

**Отзыв официального оппонента на диссертационную работу**  
**Данилова Дениса Васильевича**  
**«Электрофизические и рекомбинационные свойства дефектов в кремнии,**  
**имплантированном ионами кислорода»,**  
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук  
по специальности 01.03.11 — «физика полупроводников»

**Актуальность темы диссертационной работы**

Современная микроэлектроника и солнечная энергетика основаны на кристаллическом кремнии и невозможны без использования различных приемов «инженерии дефектов», что стимулирует активное изучение различных дефектов в кристаллах кремния.

Кислород является одной из очень важных примесей в кремнии. При промышленном выращивании кристаллов кремния методом Чохральского, он естественным образом входит в состав этих кристаллов в концентрации порядка  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  за счет взаимодействия жидкого кремния с кварцевыми тиглями. Присутствие в кристаллах кремния такого количества кислорода чрезвычайно важно для технологий микроэлектроники. Кислородные преципитаты (КП), специально формируемые в объеме кремниевых пластин, являются геттерами, собирающими вредные примеси из рабочих приповерхностных слоев пластин. Кроме того, пиннинг дислокаций атомами кислорода позволяет существенно снизить риск пластической деформации кремниевых пластин при высокотемпературных технологических операциях.

До недавнего времени, электронные свойства кислородных преципитатов, используемых в качестве геттеров, были не критичны для микроэлектроники, поскольку они находились в глубине пластин и не влияли на функционирование электронных приборов находящихся в приповерхностных слоях, где кислородные преципитаты отсутствуют. Ситуация изменилась с развитием солнечной энергетике. Поскольку в солнечных элементах активно используется весь объем пластины, электронные свойства различных кислородсодержащих дефектов и кислородных преципитатов стали важны, что сделало актуальным их активное исследование.

В настоящее время, исследование электронных свойств кислородсодержащих дефектов стало актуальным и для микроэлектроники. Это вызвано применением для микроэлектроники пластин типа «кремний на изоляторе». Одним из относительно дешевых методов их изготовления является ионная имплантация кислорода в пластины кремния с последующим многоступенчатым отжигом при высокой температуре. В результате, удастся получить тонкий слой кристаллического кремния на поверхности пластины, отделенный от ее объема тонким слоем оксида кремния. Однако, при этом могут образоваться различные электрически активные дефекты в рабочем приповерхностном слое кремния, что является серьезной проблемой при применении этой технологии. Их исследованию и посвящена настоящая диссертация. Таким образом, актуальность темы диссертации Данилова Д.В., посвященной изучению некоторых особенностей электрически активных дефектов, формируемых в результате термообработок кремния, имплантированного кислородом, не вызывает сомнений.

## **Достоверность результатов**

Достоверность полученных результатов подтверждается внутренней непротиворечивостью представленных экспериментальных данных, полученных с использованием современных методик, схожестью данных, полученных на образцах, приготовленных при близких режимах термообработок, а также, непротиворечивостью известным литературным данным. Основные результаты диссертации прошли апробацию на ряде авторитетных российских и международных конференциях, а также опубликованы в солидных реферируемых научных журналах, входящих в международные базы данных.

## **Анализ содержания диссертационной работы**

Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений, благодарностей и списка литературы. Эти главы включают литературный обзор, описание методов исследования, экспериментальные результаты и их обсуждения. Диссертация содержит 136 страниц с 43 рисунками, 2 таблицами и списком литературы из 252 наименования.

Во Введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна, значимость работы, описан личный вклад автора, представлены защищаемые положения и информация об апробации работы.

В первой главе дан краткий обзор известных сведений о некоторых свойствах дефектов в решётке кремния, имеющих прямое отношение к тематике данной диссертации. В первой части обзора упомянуты некоторые литературные данные об электронных уровнях, привносимых дислокациями в запрещённую зону кремни, а также о дислокационной люминесценции. Вторая часть обзора посвящена кислородсодержащим комплексам в кремнии. Особое внимание уделено кислородным преципитатам. Описан также процесс ионной имплантации кислорода в кремний, рассмотрено распределение имплантированных ионов и радиационных дефектов, по глубине, а также влияние пост-имплантационного отжига на формируемую дефектную структуру.

