Mohr P. J., Newell D. B., Taylor B. N. CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2014 // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2016. – T. 45, № 4.
18. Libertino S., La Magna A. Damage Formation and Evolution in Ion-Implanted Crystalline Si // *Materials Science with Ion Beams / Bernas H.*, 2010. – C. 147-212.
19. Lee S., Bondi R. J., Hwang G. S. Integrated atomistic modelling of interstitial defect growth in silicon // *Molecular Simulation*. – 2009. – T. 35, № 10-11. – C. 867-879.
20. Lee S., Hwang G. S. Structure and stability of small compact self-interstitial clusters in crystalline silicon // *Physical Review B*. – 2008. – T. 77, № 8.
21. Jones R., Coomer B. J., Goss J. P., Oberg S., Briddon P. R. Intrinsic defects and the D1 to D4 optical bands detected in plastically deformed Si // *Physica Status Solidi B-Basic Research*. – 2000. – T. 222, № 1. – C. 133-140.
22. Takeda S., Kohyama M., Ibe K. Interstitial defects on (113) in Si and Ge - line defect configuration incorporated with a self-interstitial atom chain // *Philosophical Magazine a- Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*. – 1994. – T. 70, № 2. – C. 287-312.
23. Fedina L. I. On the roles of bulk recombination of intrinsic point defects in Si and their interaction with the surface in the course of {113} defect growth: a kinetic study by in situ HVEM irradiation // *Defects and Diffusion in Semiconductors*. – 2002. – T. 210-2. – C. 21-35.
24. Теория дислокаций / Хирт Д., Лотте, И., 1972.

25. Seibt M., Khalil R., Kveder V., Schroter W. Electronic states at dislocations and metal silicide precipitates in crystalline silicon and their role in solar cell materials // *Applied Physics a-Materials Science & Processing*. – 2009. – T. 96, № 1. – C. 235-253.
26. Knack S., Weber J., Lemke H., Riemann H. Evolution of copper-hydrogen-related defects in silicon // *Physica B-Condensed Matter*. – 2001. – T. 308. – C. 404-407.
27. Raineri V., Battaglia A., Rimini E. Gettering of metals by He induced voids in silicon // *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 1995. – T. 96, № 1-2. – C. 249-252.
28. Raineri V., Campisano S. U. Secondary defect dissolution by voids in silicon // *Applied Physics Letters*. – 1996. – T. 69, № 12. – C. 1783-1785.
29. Frewen T. A., Sinno T. Vacancy self-trapping during rapid thermal annealing of silicon wafers // *Applied Physics Letters*. – 2006. – T. 89, № 19.
30. Frank F. C., Read W. T. Multiplication processes for slow moving dislocations // *Physical Review*. – 1950. – T. 79, № 4. – C. 722-723.
31. Nabarro F. R. N. The mathematical theory of stationary dislocations // *Advances in Physics*. – 1952. – T. 1, № 3. – C. 269.
32. Xiang L. L., Li D. S., Jin L., Wang S. M., Yang D. R. Enhancement of room temperature dislocation-related photoluminescence of electron irradiated silicon // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – T. 113, № 3.
33. Golan G., Rabinovich E., Inberg A., Axelevitch A., Oksman M., Rosenwaks Y., Kozlovskiy A., Rancoita P. G., Rattaggi M., Croitoru N. Dislocations structure investigation in neutron irradiated silicon detectors using AFM and microhardness measurements // *Microelectronics Reliability*. – 1999. – T. 39, № 10. – C. 1497-1504.
34. Baker S. I., Carrigan Jr. R. A., Cupps V. R., Forster J. S., Gibson W. M., Sun C. R. Effects on channeling of radiation damage due to 28 GeV protons // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 1994. – T. 90, № 1-4. – C. 119-123.
35. Davidson S. M., Booker G. R. Damage produced by ion mplantation in silicon // *Radiation Effects*. – 1970. – T. 6, № 1. – C. 33-46.
36. Heidenreich R. D., Shockley W. Electron microscope and electron-diffraction study of slip in metal crystals // *Journal of Applied Physics*. – 1947. – T. 18, № 11. – C. 1029-1031.
37. Frank F. C. // *Proceedings of the Physical Society*. – 1949. – T. 62A.
38. Frank F. C., Nicholas J. F. // *Philosophical Magazine*. – 1953. – T. 44. – C. 1213.

39. Winter S. Electron-states below conduction-band in germanium originating from dissociated 60-degrees-dislocations // *Physica Status Solidi B-Basic Research*. – 1978. – T. 90, № 1. – С. 289-293.
40. Castaldini A., Cavalcoli D., Cavallini A., Pizzini S. Experimental evidence of dislocation related shallow states in p-type Si // *Physical Review Letters*. – 2005. – T. 95, № 7.
41. Trushin M., Vyvenko O., Vdovin V., Kittler M. Giant Poole-Frenkel effect for the shallow dislocation-related hole traps in silicon // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2011. – T. 281.
42. Nunes R. W., Bennetto J., Vanderbilt D. Atomic structure of dislocation kinks in silicon // *Physical Review B*. – 1998. – T. 57, № 17. – С. 10388-10397.
43. Blumenau A. T., Jones R., Oberg S., Briddon P. R., Frauenheim T. Dislocation related photoluminescence in silicon // *Physical Review Letters*. – 2001. – T. 87, № 18.
44. Kveder V., Kittler M., Schroter W. Recombination activity of contaminated dislocations in silicon: A electron-beam-induced current contrast behavior // *Physical Review B*. – 2001. – T. 63, № 11.
45. Kittler M., Ulhaqbouillet C., Higgs V. Influence of copper contamination on recombination activity of misfit dislocations in SiGe/Si epilayers - temperature-dependence of activity as a marker characterizing the contamination level // *Journal of Applied Physics*. – 1995. – T. 78, № 7. – С. 4573-4583.
46. Kveder V., Kittler M. Dislocations in Silicon and D-Band Luminescence for Infrared Light Emitters // *Advances in Light Emitting Materials / Monemar B. и др., 2008*. – С. 29-55.
47. Kveder V. V., Osipyan Y. A., Schroter W., Zoth G. On the Energy-Spectrum of Dislocations in Silicon // *Physica Status Solidi a-Applied Research*. – 1982. – T. 72, № 2. – С. 701-713.
48. Omling P., Weber E. R., Montelius L., Alexander H., Michel J. Electrical-Properties of Dislocations and Point-Defects in Plastically Deformed Silicon // *Physical Review B*. – 1985. – T. 32, № 10. – С. 6571-6581.
49. Drozdov N. A., Patrin A. A., Tkachev V. D. Recombination Radiation on Dislocations in Silicon // *Jetp Letters*. – 1976. – T. 23, № 11. – С. 597-599.
50. Weber J. Correlation of Structural and Electronic Properties from Dislocations in Semiconductors // *Solid State Phenomena*. – 1994. – T. 37-38. – С. 13-27.
51. Weber J., Alonso M. I. Detection of Dislocation-Related Photoluminescence Bands in Si-Ge Alloys Grown by Liquid Phase Epitaxy // *Defect Control in Semiconductors*. – 1990.
52. Steinman E. A., Grimmeiss H. G. Dislocation-related luminescence properties of silicon // *Semiconductor Science and Technology*. – 1998. – T. 13, № 1. – С. 124-129.