Во второй главе кратко описаны применяемые экспериментальные методы. Основное внимание автор уделил анализу C-V характеристик – извлечению информации о распределении и концентрации дефектов из зависимостей высокочастотной емкости диода Шоттки от приложенного напряжения. Рассмотрены также основные принципы DLTS и I-DLTS - нестационарной емкостной и токовой спектроскопии глубоких уровней в обедненном слое под контактом Шоттки. Приведены формулы для случаев однородного распределения дефектов внутри обедненного слоя, однородного их распределения в заданных пределах по глубине от Шоттки-контакта, а также, в случае локализации глубоких уровней на заданной глубине. Приведено также краткое описание метода просвечивающей электронной микроскопии, методика сканирующей электронной микроскопии с измерением тока, наведённого электронным пучком (EBIC), а также методы электролюминесценции и катодолюминесценции.

В третьей, четвертой и пятой главах приведены полученные автором экспериментальные результаты и их обсуждение.

Третья глава посвящена влиянию температуры одностадийного изохронного отжига имплантированных кислородом образцов на типы и свойства дефектов в них. Показано, что при температурах отжига от 800 °С до 1000 °С в имплантированном слое возникают кислородные преципитаты и дислокационные петли размерами от единиц до сотен нанометров. Средний размер кислородных преципитатов растет от 5 до 30 нм при увеличении температуры отжига. Анализ C-V характеристик, измеренных при комнатной температуре, показывает что на глубине от 0.2 до 0.8 нм имеется слой содержащий высокую концентрацию мелких донорных состояний, опустошение которых приводит к слою положительного заряда в обедненной области. Концентрация этого заряда варьируется, в зависимости от температуры отжига, от  $10^{17}$  до  $7 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , уменьшаясь с ростом температуры отжига примерно обратно пропорционально среднему радиусу кислородных преципитатов. На основании этих результатов делается вывод о локализации обнаруженного положительного заряда в оболочках кислородных преципитатов. Были обнаружены также некоторые дефекты с глубокими уровнями.

В четвертой главе, более подробно, чем в главе 3, обсуждаются свойства дефектов, формируемой при отжиге при 700 °С. Совместный анализ I-V и C-V характеристик, измеренных, на этот раз, при разных температурах, позволяет автору сделать вывод о возникновении в области объемного заряда энергетического барьера для электронов.

Приводятся результаты исследования глубоких электронных акцепторных состояний методами DLTS и I-DLTS, а также путем измерения на разных частотах температурных зависимостей емкости. Совместный анализ всех полученных результатов показывает наличие на определенной глубине слоя акцепторных состояний, с энергией порядка  $E_C - 0.28 \text{ эВ}$ , заполнение которых вероятно и приводит к возникновению барьера для электронов.

В пятой главе изучаются дефекты в имплантированных образцах, подвергнутых стандартной последовательности термообработок, направленной на гомогенное зарождение и рост крупных кислородных преципитатов. Сначала обсуждается распределение и типы дефектов в исследуемых образцах по данным электронной микроскопии, профили распределение кислорода по глубине по данным SIMS и сравнение их с расчетным профилем. Затем обсуждаются данные по распределению положительного заряда в обедненной области исследуемых диодов, полученные из их C-V характеристик, измеренных при разных температурах. Далее приведены экспериментальные результаты по облучению образцов электронным пучком, на основании которых делается вывод о разной внутренней структуре преципитатов в сформированных образцах. Глава заканчивается обсуждением особенности люминисценции дефектов в области имплантации. По окончании главы приводятся основные выводы.

В Заключение обсуждаются общие особенности формирования кислородосодержащих дефектов при термообработках кремния, имплантированного кислородом, и сформулированы основные результаты и выводы диссертации.

### **Научная новизна представленных данных**

В работе получено достаточно много новых интересных данных о строении и свойствах дефектов, возникающих при термообработках монокристаллов кремния

имплантированных кислородом в области подвергнутой имплантации. В частности, я бы хотел выделить следующие:

1. Анализ экспериментальных C-V характеристик имплантированных образцов показывает, что после одностадийных отжига при температурах от 800 до 1000°C на тех глубинах, где имеются кислородные преципитаты, имеется очень высокая концентрация мелких донорных состояний, ионизация которых приводит к появлению слоя положительного заряда в обедненном слое под Шоттки-контактом, при приложении к нему отрицательного смещения. Установлено, что интегральная величина заряда уменьшается с увеличением радиуса преципитатов обратно пропорционально радиусу. Это позволило предположить, что наблюдаемый положительный заряд локализован в оболочках кислородных преципитатов.

2. Обнаружено, что отжиг имплантированных образцов n-типа при 700°C приводит к образованию неких наноразмерных дефектных комплексов в области имплантации. При этом наблюдается нетривиальное поведение C-V характеристик и DLTS спектров, анализ которых приводит к выводу о наличии на дальней от поверхности границе области имплантации слоя акцепторных дефектов с энергетическим уровнем порядка  $E_C - 0.28$  эВ. Захват на них электронов создает отрицательно заряженный Кулоновский барьер для свободных электронов.

3. Показано, что многостадийная термообработка (650°C-6час+800°C-4час+1000°C-6час), направленная на генерацию больших кислородных преципитатов, приводит к появлению в имплантированных кислородом образцах кислородных преципитатов размером около 50 нм в слое на дальней от поверхности области имплантации. Этот слой свободен от сопутствующих дислокаций. Зато ближе к поверхности имеется слой, содержащий различные дислокации и некоторые другие дефекты, но не содержащий больших кислородных преципитатов.

4. Экспериментально обнаружены существенные различия электронных свойствах дефектов в образцах подвергнутых и не подвергнутых короткому гомогенизирующему отжигу 15мин при 1000°C перед основным многостадийным отжигом. В частности, обнаружено, что облучение образцов электронным пучком 30кэВ в течение 10 часов при токе  $2.25 \cdot \text{мкА/см}^2$  не приводит к заметным изменениям свойств образцов подвергнутых гомогенизирующему отжигу, но приводит к существенным изменениям свойств образцов ему не подвергнутых. Этот факт весьма интересен и пока не имеет однозначного объяснения.

### **Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы**

Научная значимость диссертационной работы Данилова Д.В. состоит в получении новых и весьма интересных данных об электронных и структурных свойствах дефектов, возникающих при различных термообработках имплантированных кислородом монокристаллов кремния. Проведенный анализ полученных в диссертации экспериментальных результатов позволил предложить модель заряда кислородных преципитатов, а также качественно объяснить некоторые нетривиальные экспериментально обнаруженные зависимости, в частности особенности связанные с захватом и эмиссией электронов в слое акцепторных состояний внутри области пространственного заряда Шоттки-диода.

Практическая значимость работы состоит в возможности учета установленных особенностей при подборе технологических режимов термообработок имплантированных кислородом пластин в микроэлектронной промышленности. Учет полученных знаний об электрической активности кислородных преципитатов и сопутствующих дефектов будет также полезным при развитии технологий производства кремниевых солнечных элементов.

Разумеется, к диссертационной работе можно высказать и **ряд замечаний**, в частности:

1) При DLTS исследованиях богатую информацию о свойствах дефектов могут содержать зависимости амплитуд DLTS пиков от длительности заполняющих импульсов  $t_p$  и временем между ними  $t_e$ . Поскольку автор определял энергии активации электронов с различных дефектов, он с очевидностью измерял DLTS спектры при разных  $t_e$ . Однако, в работе приводятся лишь спектры, измеренные при  $t_p = 1$  мс и  $t_e = 50$  мс, а зависимости амплитуд пиков от  $t_p$  и  $t_e$  не обсуждается. Между тем, было бы любопытно взглянуть на DLTS спектры при разных от  $t_p$  и  $t_e$ . Возможно, это дало бы дополнительную интересную информацию о свойствах исследуемых дефектов...