53. Kveder V., Badylevich M., Schroter W., Seibt M., Steinman E., Izotov A. Silicon light-emitting diodes based on dislocation-related luminescence // *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*. – 2005. – T. 202, № 5. – C. 901-910.
54. Bondarenko A., Vyvenko O., Isakov I. Identification of dislocation-related luminescence participating levels in silicon by DLTS and Pulsed-CL profiling // *Journal of Physics-Condensed Matter*. – 2011.
55. Fedina L. I., Gutakovskii A. K., Shamirzaev T. S. On the structure and photoluminescence of dislocations in silicon // *Journal of Applied Physics*. – 2018. – T. 124, № 5.
56. Bondarenko A., Vyvenko O., Kolevatov I., Isakov I., Kononchuk O. Dislocation Structure, Electrical and Luminescent Properties of Hydrophilically Bonded Silicon Wafer Interface // *Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology Xiv*. – 2011. – T. 178-179. – C. 233-242.
57. Bondarenko A., Vyvenko O., Isakov I., Kononchuk O. Correlation between cathodoluminescent and electrical properties of dislocation network in the space charge region of Schottky-diode // *Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics, Vol 8, No 4*. – 2011. – T. 8, № 4.
58. Tereshchenko A. N., Korolev D. S., Mikhaylov A. N., Belov A. I., Nikolskaya A. A., Pavlov D. A., Tetelbaum D. I., Steinman E. A. Effect of Boron Impurity on the Light-Emitting Properties of Dislocation Structures Formed in Silicon by Si⁺ Ion Implantation // *Semiconductors*. – 2018. – T. 52, № 7. – C. 843-848.
59. Casali R. A., Rucker H., Methfessel M. Interaction of vacancies with interstitial oxygen in silicon // *Applied Physics Letters*. – 2001. – T. 78, № 7. – C. 913-915.
60. Lee S. T., Fellingner P. Enhanced oxygen diffusion in silicon at thermal donor formation temperature // *Applied Physics Letters*. – 1986. – T. 49, № 26. – C. 1793-1795.
61. Stolk P. A., Gossmann H. J., Eaglesham D. J., Jacobson D. C., Rafferty C. S., Gilmer G. H., Jaraiz M., Poate J. M., Luftman H. S., Haynes T. E. Physical mechanisms of transient enhanced dopant diffusion in ion-implanted silicon // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – T. 81, № 9. – C. 6031-6050.
62. Borghesi A., Pivac B., Sassella A., Stella A. Oxygen Precipitation in Silicon // *Journal of Applied Physics*. – 1995. – T. 77, № 9. – C. 4169-4244.
63. Lindstrom J. L., Murin L. I., Svensson B. G., Markevich V. P., Hallberg T. The VO₂* defect in silicon // *Physica B-Condensed Matter*. – 2003. – T. 340. – C. 509-513.
64. Lindstrom J. L., Svensson B. G. Oxygen-Related Defects in Silicon // *MRS Proceedings*. – 1986. – T. 59, № 45.
65. Hallberg T., Lindstrom J. L. Enhanced oxygen precipitation in electron-irradiated silicon // *Journal of Applied Physics*. – 1992. – T. 72, № 11. – C. 5130-5138.

66. Murin L. I., Lindstrom J., Markevich V. P., Medvedeva I. F., Torres V. J. B., Coutinho J., Jones R., Briddon P. R. Metastable VO₂ complexes in silicon: experimental and theoretical modeling studies // *Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology Xi* / Pichaud B. и др., 2005. – С. 223-228.
67. Londos C. A., Antonaras G. D., Potsidi M. S., Misiuk A., Emtsev V. V. The effect of thermal treatments on the annealing behaviour of oxygen-vacancy complexes in irradiated carbon-doped silicon // *Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology Xi* / Pichaud B. и др., 2005. – С. 205-210.
68. Kissinger G., Kot D., Dabrowski J., Akhmetov V., Sattler A., Ammon W. Analysis of the Nucleation Kinetics of Oxide Precipitates in Czochralski Silicon // *ECS Transactions*. – 2008. – Т. 16, № 6. – С. 97-108.
69. Kissinger G., Dabrowski J., Kot D., Akhmetov V., Sattler A., von Ammon W. Modeling the Early Stages of Oxygen Agglomeration // *China Semiconductor Technology International Conference 2010* / Wu H. и др., 2010. – С. 1021-1026.
70. Keller W., Wunstel K. Thermal Donors in Silicon - Consistent Interpretation of Hall-Effect and Capacitance Transient Spectroscopy // *Applied Physics a-Materials Science & Processing*. – 1983. – Т. 31, № 1. – С. 9-12.
71. Kaiser W., Frisch H. L., Reiss H. Mechanism of the Formation of Donor States in Heat-Treated Silicon // *Physical Review*. – 1958. – Т. 112, № 5. – С. 1546-1554.
72. Fuller C. S., Ditzenberg J. A., Hannay N. B., Buehler E. Resistivity Changes in Silicon Induced by Heat Treatment // *Phys. Rev.* – 1954. – Т. 96, № 3. – С. 833.
73. Wagner P., Hage J. Thermal double donors in silicon // *Applied Physics a-Materials Science & Processing*. – 1989. – Т. 49, № 2. – С. 123-138.
74. Gaworzewski P., Schmalz K. On the kinetics of thermal donors in oxygen-rich silicon in the range from 450-degrees-C to 900-degrees-C // *Physica Status Solidi a-Applied Research*. – 1980. – Т. 58, № 2. – С. K223-K226.
75. Cazcarra V., Zunino P. Influence of oxygen on silicon resistivity // *Journal of Applied Physics*. – 1980. – Т. 51, № 8. – С. 4206-4211.
76. Bean A. R., Newman R. C. The Effect of Carbon on Thermal Donor Formation in Heat Treated Pulled Silicon Crystals // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1972. – Т. 33, № 2. – С. 255-268.
77. Lerouelle J. Influence of carbon on oxygen behavior in silicon // *Physica Status Solidi a-Applied Research*. – 1981. – Т. 67, № 1. – С. 177-181.
78. Newman R. C., Oates A. S., Livingston F. M. Self-interstitials and thermal donor formation in silicon - new measurements and a model for the defects // *Journal of Physics C-Solid State Physics*. – 1983. – Т. 16, № 19. – С. L667-L674.

79. Singh S., Singh R., Yadav B. C. Thermal donor formation in CZ-silicon with reference to dimers, trimers and V-O interaction // *Physica B-Condensed Matter*. – 2009. – Т. 404, № 8-11. – С. 1070-1073.
80. Moumni B., Jaballaf A. B., Aouida S., Bessais B. Dimers as Fast Diffusing Species for the Aggregation of Oxygen in Boron-Doped Czochralski Silicon: Formation of New Thermal Donors // *World Journal of Condensed Matter Physics*. – 2012. – Т. 2. – С. 165-170.
81. Andreev B. A., Emtsev V. V., Kryzhkov D. I., Kuritsyn D. I., Shmagin V. B. Study of IR absorption and photoconductivity spectra of thermal double donors in silicon // *Physica Status Solidi B-Basic Research*. – 2003. – Т. 235, № 1. – С. 79-84.
82. Singh R., Singh S., Yadav B. C. Kinetics Of New Thermal Donors (NTDs) In CZ-Silicon Based On FTIR Analysis // *2nd International Conference on Condensed Matter and Applied Physics / Shekhawat M. S., 2018*.
83. Emtsev V. V., Andreev B. A., Davydov V. Y., Poloskin D. S., Oganesyanyan G. A., Kryzhkov D. I., Shmagin V. B., Emtsev V. V., Misiuk A., Londos C. A. Stress-induced changes of thermal donor formation in heat-treated Czochralski-grown silicon // *Physica B-Condensed Matter*. – 2003. – Т. 340. – С. 769-772.
84. Emtsev V. V., Ammerlaan C. A. J., Emtsev V. V., Oganesyanyan G. A., Andreev B. A., Kuritsyn D. I., Misiuk A., Surma B., Londos C. A. Double thermal donors in Czochralski-grown silicon heat-treated under atmospheric and high hydrostatic pressures // *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*. – 2003. – Т. 235, № 1. – С. 75-78.
85. Новак И. И., Оганесян Г. А. Особенности образования термодоноров в кремнии при упругом растяжении // *Поверхность*. – 2007. – Т. 2. – С. 82-85.
86. Оганесян Г. А., Новак И. И. Электрические свойства термодоноров, образованных в кремнии при упругом растягивающем напряжении // *Поверхность*. – 2009. – Т. 12. – С. 79-83.
87. Kimerling L. C., Benton J. L. Oxygen-Related Donor States in Silicon // *Applied Physics Letters*. – 1981. – Т. 39, № 5. – С. 410-412.
88. Gosele U., Tan T. Y. Oxygen diffusion and thermal donor formation in silicon // *Applied Physics a-Materials Science & Processing*. – 1982. – Т. 28, № 2. – С. 79-92.
89. Keller W. W. Pressure-dependence of oxygen-related defect levels in silicon // *Journal of Applied Physics*. – 1984. – Т. 55, № 10. – С. 3471-3477.
90. Henry P. M., Farmer J. W., Meese J. M. Symmetry and electronic-properties of the oxygen thermal donor in pulled silicon // *Applied Physics Letters*. – 1984. – Т. 45, № 4. – С. 454-456.
91. Helmreich D., Sirtl E. Oxygen in Silicon: A Modern View // *Book / Editor*. – Pennington, New Jersey: Electrochemical Society, 1977. – С. 626-636.

92. Pajot B., Compain H., Lerouille J., Clerjaud B. Spectroscopic studies of 450-degrees-C thermal donors in silicon // *Physica B & C*. – 1983. – Т. 117, № MAR. – С. 110-112.
93. Ourmazd A., Schroter W., Bourret A. Oxygen-related thermal donors in silicon - a new structural and kinetic-model // *Journal of Applied Physics*. – 1984. – Т. 56, № 6. – С. 1670-1681.
94. Newman R. C., Clayborn M., Kinder S. H., Messoloras S., Oates A. S., Steward R. J. // *Semiconductor Silicon 1986 / Editor*. – Pennington, New Jersey: Electrochemical Society, 1986. – С. 766.
95. Lee Y. J., von Boehm J., Pesola M., Nieminen R. M. Aggregation kinetics of thermal double donors in silicon // *Physical Review Letters*. – 2001. – Т. 86, № 14. – С. 3060-3063.
96. Lee Y. J., von Boehm J., Pesola M., Nieminen R. M. Comparison of oxygen-chain models for late thermal double donors in silicon // *Applied Physics Letters*. – 2003. – Т. 82, № 13. – С. 2094-2096.
97. Pesola M., Lee Y. J., von Boehm J., Kaukonen M., Nieminen R. M. Structures of thermal double donors in silicon // *Physical Review Letters*. – 2000. – Т. 84, № 23. – С. 5343-5346.
98. Poykko S., Puska M. J., Nieminen R. M. Nitrogen-impurity-native-defect complexes in ZnSe // *Physical Review B*. – 1998. – Т. 57, № 19. – С. 12174-12180.
99. Michel J., Niklas J. R., Spaeth J. M. Structure of thermal donors (N18) in silicon - a study with electron-nuclear double-resonance // *Physical Review B*. – 1989. – Т. 40, № 3. – С. 1732-1747.
100. Ammerlaan C. A. J. Properties of Crystalline Silicon // *Book Properties of Crystalline Silicon / Editor*. – London, 1999. – С. 663.
101. Snyder L. C., Deak P., Wu R. Z., Corbett J. W. Computation of Structure, Stability and Gap States for Core Models of the Oxygen Thermal Donors in Silicon // *Materials Science Forum*. – 1991. – Т. 38-41. – С. 329-334.
102. Ohsawa A., Takizawa R., Honda K., Shibatomi A., Ohkawa S. Influence of carbon and oxygen on donor formation at 700-degrees-C in Czochralski-grown silicon // *Journal of Applied Physics*. – 1982. – Т. 53, № 8. – С. 5733-5737.
103. Гринштейн П. М., Лазарева Г. В., Орлова Е. В., Сальник З. А., Фистуль В. И. Об условиях генерации термодоноров в кремнии в интервале температур 600 °С - 800 °С // *Физика и техника полупроводников*. – 1978. – Т. 12, № 1. – С. 121-123.
104. Cleland J. W. Heat-treatment studies of oxygen-defect-impurity interactions in silicon // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1982. – Т. 129, № 9. – С. 2127-2132.
105. Kanamori A., Kanamori M. Comparison of 2 kinds of oxygen donors in silicon by resistivity measurements // *Journal of Applied Physics*. – 1979. – Т. 50, № 12. – С. 8095-8101.