2) При анализе C-V характеристик в условиях наличия слоев акцепторных состояний и слоев положительного заряда автор использует некоторые приближенные аналитические выражения и качественные рассуждения. Это дало ему возможность сделать правильные выводы качественного характера. В старые времена этого было бы вполне достаточно. Однако, сейчас каждый на столе имеет компьютер, достаточно мощный чтобы выполнить симуляцию экспериментальных C-V данных в зависимости от распределения дефектов путем совместного решения уравнения Пуассона и кинетических уравнений для захвата и термо-активации электронов и дырок с уровней дефектов. Это, во-первых, позволило бы сделать выводы более убедительными, а, во-вторых, получить гораздо больше количественной информации из анализа данных. Жаль, что автор этого не сделал...

3) Анализ спектров DLTS хорошо разработан для случая однородной концентрации мелких доноров (или акцепторов) в слое пространственного заряда и концентрации дефектов с глубокими уровнями существенно меньшей, чем концентрация мелких доноров (или акцепторов). Однако, во многих из исследованных в диссертации образцов, эти условия не выполнены. Возникает вопрос о степени достоверности анализа представленных DLTS данных в таких случаях. Опять-таки, симуляция DLTS спектров на компьютере помогла бы сделать анализ экспериментальных данных более убедительным и помогла бы извлечь из них больше информации.

4) В ряде случаев текст написан слишком лаконично и не содержит информации, которую хотелось бы знать для лучшего осмысления приводимых в диссертации данных. Например, не указана кристаллографическая плоскость образцов, которая подвергалась имплантации. Не указаны индексы векторов дифракции при получении темнопольных ТЕМ изображений. Не указаны режимы сканирования при измерениях емкости от температуры (вверх или вниз по температуре, без заполняющих импульсов или с ними, есть ли гистерезис?). Электрон микроскопические изображения на Рис. 3.1 для разных образцов получены в разных режимах, поэтому их трудно визуально сравнивать.

Вышеперечисленные замечания носят, скорее, характер пожеланий и не снижают общую положительную оценку диссертационной работы, которая содержит достаточно большой набор оригинальных результатов, представляющих научный интерес. Несомненным достоинством диссертанта является применение широкого набора разнообразных методов исследования, большой объём полученных данных и их подробный анализ, позволивший предложить теоретические модели, вполне адекватно описывающие экспериментальные результаты. Результаты диссертации докладывались на 8 российских и международных конференциях, а также опубликованы в 6 научных статьях в хорошо известных журналах, входящих в международные базы данных. Научная значимость работы, новизна и достоверность полученных результатов, а также личный вклад автора не вызывают сомнений. Материал диссертации изложен четко и понятно. Автореферат правильно и достаточно полно отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа Данилова Д.В. «Электрофизические и рекомбинационные свойства дефектов в кремнии, имплантированном кислородом» соответствуют всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.03.11 «Физика полупроводников» согласно Положению о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, а её автор заслуживает присуждения ему искомой ученой степени по специальности 01.03.11 – «Физика полупроводников».

Официальный оппонент:

Академик РАН, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории «Квантовых кристаллов» ФГБУН Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипяна Российской академии наук

Кведер Виталий Владимирович

«Подпись В.В. Кведера удостоверяю»

Ученый секретарь ФГБУН Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипяна Российской академии наук

Терещенко Алексей Николаевич

Адрес официального оппонента:

142432, Московская обл., г.Черноголовка, ул. Академика Осипяна, д.2.  
тел. +7 (496) 522-10-67, e-mail: kveder@issp.ac.ru