106. Курило П. М., Сеитов Е., Хитрень М. И. Влияние термической обработки на электрические свойства n-Si, содержащего высокую концентрацию кислорода // Физика и техника полупроводников. – 1970. – Т. 12. – С. 2267-2270.
107. Gaworzewski P., Hild E., Schmalz K. Oxygen donor formation and oxygen precipitation in Czochralski silicon due to heat-treatment at 600 to 800-degrees-C // Physica Status Solidi a-Applied Research. – 1985. – Т. 90, № 2. – С. K151-K156.
108. Babich V. M., Baran N. P., Bugai A. A., Dotsenko Y. P., Kovalchuk V. B., Shershel V. A. On the properties of thermodonors-II in Cz-Si crystals of high-carbon content // Physica Status Solidi a-Applied Research. – 1984. – Т. 86, № 2. – С. 679-683.
109. Baranskii P. I., Babich V. M., Baran N. P., Dotsenko Y. P., Kovalchuk V. B., Shershel V. A. Investigation of formation conditions of thermal donor-I and donor-II in oxygen-containing n-type silicon within the temperature-range 400-degrees-C to 800-degrees-C // Physica Status Solidi a-Applied Research. – 1983. – Т. 78, № 2. – С. 733-739.
110. Lerouelle J. Relationship between carbon and oxygen nucleation in Cz silicon // Physica Status Solidi a-Applied Research. – 1982. – Т. 74, № 2. – С. K159-K163.
111. Батавин В. В., Кочина Э. А., Сальник З. А. О механизме формирования термодоноров в содержащем кислород кремнии // Физика и техника полупроводников. – 1985. – Т. 19, № 4. – С. 692-696.
112. Батавин В. В., Сальник З. А. Природа термодоноров в кремнии, содержащем кислород // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1982. – Т. 18, № 2. – С. 185-188.
113. Schmalz K., Gaworzewski P. On the donor activity of oxygen in silicon at temperatures from 500 to 800-degrees-C // Physica Status Solidi a-Applied Research. – 1981. – Т. 64, № 1. – С. 151-158.
114. Бабич В. М., Баран Н. П., Доценко Ю. П., Зотов К. И., Ковальчук В. Б. Образование термоакцепторов, сопутствующих термодонорам-II в кислородосодержащих кристаллах кремния // УФЖ. – 1988. – Т. 33, № 4. – С. 593-598.
115. Holzlein K., Pensl G., Schulz M. Trap spectrum of the new oxygen donor in silicon // Applied Physics a-Materials Science & Processing. – 1984. – Т. 34, № 3. – С. 155-161.
116. Babich V. M., Baran N. P., Bugai A. A., Konchits A. A., Kovalchuk V. B., Maksimenko V. M., Shanina B. D. Electrical and paramagnetic properties of thermodonors-II in silicon - discussion of a model // Physica Status Solidi a-Applied Research. – 1988. – Т. 109, № 2. – С. 537-547.
117. Бабицкий Ю. М., Гринштейн П. М., Ильин М. А., Мильвидский М. Г., Орлова Е. В., Рытова Н. С. Влияние углерода на образование термодоноров и преципитацию кислорода в бездислокационном кремнии // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1985. – Т. 21, № 5. – С. 744-748.

118. Kissinger G., Dabrowski J., Sattler A., Seuring C., Muller T., Richter H., von Ammon W. Analytical modeling of the interaction of vacancies and oxygen for oxide precipitation in RTA treated silicon wafers // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2007. – Т. 154, № 6. – С. H454-H459.
119. Seminadayar K., Pautrat J. L., Lazrak A. Spectroscopic investigation of Thermally induced Donors in the 400–800°C range in Silicon // *Book Spectroscopic investigation of Thermally induced Donors in the 400–800°C range in Silicon / Editor*. – Warrendale: The Metallurgical Society of AIME, 1985. – С. 669-675.
120. Gaworzewski P., Schmalz K. Oxygen-related donors formed at 600-degrees-C in silicon in dependence on oxygen and carbon content // *Physica Status Solidi a-Applied Research*. – 1983. – Т. 77, № 2. – С. 571-582.
121. Norton P., Braggins T., Levinstein H. Impurity and lattice scattering parameters as determined from hall and mobility analysis in n-type silicon // *Physical Review B*. – 1973. – Т. 8, № 12. – С. 5632-5653.
122. Мордкович В. Н. О влиянии кислорода на проводимость в кремнии // *ФТТ*. – 1964. – Т. 6, № 3. – С. 847-851.
123. Мордкович В. Н. Влияние кислорода на электрофизические свойства кремния электронной проводимости // *ФТТ*. – 1962. – Т. 4, № 12. – С. 3640-3643.
124. Schmalz K., Kirscht F. G., Klose H., Richter H., Tittelbachhelmrich K. DLTS study on deep level defects in Cz-p-Si due to heat-treatment at 600 to 900-degrees-C // *Physica Status Solidi a-Applied Research*. – 1987. – Т. 100, № 2. – С. 567-582.
125. Стась В. Ф., Антонова И. В., Неустроев Е. П., Попов В. П., Смирнов Л. С. Термоакцепторы в облученном кремнии // *Физика и техника полупроводников*. – 2000. – Т. 34, № 2. – С. 162-167.
126. Винецкий В. Л., Данковский Ю. В., Мркуевич В. Н., Холодарь Г. А. Образование кислород-кремниевых комплексов при термообработке кремния // *Вестник Киевского университета*. – 1977. № 18. – С. 118-124.
127. 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.
128. Vigouroux J. P., Duraud J. P., Lemoel A., Legressus C., Griscom D. L. Electron trapping in amorphous SiO₂ studied by charge buildup under electron-bombardment // *Journal of Applied Physics*. – 1985. – Т. 57, № 12. – С. 5139-5144.

129. Chan S. S., Varker C. J., Whitfield J. D., Carpenter R. W. Deep Levels Associated with Oxygen Precipitation in CZ Silicon and Correlation with Minority Carrier Lifetimes // MRS Proceedings. – 1985. – T. 46. – C. 281-286.
130. Murphy J. D., Bothe K., Krain R., Voronkov V. V., Falster R. J. Parameterisation of injection-dependent lifetime measurements in semiconductors in terms of Shockley-Read-Hall statistics: An application to oxide precipitates in silicon // Journal of Applied Physics. – 2012. – T. 111, № 11.
131. Murphy J. D., Bothe K., Voronkov V. V., Falster R. J. On the mechanism of recombination at oxide precipitates in silicon // Applied Physics Letters. – 2013. – T. 102, № 4.
132. 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. – T. 147, № 2. – C. 756-762.
133. Vanhellefont J. Diffusion-limited oxygen precipitation in silicon - precipitate growth-kinetics and phase-formation // Journal of Applied Physics. – 1995. – T. 78, № 6. – C. 4297-4299.
134. Sueoka K., Ikeda N., Yamamoto T., Kobayashi S. Morphology and growth-process of thermally-induced oxide precipitates in Czochralski silicon // Journal of Applied Physics. – 1993. – T. 74, № 9. – C. 5437-5444.
135. Sueoka K. Modeling of internal gettering of nickel and copper by oxide precipitates in Czochralski-Si wafers // Journal of the Electrochemical Society. – 2005. – T. 152, № 10. – C. G731-G735.
136. Tan T. Y., Gardner E. E., Tice W. K. Intrinsic gettering by oxide precipitate induced dislocations in Czochralski Si // Applied Physics Letters. – 1977. – T. 30, № 4. – C. 175-176.
137. Bialas D., Hesse J. Electron microscopic observations of SiO₂ precipitates at dislocations in silicon // Journal of Materials Science. – 1969. – T. 4, № 9. – C. 779-&.
138. Tan T. Y., Tice W. K. Oxygen precipitation and generation of dislocations in silicon // Philosophical Magazine. – 1976. – T. 34, № 4. – C. 615-631.
139. Vanhellefont J., Claeys C. A theoretical-study of the critical radius of precipitates and its application to silicon-oxide in silicon // Journal of Applied Physics. – 1987. – T. 62, № 9. – C. 3960-3967.
140. Inoue N., Watanabe K., Wada K., Osaka J. Time-lag in nucleation of oxide precipitates in silicon due to high temperature preannealing // Journal of Crystal Growth. – 1987. – T. 84, № 1. – C. 21-35.
141. Inoue N., Osaka J., Wada K. Oxide micro-precipitates in as-grown Cz silicon // Journal of the Electrochemical Society. – 1982. – T. 129, № 12. – C. 2780-2788.

142. Ham F. S. Theory of diffusion-limited precipitation // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1958. – T. 6, № 4. – C. 335-351.
143. Patrick W., Hearn E., Westdorp W., Bohg A. Oxygen precipitation in silicon // *Journal of Applied Physics*. – 1979. – T. 50, № 11. – C. 7156-7164.
144. Tiller W. A., Hahn S., Ponce F. A. Thermodynamic and kinetic considerations on the equilibrium shape for thermally induced microdefects in Czochralski silicon // *Journal of Applied Physics*. – 1986. – T. 59, № 9. – C. 3255-3266.
145. Bergholz W., Binns M. J., Booker G. R., Hutchison J. C., Kinder S. H., Messoloras S., Newman R. C., Stewart R. J., Wilkes J. G. A study of oxygen precipitation in silicon using high-resolution transmission electron-microscopy, small-angle neutron-scattering and infrared-absorption // *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*. – 1989. – T. 59, № 5. – C. 499-522.
146. Skiff W. M., Tsai H. L., Carpentr R. W. Electron Energy Loss Microspectroscopy: Small Particles in Silicon // *MRS Proceedings*. – 1985. – T. 59, № 241.
147. Borghesi A., Piaggi A., Sassella A., Stella A., Pivac B. Infrared study of oxygen precipitate composition in silicon // *Physical Review B*. – 1992. – T. 46, № 7. – C. 4123-4127.
148. Stoudek R., Humlicek J. Infrared spectroscopy of oxygen interstitials and precipitates in nitrogen-doped silicon // *Physica B-Condensed Matter*. – 2006. – T. 376. – C. 150-153.
149. Meduna M., Caha O., Bursik J. Studies of influence of high temperature preannealing on oxygen precipitation in CZ Si wafers // *Journal of Crystal Growth*. – 2012. – T. 348, № 1. – C. 53-59.
150. Nicolai J., Burle N., Pichaud B. Determination of silicon oxide precipitate stoichiometry using global and local techniques // *Journal of Crystal Growth*. – 2013. – T. 363. – C. 93-96.
151. Gryse O. D., Clauws P., Van Landuyt J., Lebedev O., Claeys C., Simoen E., Vanhellemont J. Oxide phase determination in silicon using infrared spectroscopy and transmission electron microscopy techniques // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – T. 91, № 4. – C. 2493-2498.
152. Vanhellemont J., De Gryse O., Clauws P. Critical precipitate size revisited and implications for oxygen precipitation in silicon // *Applied Physics Letters*. – 2005. – T. 86, № 22. – C. 221903.
153. Steinman E. A., Tereshchenko A. N., Vdovin V. I., Misiuk A. Dislocation related PL of multi-step annealed Cz-Si samples // *Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology Xi / Pichaud B. и др., 2005*. – C. 773-777.
154. Tempelhoff K., Spiegelberg F., Gleichmann R., Wruck D. Precipitation of oxygen in dislocation-free silicon // *Physica Status Solidi a-Applied Research*. – 1979. – T. 56, № 1. – C. 213-223.

155. Binetti S., Pizzini S., Leoni E., Somaschini R., Castaldini A., Cavallini A. Optical properties of oxygen precipitates and dislocations in silicon // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – T. 92, № 5. – C. 2437-2445.
156. Agarwal A., Christensen K., Venables D., Maher D. M., Rozgonyi G. A. Oxygen gettering and precipitation at MeV Si⁺ ion implantation induced damage in silicon // *Applied Physics Letters*. – 1996. – T. 69, № 25. – C. 3899-3901.
157. Schroter W., Kronewitz J., Gnauert U., Riedel F., Seibt M. Band-like and localized states at extended defects in silicon // *Physical Review B*. – 1995. – T. 52, № 19. – C. 13726-13729.
158. Kim H. S., Kim E. K., Min S. K. Effects of Electron Deep Traps on Generation Lifetime in Denuded Zone of N-Type Si Wafer // *Journal of Applied Physics*. – 1991. – T. 69, № 10. – C. 6979-6981.
159. Johnson N. M., Biegelsen D. K., Moyer M. D., Chang S. T., Poindexter E. H., Caplan P. J. Characteristic electronic defects at the Si-SiO₂ interface // *Applied Physics Letters*. – 1983. – T. 43, № 6. – C. 563-565.
160. Murakami Y., Satoh Y., Furuya H., Shingyouji T. Effects of oxygen-related defects on the leakage current of silicon p/n junctions // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – T. 84, № 6. – C. 3175-3186.
161. Whitfield J., Varker C. J., Chan S. S., Wilson S. R., Carpenter R. W., Krause S. J., Weber E. R. Characterization Of Electron Traps Resulting From Oxygen Precipitation In Cz Silicon // *Proc. SPIE*. – 1986. – T. 623. – C. 83-90.
162. Castaldini A., Cavalcoli D., Cavallini A., Pizzini S. Defect states in Czochalski p-type silicon: the role of oxygen and dislocations // *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*. – 2005. – T. 202, № 5. – C. 889-895.
163. Cavalcoli D., Cavallini A. Electronic states related to dislocations in silicon // *Physica Status Solidi C - Current Topics in Solid State Physics*, Vol 4, No 8 / Stutzmann M. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007. – C. 2871.
164. 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.
165. Seifert W., Kittler M., Vanhellemont J. EBIC study of recombination activity of oxygen precipitation related defects in Si // *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*. – 1996. – T. 42, № 1-3. – C. 260-264.
166. Pizzini S., Leoni E., Binetti S., Acciarri M., Le Donne A., Pichaud B. Luminescence of dislocations and oxide precipitates in Si // *Solid State Phenomena*. – 2004. – T. 95-96. – C. 273-282.

167. Batalov R. I., Bayazitov R. M., Andreev B. A., Kryzhkov D. I., Terukov E. I., Kudoyarova V. K. Photoluminescence at 1.5 μm from single-crystal silicon layers subjected to mechanical treatment // *Semiconductors*. – 2003. – T. 37, № 12. – C. 1380-1382.
168. Steinman E. A. Influence of oxygen on the dislocation related luminescence centers in silicon // *Physica Status Solidi C - Conferences and Critical Reviews*, Vol 2, No 6. – 2005. – T. 2, № 6. – C. 1837-1841.
169. Steinman E. A., Tereshchenko A. N., Reznik V. Y., Falster R. J. Radiative properties of dislocations generated around oxygen precipitates in Si // *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*. – 2007. – T. 204, № 7. – C. 2238-2247.
170. Bothe K., Falster R. J., Murphy J. D. Room temperature sub-bandgap photoluminescence from silicon containing oxide precipitates // *Applied Physics Letters*. – 2012. – T. 101, № 3.
171. Tajima M., Iwata Y., Okayama F., Toyota H., Onodera H., Sekiguchi T. Deep-level photoluminescence due to dislocations and oxygen precipitates in multicrystalline Si // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – T. 111, № 11.
172. Watanabe M., Tooi A. Formation of SiO_2 films by oxygen-ion bombardment // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1966. – T. 5, № 8. – C. 737-&.
173. Lam H. W., Pinizzotto R. F., Yuan H. T., Bellavance D. W. Characteristics of MOSFETs fabricated in silicon-on-insulator material formed by high-dose oxygen ion-implantation // *Electronics Letters*. – 1981. – T. 17, № 10. – C. 356-358.
174. Izumi K., Omura Y., Sakai T. SIMOX technology and its application to CMOS LSIs // *Journal of Electronic Materials*. – 1983. – T. 12, № 5. – C. 845-861.
175. Linhard J., Scharff M., Schiott H. E. Range concepts and heavy ion ranges (notes on atomic collisions, II) // *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* – 1963. – T. 36, № 10. – C. 1-32.
176. Lindhard J., Scharff M. Energy dissipation by ions in keV region // *Physical Review*. – 1961. – T. 124, № 1. – C. 128.
177. Ziegler J. F., Ziegler M. D., Biersack J. P. SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010) // *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2010. – T. 268, № 11-12. – C. 1818-1823.
178. Kinchin G. H., Pease R. S. The displacement of atoms in solids by radiation // *Reports on Progress in Physics*. – 1955. – T. 18. – C. 1-51.
179. Servidori M., Zaumseil P., Winter U., Cembali F., Mazzone A. M. Defect distribution in ion-implanted silicon - comparison between Monte-Carlo simulation and triple crystal X-ray measurements // *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 1987. – T. 22, № 4. – C. 497-498.

180. Brown R. A., Kononchuk O., Rozgonyi G. A., Koveshnikov S., Knights A. P., Simpson P. J., Gonzalez F. Impurity gettering to secondary defects created by MeV ion implantation in silicon // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – Т. 84, № 5. – С. 2459-2465.
181. Coffa S., Privitera V., Priolo F., Libertino S., Mannino G. Depth profiles of vacancy- and interstitial-type defects in MeV implanted Si // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – Т. 81, № 4. – С. 1639-1644.
182. Danilov I., Boudinov H., de Souza J. P., Drozdov Y. N. Spatial separation of vacancy and interstitial defects formed in Si by oxygen-ion irradiation at elevated temperature // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Т. 97, № 7.
183. Leveque P., Nielsen H. K., Pellegrino P., Hallen A., Svensson B. G., Kuznetsov A. Y., Wong-Leung J., Jagadish C., Privitera V. Vacancy and interstitial depth profiles in ion-implanted silicon // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Т. 93, № 2. – С. 871-877.
184. Jaraiz M., Gilmer G. H., Poate J. M., delaRubia T. D. Atomistic calculations of ion implantation in Si: Point defect and transient enhanced diffusion phenomena // *Applied Physics Letters*. – 1996. – Т. 68, № 3. – С. 409-411.
185. Cristiano F., Colombeau B., Bonafos C., Altibelli A., Ben Assayag G., Claverie A. Thermal evolution of extrinsic defects in ion implanted silicon: Current understanding and modelling // *Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology*. – 2002. – Т. 82-84. – С. 201-206.
186. Coffa S., Libertino S., Spinella C. Transition from small interstitial clusters to extended {311} defects in ion-implanted Si // *Applied Physics Letters*. – 2000. – Т. 76, № 3. – С. 321-323.
187. Соболев Н. А. Инженерия дефектов в имплантационной технологии кремниевых светоизлучающих структур с дислокационной люминесценцией // *ФТП*. – 2010. – Т. 44, № 1. – С. 3-25.
188. Sobolev N. A. Defect engineering in implantation technology of silicon light-emitting structures with dislocation-related luminescence // *Semiconductors*. – 2010. – Т. 44, № 1. – С. 1-23.
189. Danilov D., Vyvenko O., Loshachenko A., Ber B., Kasantsev D., Sobolev N. Luminescent and electrical properties of oxygen-implanted silicon // *Phys. Status Solidi C*. – 2017. – Т. 14, № 7. – С. 1700114.
190. Kelton K. F., Falster R., Gambaro D., Olmo M., Cornara M., Wei P. F. Oxygen precipitation in silicon: Experimental studies and theoretical investigations within the classical theory of nucleation // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Т. 85, № 12. – С. 8097-8111.
191. Falster R., Cornara M., Gambaro D., Olmo M., Pagani M. Effect of high temperature pre-anneal on oxygen precipitates nucleation kinetics in Si // *Solid State Phenomena*. – 1997. – Т. 57-8. – С. 123-128.

192. The electrical characterization of semiconductors: majority carriers and electron states. / Orton J. W., Blood, P. – San Diego: Academic Press Inc., 1992.
193. Lang D. V. Deep-Level Transient Spectroscopy - New Method to Characterize Traps in Semiconductors // Journal of Applied Physics. – 1974. – Т. 45, № 7. – С. 3023-3032.
194. Введение в теорию полупроводников. / А.И. А. – Москва, 1978.
195. Физика полупроводников. / В.Л. Бонч-Бруевич С. Г. К., 1990.
196. Transmission Electron Microscopy. / Williams D. B., Carter C. B.: Springer, 2009.
197. Ashby M. F., Brown L. M. Diffraction contrast from spherically symmetrical coherency strains // Philosophical Magazine. – 1963. – Т. 8, № 91. – С. 1083-&.
198. Rivaud L., Anagnostopoulos C. N., Erikson G. R. A Transmission electron-microscopy (TEM) study of oxygen precipitation induced by internal gettering in low and high oxygen wafers // Journal of the Electrochemical Society. – 1988. – Т. 135, № 2. – С. 437-442.
199. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. / Goldstein J., Newbury D. E., Joy D. C., Lyman C. E., Echlin P., Lifshin E., Sawey L., Michel J. R. – 3 изд.: Springer US, 2003.
200. Leamy H. J. Charge collection scanning electron-microscopy // Journal of Applied Physics. – 1982. – Т. 53, № 6. – С. R51-R80.
201. Kanaya K., Okayama S. Penetration and Energy-Loss Theory of Electrons in Solid Targets // Journal of Physics D-Applied Physics. – 1972. – Т. 5, № 1. – С. 43-&.
202. Vdovin V. I., Sobolev N. A., Emel'yanov E. M., Gusev O. B., Shek E. I., Yugova T. G. Structural defects and photoluminescence in dislocation-rich erbium-doped silicon // Defects in Semiconductors - Icds-19, Pts 1-3 / Davies G., Nazare M. H., 1997. – С. 1521-1526.
203. Sobolev N. A., Alexandrov O. V., Bresler M. S., Gusev O. B., Shek E. I., Makovijchuk M. I. // Mater. Sci. Forum. – 1995. № 597. – С. 196-201.
204. Lu F., Jiang J. Y., Sun H. H., Gong D. W., Zhang X. G., Wang X. Quantum confinement of holes in Si_{1-x}Gex/Si quantum-wells studied by admittance spectroscopy // Physical Review B. – 1995. – Т. 51, № 7. – С. 4213-4217.
205. Zhu J. H., Gong D. W., Zhang B., Lu F., Sheng C., Sun H. H., Wang X. Admittance spectroscopy studies of boron delta-doped Si quantum-wells // Physical Review B. – 1995. – Т. 52, № 12. – С. 8959-8963.
206. 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. – Т. 204, № 7. – С. 2229-2237.
207. 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. – Т. 84, № 9. – С. 4749-4756.

208. 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. – Т. 88, № 5. – С. 2309-2317.
209. Benton J. L., Libertino S., Kringhoj P., Eaglesham D. J., Poate J. M., Coffa S. Evolution from point to extended defects in ion implanted silicon // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – Т. 82, № 1. – С. 120-125.
210. Nyamhere C., Cristiano F., Olivie F., Essa Z., Bedel-Pereira E., Bolze D., Yamamoto Y. Electrical characterisation and predictive simulation of defects induced by keV Si⁺ implantation in n-type Si // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Т. 113, № 18.
211. Физика полупроводниковых приборов. / Зи С. – Москва: Мир, 1984.
212. Kim J., Kirchhoff F., Wilkins J. W., Khan F. S. Stability of Si-interstitial defects: From point to extended defects // *Physical Review Letters*. – 2000. – Т. 84, № 3. – С. 503-506.
213. McHedlidze T., Suesawa M. Properties and formation mechanism of tetrainterstitial agglomerates in hydrogen-doped silicon // *Physical Review B*. – 2004. – Т. 70, № 20.
214. McHedlidze T., Binetti S., Le Donne A., Pizzini S., Suezawa M. Electric-dipole spin-resonance signals related to extended interstitial agglomerates in silicon // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Т. 98, № 4.
215. Gilman J. J. Influence of dislocation dipoles on physical properties // *Discussions of the Faraday Society*. – 1964.10.1039/df9643800123 № 38. – С. 123-&.
216. Kroupa F. Dislocation dipoles and dislocation loops // *Journal De Physique*. – 1966. – Т. 27, № 7-8S. – С. 154-+.
217. 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. – Т. 214, № 7. – С. 1700317.
218. Cui C., Ma X. Y., Yang D. R. Enhanced oxygen precipitation in neutron-irradiated nitrogen-doped Czochralski silicon crystal // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Т. 104, № 12.
219. Kissinger G., Kot D., Dabrowski J., Akhmetov V., Sattler A., von Ammon W. Analysis of the Nucleation Kinetics of Oxide Precipitates in Czochralski Silicon // *ECS Transactions*. – 2008. – Т. 16, № 6. – С. 97-108.
220. Kissinger G., Dabrowski J., Kot D., Akhmetov V., Sattler A., von Ammon W. Modeling the Early Stages of Oxygen Agglomeration // *ECS Transactions*. – 2010. – Т. 27, № 1. – С. 1021-1026.

221. Kissinger G., Kot D., Häckl W. Getter Effects in Low Oxygen and High Oxygen Czochralski Silicon Wafers // *ECS Transactions*. – 2010. – T. 33, № 11. – C. 113-120.
222. McHedlidze T., Binetti S., Le Donne A., Suezawa M., Pizzini S. Rod-like defects in CZ-Si investigated by spin resonance and photoluminescence spectroscopies // *Physica Status Solidi C - Conferences and Critical Reviews*, Vol 2, No 6 / Stutzmann M., 2005. – C. 1807-1811.
223. Goss J. P., Briddon P. R., Eberlein T. A. G., Jones R., Pinho N., Blumenau A. T., Oberg S. Electrical and optical properties of rod-like defects in silicon // *Applied Physics Letters*. – 2004. – T. 85, № 20. – C. 4633-4635.
224. Falster R., Pagani M., Gambaro D., Cornara M., Olmo M., Ferrero G., Pichler P., Jacob M. Vacancy-assisted oxygen precipitation phenomena in Si // *Solid State Phenomena*. – 1997. – T. 57-8. – C. 129-136.
225. Danilov D. V., Vyvenko O. F., Sobolev N. A., Vdovin V. I., Loshachenko A. S., Shek E. I., Aruev P. N., Zabrodskiy V. V. Electrical Characterization and Defect-related Luminescence in Oxygen Implanted Silicon // *Solid State Phenomena*. – 2015. – T. 242. – C. 368-373.
226. Vierrether O., Terbush J., Wisner C. Nano-Particle TEM Sample Preparation Primer // *Microscopy & Microanalysis 2016* doi:10.1017/S1431927616010412 – Columbus, Ohio: Microscopy Society of America, 2016. –.
227. Rozgonyi G. A., Glasko J. M., Beaman K. L., Koveshnikov S. V. Gettering issues using MeV ion implantation // *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*. – 2000. – T. 72, № 2-3. – C. 87-92.
228. Beaman K. L., Glasko J. M., Koveshnikov S. V., Rozgonyi G. A. Gettering at vacancy and interstitial-rich regions in MeV ion implanted silicon // *Solid State Phenomena*. – 1999. – T. 70. – C. 247-252.
229. Tamura M., Ando T., Ohyu K. MeV-ion-induced damage in Si and its annealing // *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 1991. – T. 59. – C. 572-583.
230. Schmalz K., Yassievich I. N., Collart E. J., Gravesteijn D. J. Deep-level transient spectroscopy study of narrow SiGe quantum wells with high Ge content // *Physical Review B*. – 1996. – T. 54, № 23. – C. 16799-16812.
231. Schmalz K., Yassievich I. N., Rucker H., Grimmeiss H. G., Frankenfeld H., Mehr W., Osten H. J., Schley P., Zeindl H. P. Characterization of Si/Si_{1-x}Ge_x/Si quantum-wells by space-charge spectroscopy // *Physical Review B*. – 1994. – T. 50, № 19. – C. 14287-14301.
232. Rimmer J., Hawkins I., Hamilton B., Peaker A. R. Methods of Modelling the C-V Profiles of Arbitrary Homopolar Heterostructures // *MRS Proceedings*. – 1989. – T. 145, № 475.

233. Kennedy D. P., Obrien R. R. on measurement of impurity atom distributions by differential capacitance technique // *Ibm Journal of Research and Development*. – 1969. – Т. 13, № 2. – С. 212-&.
234. Kroemer H., Chien W. Y. On the theory of Debye averaging in the C-V profiling of semiconductors // *Solid-State Electronics*. – 1981. – Т. 24, № 7. – С. 655-660.
235. Nishida M. Depletion approximation analysis of the differential capacitance-voltage characteristics of an MOS structure with nonuniformly doped semiconductors // *Ieee Transactions on Electron Devices*. – 1979. – Т. 26, № 7. – С. 1081-1085.
236. Stevens-Kalceff M. A., Phillips M. R., Moon A. R. Electron irradiation-induced changes in the surface topography of silicon dioxide // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – Т. 80, № 8. – С. 4308-4314.
237. Klinger M. I., Lushchik C. B., Mashovets T. V., Kholodar G. A., Sheinkman M. K., Elango M. A. The defect creation in solids by a decay of electronic excitations // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. – 1985. – Т. 147, № 3. – С. 523-558.
238. Дефекты в кремнии и на его поверхности. / Вавилов В. С., Киселев, В.Ф., Мукашев Б.Н., 1990.
239. Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. / Винецкий В. Л., Холодарь Г. А. – Киев: Наукова думка, 1969.
240. Радиационная физика полупроводников. / Винецкий В. Л., Холодарь Г. А. – Киев: Наукова думка, 1979.
241. Lang D. V., Kimerling L. C. Observation of recombination-enhanced defect reactions in semiconductors // *Physical Review Letters*. – 1974. – Т. 33, № 8. – С. 489-492.
242. Lang D. V. Recombination-enhanced reactions in semiconductors // *Annual Review of Materials Science*. – 1982. – Т. 12. – С. 377-400.
243. Troxell J. R., Chatterjee A. P., Watkins G. D., Kimerling L. C. Recombination-enhanced migration of interstitial aluminum in silicon // *Physical Review B*. – 1979. – Т. 19, № 10. – С. 5336-5348.
244. Weeks J. D., Tully J. C., Kimerling L. C. Theory of recombination-enhanced defect reactions in semiconductors // *Physical Review B*. – 1975. – Т. 12, № 8. – С. 3286-3292.
245. Stevens-Kalceff M. A. Electron-irradiation-induced radiolytic oxygen generation and microsegregation in silicon dioxide polymorphs // *Physical Review Letters*. – 2000. – Т. 84, № 14. – С. 3137-3140.
246. Salh R., von Czarnowski A., Fitting H. J. Cathodoluminescence of non-stoichiometric silica: The role of oxygen // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2007. – Т. 353, № 5-7. – С. 546-549.

247. Соболев Н. А., Штельмах К. Ф., А.Е. К., Шек Е. И. Температурные зависимости интенсивностей фотолуминесценции центров в кремнии, имплантированном ионами эрбия и кислорода // ФТП. – 2015. – Т. 49, № 12. – С. 1700-1703.
248. Kenyon A. J., Steinman E. A., Pitt C. W., Hole D. E., Vdovin V. I. The origin of the 0.78 eV luminescence band in dislocated silicon // Journal of Physics-Condensed Matter. – 2003. – Т. 15, № 39. – С. S2843-S2850.
249. Pizzini S., Acciarri M., Leoni E., Le Donne A. About the D1 and D2 dislocation luminescence and its correlation with oxygen segregation // Physica Status Solidi B-Basic Research. – 2000. – Т. 222, № 1. – С. 141-150.
250. Binetti S., Le Donne A., Sassella A. Photoluminescence and infrared spectroscopy for the study of defects in silicon for photovoltaic applications // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2014. – Т. 130. – С. 696-703.
251. Bracht H. Diffusion mechanisms and intrinsic: Point-defect properties in silicon // Mrs Bulletin. – 2000. – Т. 25, № 6. – С. 22-27.
252. Senkader S., Jurkschat K., Gambaro D., Falster R. J., Wilshaw P. R. On the locking of dislocations by oxygen in silicon // Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties. – 2001. – Т. 81, № 3. – С. 759-775.